



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES
CARBOXILADOS DERIVADOS DE CARBAZOL Y
EVALUACIÓN PRELIMINAR EN LA FORMACIÓN DE UN
POLÍMERO DE COORDINACIÓN POROSO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

José Alfredo López Olvera

CIUDAD DE MÉXICO

2016





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Martha Menes Arzate
VOCAL: Q. Juan Gómez Dueñas
SECRETARIO: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina
1er. SUPLENTE: M. en C. Margarita Romero Ávila
2° SUPLENTE: Dr. Marcos Flores Álamo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 1-6 del edificio A del Instituto de Química de la UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

SUSTENTANTE:

José Alfredo López Olvera

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina, por darme la oportunidad de colaborar en su equipo de investigación y por su gran apoyo durante este proyecto.

Al M. en C. Andrés Aguilar Granda y al Q. José Abraham Colín Molina por su gran apoyo técnico y enseñanza durante mi estancia en el laboratorio.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM “*Síntesis de sólidos cristalinos con fluorescencia modulada por rotación intramolecular. Caracterización de su dinámica en el estado sólido y estudio de su polimorfismo cristalino*”. **IA200615**. Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca de finalización de estudio y beca de titulación recibida.

A los técnicos académicos del Instituto de Química: M. en C. Elizabeth Huerta Salazar (RMN), Q. María de los Ángeles Peña González (RMN), Dra. Carmen García González (EM) y Q. María del Rocío Patiño Maya (IR) M. en C. Simón Hernández Ortega (Rayos X de monocristal)

Contenido

Introducción	1
Antecedentes	3
Materiales porosos.....	3
Polímeros de coordinación porosos (PCPs).....	6
Química reticular en PCPs	8
Tipos de estructuras y ligantes orgánicos utilizados en los polímeros de coordinación porosos	10
Propiedades y aplicaciones de los PCPs	14
Carbazol.....	16
Objetivos	19
Objetivo general.....	19
Objetivos particulares	19
Estrategia de trabajo	21
Resultados y discusión.	29
Primera parte: Obtención y caracterización espectroscópica en disolución de la familia de ligantes y sus intermediarios.....	29
Obtención del 3,6-diyodo-9H-carbazol (1).....	30
Obtención del tert-butil 3,6-diyodo-9H-carbazol-9-carboxilato (2).....	33
Obtención del ácido 9-(tert-butoxicarbonil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (3)	35
Obtención del 3,6-dibromo-9H-carbazol (4).....	38
Obtención de los compuestos 5, 7, 9 y 11	40
Obtención de los compuestos 6, 8, 10 y 12	42
Conjunto de reacciones para la obtención del ligante ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (15).....	45
Obtención de 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (13)	45
Obtención 3,6-dibromo-9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (14).....	47
Obtención del ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (15).....	48
Conjunto de reacciones para la obtención del ligante ácido 9-(4-iodofenil)-9H-carbazol-3,6-tricarboxílico (18).	49
Obtención del 9-(4-iodofenil)-9H-carbazol (16)	49
Obtención del 3,6-dibromo-9-(4-iodofenil)-9H-carbazol (17).....	50
Obtención del ácido 9-(4-carboxyfenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico(18).....	51

Segunda parte: Evaluación en la formación de un PCP empleando el ligante ácido 9-(ter-butoxicarbonil)-9 <i>H</i> -carbazol-3, 6-dicarboxílico (3).	52
Definición de las condiciones para la síntesis solvotérmicas.....	53
Tercera parte: Caracterización del PCP construido con el ligante 3.	56
Conclusiones	62
Parte experimental.....	64
Referencias.....	152

Lista de figuras

Figura 1. Escala de comparación de tamaños de poro.....	4
Figura 2. Creación de los polímeros de coordinación porosos.....	7
Figura 3. Representación esquemática de la formación un PCP y del proceso de reconocimiento molecular.....	8
Figura 4. Ejemplos de las UCS más comunes para PCPs con ligantes de tipo carboxilato. Oxígeno, Ión metálico, Carbono.....	11
Figura 5. Estructuras tridimensionales de algunos PCPs representativos (MOF—5,MOF-177, HKUST-1, MIL-101, MIL-53, ZIF-8, MOF-199, PCN-14).....	12
Figura 6. Ligantes carboxilados empleados para la síntesis de PCPs.....	13
Figura 7. Diferentes modos de coordinación en grupos carboxilatos enlazando a un centro metálico.....	10
Figura 8. Ejemplos de algunas propiedades de los PCPs.....	14
Figura 9. Automóvil que contiene dos dispositivos PCPs en su funcionamiento.....	15
Figura 10. Estructura del carbazol.....	16
Figura 11. Ligantes carboxilatos reportados tomando como base la molécula del carbazol.....	16
Figura 12. Ligantes carboxilados derivados del carbazol.....	21
Figura 13. Etapas de una síntesis solvotérmica.....	26
Figura 14. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 1 en DMSO d ₆	31
Figura 15. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 1 en DMSO d ₆	32
Figura 16. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 2 en CDCl ₃	34
Figura 17. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 2 en CDCl ₃	34
Figura 18. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 3 en DMSO d ₆	36
Figura 19. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 3 en DMSO d ₆	37
Figura 20. Comparativa de Espectros de RMN ¹³ C para los compuestos 6, 8, 10 y 12 en DMSO d ₆	44
Figura 21. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 18 en DMSO d ₆	52
Figura 22. Sólido verde producto de la síntesis del PCP.....	55
Figura 23. Vista de un cristal obtenido del PCP con el ligante 3.....	56
Figura 24. Estructura de rayos X del PCP generado.....	57
Figura 25. Empaquetamiento cristalino del PCP construido.....	57
Figura 26. Espectros de IR para el PCP generado con el ligante 3.....	58
Figura 27. Análisis termogravimétrico para el PCP obtenido con el ligante 3.....	59
Figura 28. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 1.....	81
Figura 29. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 1.....	82
Figura 30. Espectro IR-FT del compuesto 1.....	83
Figura 31. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 1.....	84
Figura 32. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 2.....	85
Figura 33. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 2.....	86
Figura 34. Espectro IR-FT del compuesto 2.....	87
Figura 35. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 2.....	88
Figura 36. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 3.....	89
Figura 37. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 3.....	90
Figura 38. Espectro IR-FT del compuesto 3.....	91
Figura 39. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 3.....	92
Figura 40. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 4.....	93
Figura 41. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 4.....	94
Figura 42. Espectro IR-FT del compuesto 4.....	95
Figura 43. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 4.....	96
Figura 44. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 5.....	97
Figura 45. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 5.....	98
Figura 46. Espectro IR-FT del compuesto 5.....	99
Figura 47. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 5.....	100
Figura 48. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 6.....	101
Figura 49. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 6.....	102

Figura 50. Espectro IR-FT del compuesto 6	103
Figura 51. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 6	104
Figura 52. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 7	105
Figura 53. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 7	106
Figura 54. Espectro IR-FT del compuesto 7	107
Figura 55. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 7	108
Figura 56. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 8	109
Figura 57. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 8	110
Figura 58. Espectro IR-FT del compuesto 8	111
Figura 59. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 8	112
Figura 60. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 9	113
Figura 61. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 9	114
Figura 62. Espectro IR-FT del compuesto 9	115
Figura 63. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 9	116
Figura 64. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 10	117
Figura 65. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 10	118
Figura 66. Espectro IR-FT del compuesto 10	119
Figura 67. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 10	120
Figura 68. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 11	121
Figura 69. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 11	122
Figura 70. Espectro IR-FT del compuesto 11	123
Figura 71. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 11	124
Figura 72. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 12	125
Figura 73. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 12	126
Figura 74. Espectro IR-FT del compuesto 12	127
Figura 75. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 12	128
Figura 76. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 13	129
Figura 77. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 13	130
Figura 78. Espectro IR-FT del compuesto 13	131
Figura 79. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 13	132
Figura 80. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 14	133
Figura 81. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 14	134
Figura 82. Espectro IR-FT del compuesto 14	135
Figura 83. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 14	136
Figura 84. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 15	137
Figura 85. Espectro masas baja resolución (DART) del compuesto 15	138
Figura 86. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 16	139
Figura 87. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 16	140
Figura 88. Espectro IR-FT del compuesto 16	141
Figura 89. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 16	142
Figura 90. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 17	143
Figura 91. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 17	144
Figura 92. Espectro IR-FT del compuesto 17	145
Figura 93. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 17	146
Figura 94. Espectro RMN- ¹ H del compuesto 18	147
Figura 95. Espectro RMN- ¹³ C del compuesto 18	148
Figura 96. Espectro IR-FT del compuesto 18	149
Figura 97. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 18	150

Lista de esquemas.

Esquema 1. Ruta de síntesis para la obtención del ligante 3.....	22
Esquema 2. Síntesis de los ligantes <i>N</i> -alquilados 6, 8, 10 y 12.....	23
Esquema 3. Ruta sintética para la obtención del derivado carboxilado 15.	24
Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del derivado carboxilado 18	25
Esquema 5. Construcción de un PCP empleando el ligante 3	26
Esquema 6. Síntesis del 3,6-diyodo-9 <i>H</i> -carbazol (1)	30
Esquema 7. Síntesis del 3,6-diyodo-9 <i>H</i> -carbazol-9-carboxilato (2)	33
Esquema 8. Síntesis del ácido 9-(<i>tert</i> -butoxicarbonil)-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarboxílico (3)	35
Esquema 9. Síntesis del 3,6-dibromo-9 <i>H</i> -carbazol (4)	38
Esquema 10. Mecanismo de reacción para la bromación del carbazol.	38
Esquema 11. Síntesis de los compuestos <i>N</i> -Alquilados 5, 7, 9 y 11	40
Esquema 12. Síntesis de los compuestos 6, 8, 10 y 12.....	42
Esquema 13. Síntesis del 9-(4-nitrofenil)-9 <i>H</i> -carbazol (13).....	45
Esquema 14. Síntesis del 3,6-dibromo-9-(4-nitrofenil)-9 <i>H</i> -carbazol 14	47
Esquema 15. Síntesis del ácido 9-(4-nitrofenil)-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarboxílico (15).....	48
Esquema 16. Síntesis del 9-(4-yodofenil)-9 <i>H</i> -carbazol (16)	49
Esquema 17. Síntesis del 3,6-dibromo-9-(4-yodofenil)-9 <i>H</i> -carbazol (17)	50
Esquema 18. Síntesis del ácido 9-(4-carboxyfenil)-9 <i>H</i> -carbazol-3,6-dicarboxílico(18).....	51
Esquema 19. Síntesis de un PCP con el ligante 3	55

Abreviaturas y acrónimos.

PCPs	Polímeros de coordinación porosos
UCS	Unidad de construcción secundaria
DCM	Diclorometano
EtOH	Etanol
THF	Tetrahidrofurano
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
ATR	Reflectancia Total Atenuada (por sus siglas en inglés)
AcOEt	Acetato de etilo
CCF	Cromatografía en capa fina
ACN	Acetonitrilo
mmol	Milimol
n-BuLi	n-butil litio
BTEA	Cloruro de trietilbencil amonio
TGA	Análisis termogravimétrico
IR-FT	Infrarrojo con transformada de Fourier
MOFs	Metal Organic Frameworks
cm ⁻¹	Longitud de onda
CC	Cromatografía en columna
ppm	Partes por millón
HCl	Ácido clorhídrico
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetros
CO ₂	Dióxido de carbono
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
EM	Espectrometría de masas
mL	Mililitros
°C	Grados Celsius

Introducción

Los polímeros de coordinación porosos (PCPs), se consideran una nueva clase de materiales cristalinos caracterizados por una alta porosidad (volumen libre de hasta 90%) y una enorme área superficial que se extiende más allá de 6000 cm²/gramos. Estos sólidos porosos están constituidos por un centro metálico y al menos un espaciador orgánico funcionalizado. Estas propiedades en conjunto con el extraordinario nivel de variabilidad en los componentes orgánicos e inorgánicos de sus estructuras, hacen de los PCPs un tema de gran interés para diversos grupos de investigación, gracias a sus potenciales aplicaciones en energía limpia, en el almacenamiento de gases tales como hidrógeno y metano, en dispositivos opto-electrónicos, sistemas luminiscentes y recientemente en biomedicina.

Desde la década de 90's en la cual se considera que surgen los primeros estudios en síntesis y caracterización de PCPs, esta área de la química ha experimentado un crecimiento exponencial, no solo por el gran número de trabajos de investigación publicados, sino también por el desarrollo de diversos dispositivos tecnológicos los cuales son un hecho al día de hoy.

Sin embargo, se sabe que esta rama de la química tiene diversos campos de oportunidad, donde grupos de investigación están integrando la ingeniería de materiales para conseguir materiales inteligentes. Se considera que los PCPs representan la belleza de las estructuras en la química y el poder de la combinación de la química orgánica e inorgánica.

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se muestra el diseño, síntesis y caracterización de una familia de ligantes carboxilados derivados del carbazol, los cuales no se encuentran disponibles comercialmente. También se llevó a cabo la evaluación de un ligante sintetizado en la construcción de un polímero de coordinación poroso.

Antecedentes

Antecedentes

Materiales porosos

Las zeolitas naturales¹ que son un ejemplo conocido de sólidos porosos están formadas principalmente por dos grupos de silicatos aluminosos hidratados de calcio, sodio o potasio ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Estos minerales porosos naturales fueron reportados por primera vez en 1756. Sin embargo, no fue hasta la década de 1940, que se logró obtener una serie de zeolitas sintéticas a través de métodos hidrotermales. La obtención de zeolitas sintéticas fue determinante en el estudio y desarrollo en los antecedentes de los materiales porosos inorgánicos clásicos.² Gracias a estos estudios, actualmente el diseño de nuevos los materiales porosos ha atraído el interés de diversos grupos de investigación, esto debido a sus potenciales aplicaciones³ en agricultura, química, ciencia de los materiales, etc. Las mayores aplicaciones de los compuestos porosos ha sido en la industria, por ejemplo en procesos como adsorción de gases, sistemas de intercambio iónico, catálisis o soportes catalíticos, tamices moleculares para la separación de compuestos y aerogeles entre otros.

Se conocen diversos sólidos porosos de origen inorgánico (zeolitas, carbón activado, sistemas metálicos porosos entre algunos otros). La mayoría de estos materiales poseen una composición química y propiedades físicas variadas pero todos ellos tienen en común estar formados a partir de una matriz sólida porosa,⁴ que tiene una serie de poros o huecos con diámetros previamente determinados, dando como resultado una red que permite la difusión de diversas moléculas huésped en su interior, lo que les imparte numerosas aplicaciones.

Para tener una idea más clara sobre estos compuestos es necesario definir su tipo y tamaño de poro. Por ejemplo, en el caso que los poros sean regulares entre sí, se toma la distancia entre dos paredes opuestas de la cavidad. Alternativamente cuando una estructura porosa está compuesta de diversos tipos de poros que no son uniformes entre sí, se habla de un promedio de diámetro de poro.

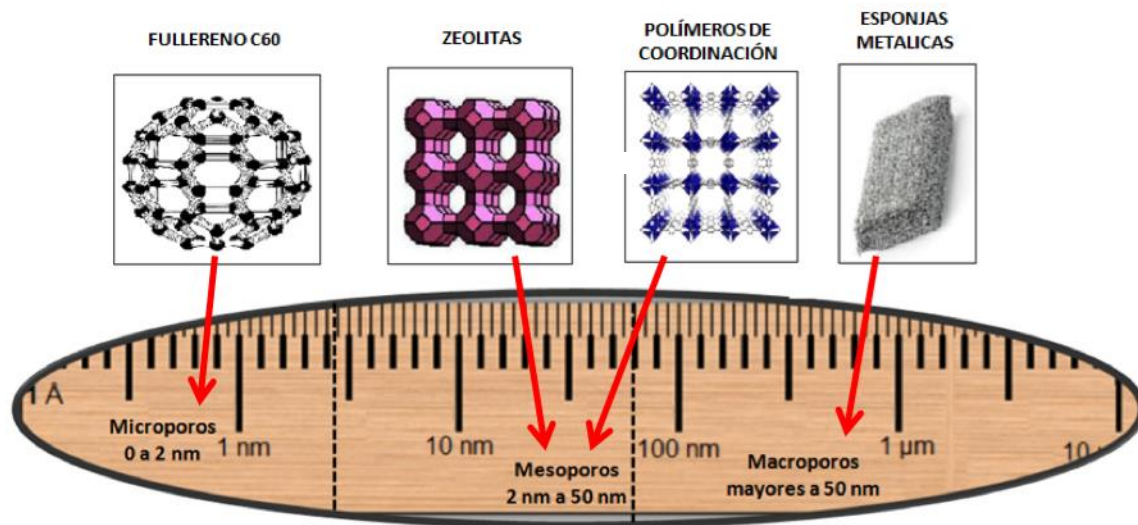


Figura 1. Escala de comparación de tamaños de poro⁵

Dependiendo de la distribución en el tamaño de poro se propuso una clasificación, ésta fue propuesta originalmente por Dubinin⁶ y posteriormente adoptada oficialmente por la IUPAC (International Unión of Pure and Applied Chemistry).⁷ Según esta clasificación se tienen tres grupos de materiales porosos como se muestra en la Figura 1 y se resumen sus características y ejemplos más representativos en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de tamaño de poro y ejemplos de materiales porosos.

Tamaño de poro	Características	Ejemplos
Microporos	Estos materiales tienen un diámetro de poro inferior a 2 nm. Una subclasificación en mas precisa distingue dos tipos de poros estrechos (hasta 0.7 nm) y anchos (0.7 a 2 nm).	Para esta clasificación se consideran las zeolitas como ejemplo más importante.
Mesoporos	Materiales que tienen un poro con anchura comprendida entre 2 y 50 nm.	Aerogeles y arcillas apiladas.
Macroporos	Materiales que tienen poros con diámetros superiores a 50 nm.,	Vidrios, espumas y sistemas metálicos.

Muchas de las propiedades físicas de estos materiales como son la densidad, la conductividad térmica y la resistencia mecánica dependen tanto de su porosidad como de la estructura del poro ya que ambos factores tienen una repercusión directa en la reactividad química y en las interacciones físicas de estos sólidos con moléculas huésped.⁸

Las desventajas que presentan estos materiales porosos inorganicos se centran principalmente en el control del tamaño, forma y rigidez de poro además de la dificultad para funcionalizar la superficie del poro,⁹ como es el caso de las zeolitas y el carbón activado. Estas limitaciones han llevado a la búsqueda de materiales porosos que mejoren las propiedades de los materiales anteriormente reportados pero con tamaño de poro modulable.

Polímeros de coordinación porosos (PCPs)

Los polímeros de coordinación porosos (PCPs) están definidos como especies extendidas en una, dos o tres dimensiones, compuestas por centros metálicos unidos a moléculas orgánicas mediante enlaces covalentes coordinados. Estas redes metal-orgánicas resultan ser altamente porosas y se pueden considerar dentro de los materiales micro y mesoporosos.

Desde finales de la década de 1980 y principios de 1990 Richard Robson realizó estudios sobre el diseño de ligantes orgánicos que permitieran formar una estructura extendida predeterminada.¹⁰ Pero fue hasta finales de la década de 1990 que se reportaron las primeras redes de coordinación por Kondo¹¹ y Li,¹² las cuales fueron conocidas posteriormente como MOFs (por sus siglas en inglés “Metal Organic Frameworks”). Estos materiales porosos sintéticos (PCPs o MOFs) fueron un punto de partida en la síntesis de nuevos polímeros de coordinación porosos capaces de igualar y mejorar las propiedades de las zeolitas y otros materiales porosos clásicos. Algunas de las características que presentan los PCPs son:

- Estructuras porosas flexibles y bien ordenadas que muestran comportamientos dinámicos en moléculas huésped.
- Son sistemas de fácil diseño gracias al uso de diferentes iones metálicos, ligantes, carácter funcionalizable de las superficies de los canales formados por los poros, lo que permite modular sus propiedades de reconocimiento y catálisis selectiva.
- Poseen alta cristalinidad y uniformidad en el tamaño de poro.
- Gracias a la presencia de iones metálicos pueden tener propiedades físicas como magnetismo, conductividad y características ópticas.

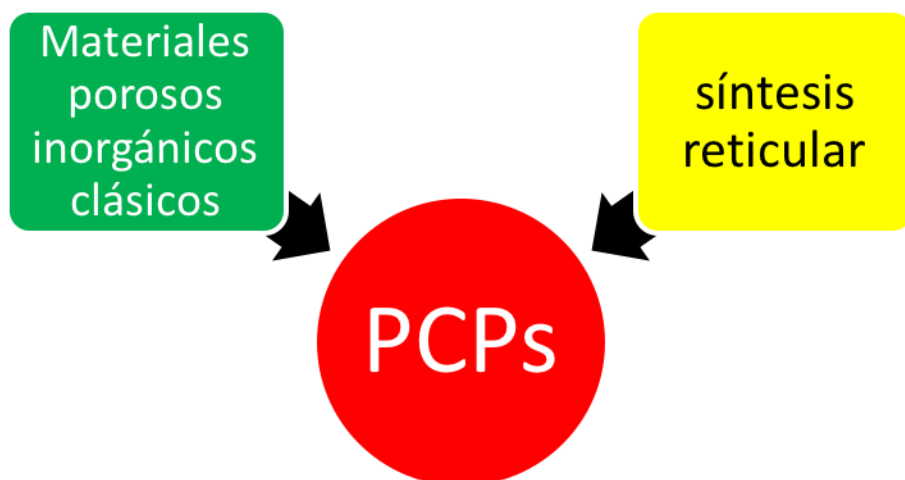


Figura 2. Creación de los polímeros de coordinación porosos.

Los PCPs o MOFs han atraído la atención en la industria y academia debido a su alta cristalinidad y gran diversidad estructural. Por este motivo estos materiales pueden ser aplicables en diversos campos como el almacenamiento,¹³ y separación selectiva de gases,¹⁴ catálisis heterogénea,¹⁵ reconocimiento quiral,¹⁶ aplicaciones biomédicas¹⁷ y nanomateriales.¹⁸

Los PCPs también poseen algunas desventajas en comparación con materiales inorgánicos clásicos, como son una menor estabilidad térmica, química y mecánica, en muchos casos relacionado a la estabilidad del enlace metal-ligante (M-L), además de que actualmente el escalamiento es difícil debido al alto costo en su síntesis y en menor grado al del disolvente seleccionado.

Química reticular en PCPs

Se ha reportado que el diseño de una red extendida en una, dos o tres dimensiones en los PCPs puede llevarse a cabo mediante unidades básicas de construcción bien definidas las cuales mantienen su integridad estructural a lo largo del proceso de síntesis. Para llevar a cabo esta construcción lógica, nos hemos apoyado de la química reticular, la cual se centra en la obtención de nuevos materiales porosos mediante la formación de enlaces entre unidades básicas de construcción como los (iones metálicos y ligantes carboxilados), mediante el autoensamblaje¹⁹ (Figura 3).

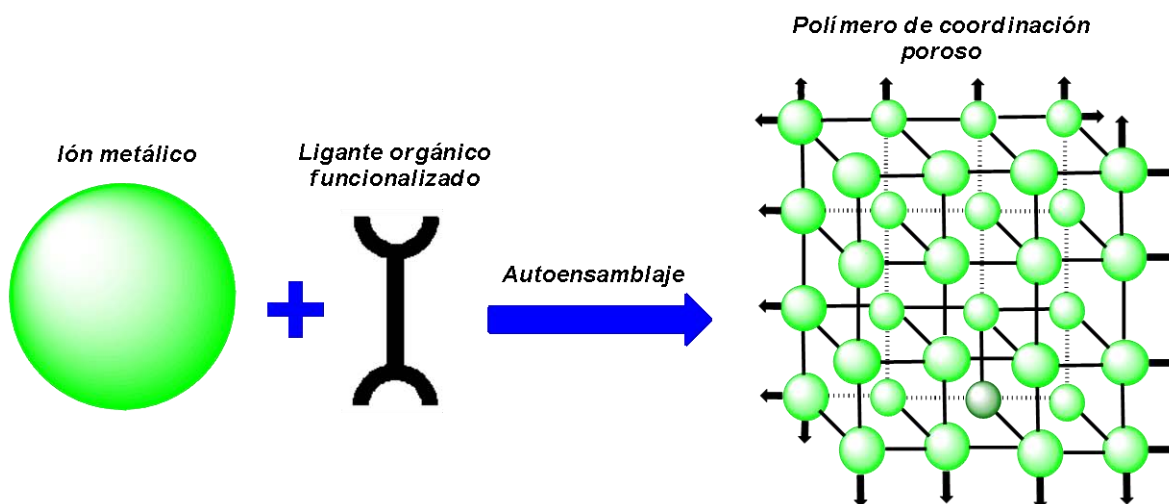


Figura 3. Representación esquemática de la formación un PCP y del proceso de reconocimiento molecular.

La química reticular debe distinguirse del reconocimiento molecular, es decir, en el primer caso los bloques de construcción están unidos por fuertes enlaces dentro del cristal, mientras que en el reconocimiento molecular las interacciones que se dan son débiles de tipo supramolecular. Normalmente en la construcción de polímeros de coordinación porosos las unidades básicas de construcción son iones metálicos de la primera o segunda serie de transición y moléculas orgánicas funcionalizadas consideradas como enlazantes o espaciadores en la red.

Empleando la química reticular en el diseño de los PCPs se han planteado ciertos pasos que conducen a la formación de estos sólidos, tales como:

- Seleccionar la estructura de red del compuesto poroso, esto implica tener por lo menos una idea en cuantas dimensiones se debe de propagar la red (1D → 3D).
- Seleccionar las unidades básicas de construcción que satisfagan la estructura de red elegida gracias a la geometría de coordinación del metal y el tipo de ligante.
- Definir las condiciones óptimas de síntesis, esto en función a la red planteada y a las unidades moleculares a emplearse.

Estos tres pasos facilitan la generación de los PCPs y también podemos llegar a modular las propiedades de los polímeros de coordinación porosos, por ejemplo variar el tamaño de poro sin alterar la estructura original de la red, cambiar ciertos grupos dentro de la red que podrían incrementar las interacciones del PCP con ciertas moléculas huésped.²⁰

Tipos de estructuras y ligantes orgánicos utilizados en los polímeros de coordinación porosos

Gracias a la posibilidad que ofrece la química reticular²¹ de poder diseñar las paredes y las cavidades de los PCPs, se puede generar una amplia variedad de estructuras porosas con determinadas características topológicas.²² Se estima que actualmente la base de Datos de Cambridge contiene más de 30,000 estructuras de PCPs.

En la década de 1990 el uso de ligantes carboxilados aumentó considerablemente, esto se debe a que los ácidos carboxílicos pueden ser desprotonados para equilibrar la carga eléctrica del ion metálico,²³ evitando el empleo de contraiones. Como resultado de esto se utilizaron ligantes a base de carboxilatos para poder asemejar las arquitecturas análogas en tamaño y forma de alguno ligantes N-donadores que se utilizaron en los primeros polímeros de coordinación sintetizados.

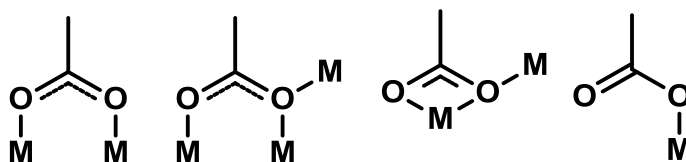


Figura 4. Diferentes modos de coordinación en grupos carboxilatos enlazando a un centro metálico.²⁴

Además la capacidad de los carboxilatos para formar más de un enlace de coordinación añade a su atractivo la posibilidad de tener diversas formas de coordinación (Figura 4), esto dio pie a la generación de clúster de carboxilato con metales multinucleares mejor conocidos como UCS.

Con fin de ayudar a la predicción de una estructura de PCP, se ha introducido el término de unidad de construcción secundaria (UCS), adoptado del análisis de la estructura de zeolitas y que define las entidades estructurales.²⁵ Las UCS son clusters metálicos generadas por el tipo de geometría de coordinación que adopte el ion metálico utilizado, sin embargo estas unidades no sólo consideran a los

centros metálicos sino también toman en cuenta los grupos funcionales de los ligantes empleados es decir estas unidades de construcción no consideran al ligante como puente completo, solamente a la parte funcionalizada (carboxilatos, aminas, etc.) estas UCS pueden tener diversas estructuras y grados de conectividad sirviendo como nodos en la red de coordinación. En la Figura 5 se dan algunos ejemplos de UCS.

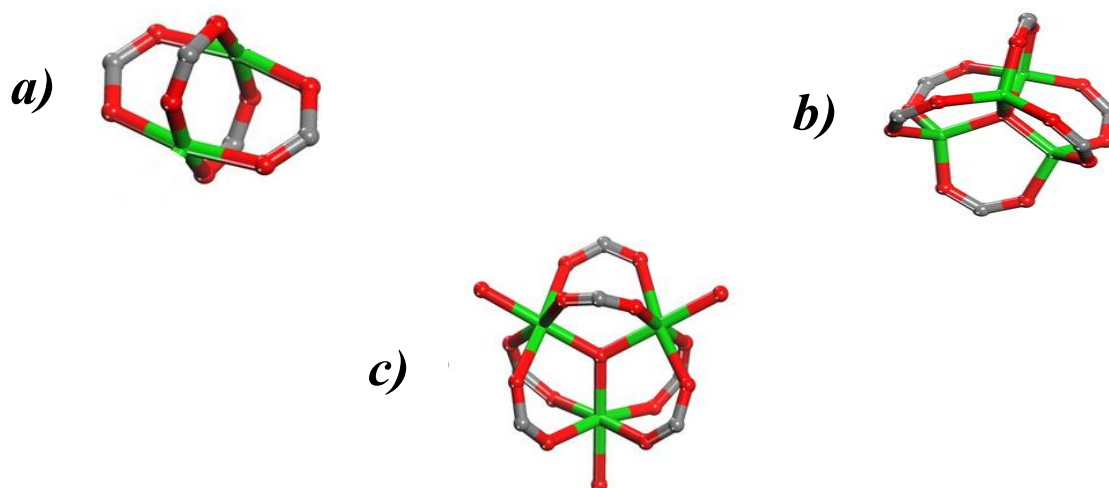


Figura 5. Ejemplos de las UCS más comunes para PCPs con ligantes de tipo carboxilato.
Oxígeno, Ión metálico, Carbono.

Cuando el metal adopta una geometría de coordinación cuadrada plana la UCS resultante adopta la forma de una paleta de remo (Figura 5a). En el caso de que el centro metálico adopte una geometría de coordinación octaédrica, la UCS generada tendrá una forma bipirámide de base cuadrada (Figura 5b), finalmente si el ión metálico adoptase un geometría de coordinación octaédrica, la UCS que se obtiene es un prisma trigonal (Figura 5c).

El control estructural en los PCPs está basado por las condiciones de síntesis y mediante la unión de estas UCS a través de las moléculas orgánicas utilizadas como ligantes, se pueden generar redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo de la geometría y el grado de conectividad de la UCS

y del ligando orgánico. En la Figura 6, se muestran algunos ejemplos de las estructuras de PCPs más representativas.

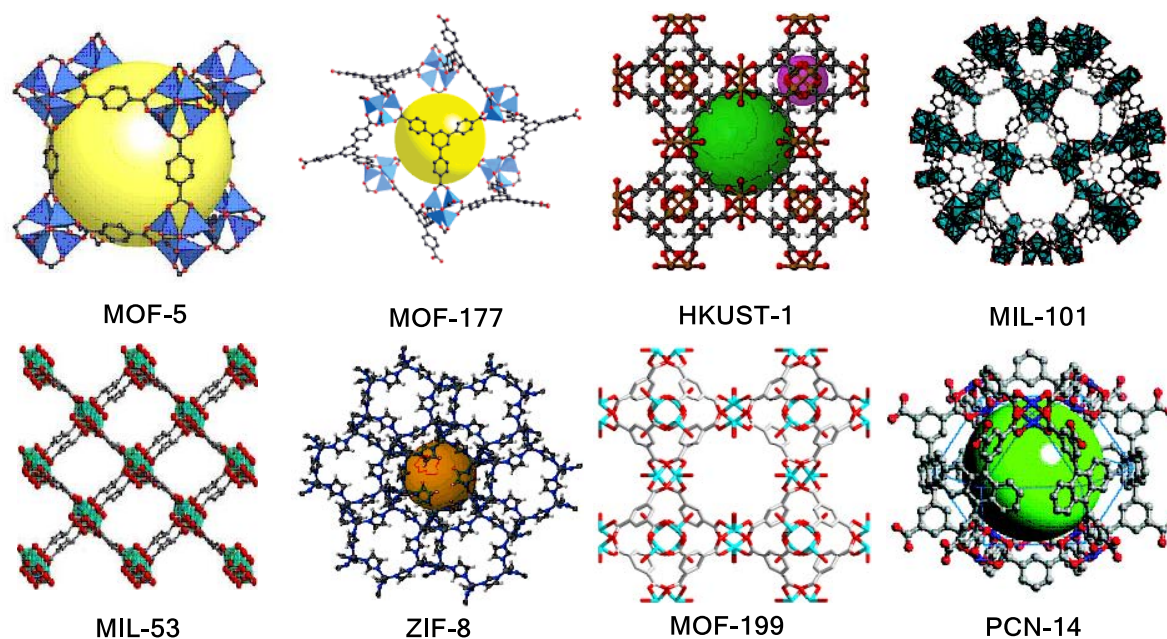


Figura 6. Estructuras tridimensionales de algunos PCPs representativos (MOF—5,²⁶MOF-177,²⁷ HKUST-1,²⁸ MIL-101,²⁹ MIL-53,³⁰ ZIF-8,³¹ MOF-199,³² PCN-14³³).

Cabe destacar que en principio las modificaciones del tamaño de los ligantes orgánicos no influyen en las características de las UCS, con lo que un mismo tipo de red puede generarse con ligantes equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud. En este sentido, Yaghi introdujo en 2002 el concepto de diseño reticular sobre una serie de ligantes carboxilados³⁴ (Figura 7), creando una serie llamada “isoreticular” (IRMOFs),³⁵ que tiene la ventaja de generar estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro y consecuentemente en la superficie específica, junto con sus propiedades de adsorción.

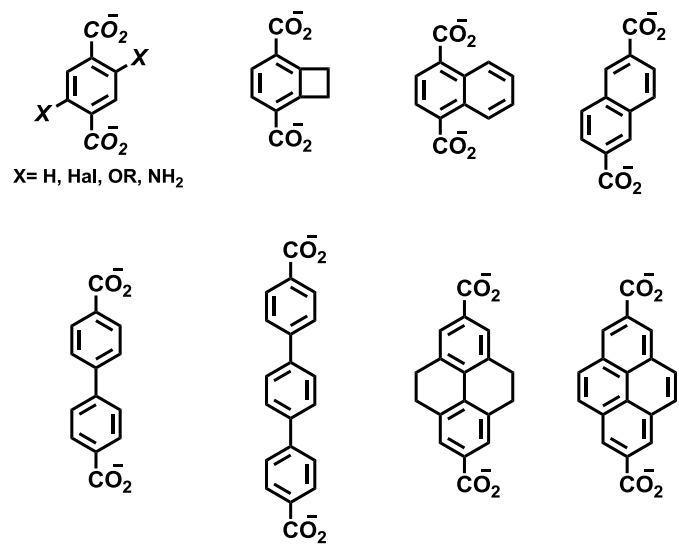


Figura 7. Ligantes carboxilados empleados para la síntesis de PCPs.³⁶

Propiedades y aplicaciones de los PCPs

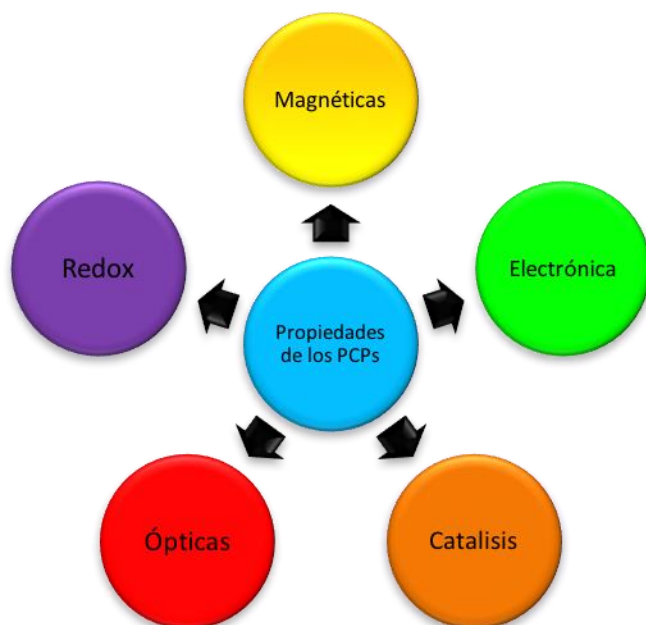


Figura 8. Ejemplos de algunas propiedades de los PCPs

El hecho de poder combinar una alta variedad de iones metálicos y de ligantes orgánicos funcionalizables hace que los PCPs generados sean capaces de incorporar una gran variedad de propiedades (Figura 8),³⁷ electrónicas, magnéticas, redox, ópticas-luminiscentes, catalíticas y algunas más. Estas propiedades intrínsecas influyen directamente en la capacidad de construir PCPs para aplicaciones específicas como imanes, conductores, tamices moleculares selectivos, sensores, catalizadores.

Gracias a la capacidad de diseño racional de los polímeros de coordinación porosos, se puede crear una gran diversidad de estructuras para aplicaciones específicas. Una de las aplicaciones con mayor interés, es el uso de PCPs como intermediario de energías limpias. En este sentido los PCPs pueden participar en procesos de almacenamiento de gases.³⁸

Los PCPs tienen actualmente el record en cuanto a superficie específica que se puede alcanzar por un compuesto cristalino poroso ($6000 \text{ cm}^2/\text{gramos}$). Estos

valores los ponen en la mira de diversos grupos de investigación en los usos de almacenamiento de gases con fines energéticos, como H_2 o CH_4 .

El poder realizar almacenamiento de gases dentro de las estructuras porosas de los PCPs no sólo es una idea que se encuentra desarrollándose en laboratorios de la academia, actualmente se tiene registro de ejemplos de PCPs incorporados a sistemas que se comercializan. Un ejemplo de esto es un automóvil de la marca Mercedes-Benz cuyo eslogan es *“El ambientalmente responsable F-125 es capaz de manejar cualquier situación de tráfico con cero emisiones”* (Figura 9), el cual funciona con H_2 como fuente de combustible que es almacenado utilizando un PCP comercializado como MOF-5.



Figura 9. Automóvil que contiene dos dispositivos PCPs en su funcionamiento

Carbazol

Actualmente diversos grupos de investigación han realizan estudios usando la molécula del carbazol (Figura 10), debido a su amplia versatilidad en diversas áreas principalmente en luminiscencia.³⁹

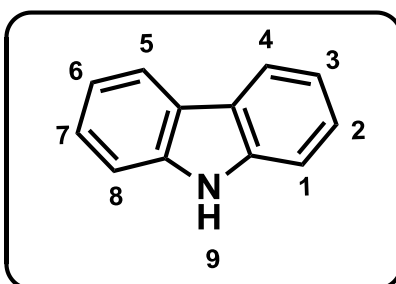


Figura 10. Estructura del carbazol.

El carbazol es un triciclo aromático tipo imidazol el cual posee propiedades únicas como su alta estabilidad térmica, mecánica y baja solubilidad en agua, además la naturaleza de su estructura permite su funcionalización para generar nuevas estructuras con nuevas propiedades.

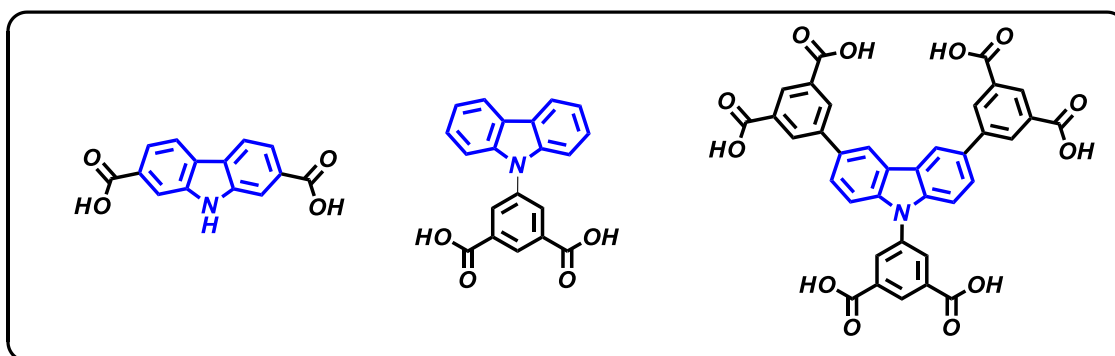


Figura 11. Ligantes carboxilados reportados tomando como base la molécula del **carbazol**.

Se tienen reportes de diversas moléculas carboxiladas tomando el carbazol como molécula base (Figura 11) las cuales han sido empleadas como ligantes para la construcción de polímeros de coordinación porosos, mostrando buena estabilidad térmica y mecánica asociada al carbazol, por lo que en el presente trabajo se consideró al carbazol como molécula base, la cual nos permitirá realizar

modificaciones en las posiciones 3 y 6, para obtener ligantes carboxilados los cuales guarden una geometría angular de 90° . Adicionalmente se realizarán diversas sustituciones en el grupo amino para poder generar una familia de ligantes carboxilados que modifiquen su solubilidad, estabilidad y capacidad de formación de nuevos PCPs.

Objetivos

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas, una familia de ligantes carboxilados derivados de carbazol y la evaluación de los compuestos seleccionados en la construcción de un polímero poroso de coordinación (PCP).

Objetivos particulares

- Sintetizar intermediarios orgánicos para la obtención de ligantes carboxilados derivados de carbazol.
- Caracterizar los intermediarios y los productos finales carboxilados a través de técnicas en disolución tales como espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , espectroscopía de Infrarrojo y espectrometría de Masas.
- Explorar las condiciones de síntesis solvotérmica en la formación de un PCP.
- Evaluar los ligantes seleccionados en la formación de un polímero de coordinación poroso (PCP) empleando condiciones de síntesis solvotermiales.
- Caracterizar el polímero de coordinación poroso (PCP) obtenido de la síntesis solvotérmica mediante técnicas espectroscópicas estructurales en el estado sólido tales como Rayos X de monocristal.

Estrategia de trabajo

Estrategia de trabajo

El plan de trabajo propuesto consiste en la obtención de siete ligantes carboxilados derivados del carbazol (Figura 12), empleando la secuencia de reacciones que se describen en las siguientes páginas.

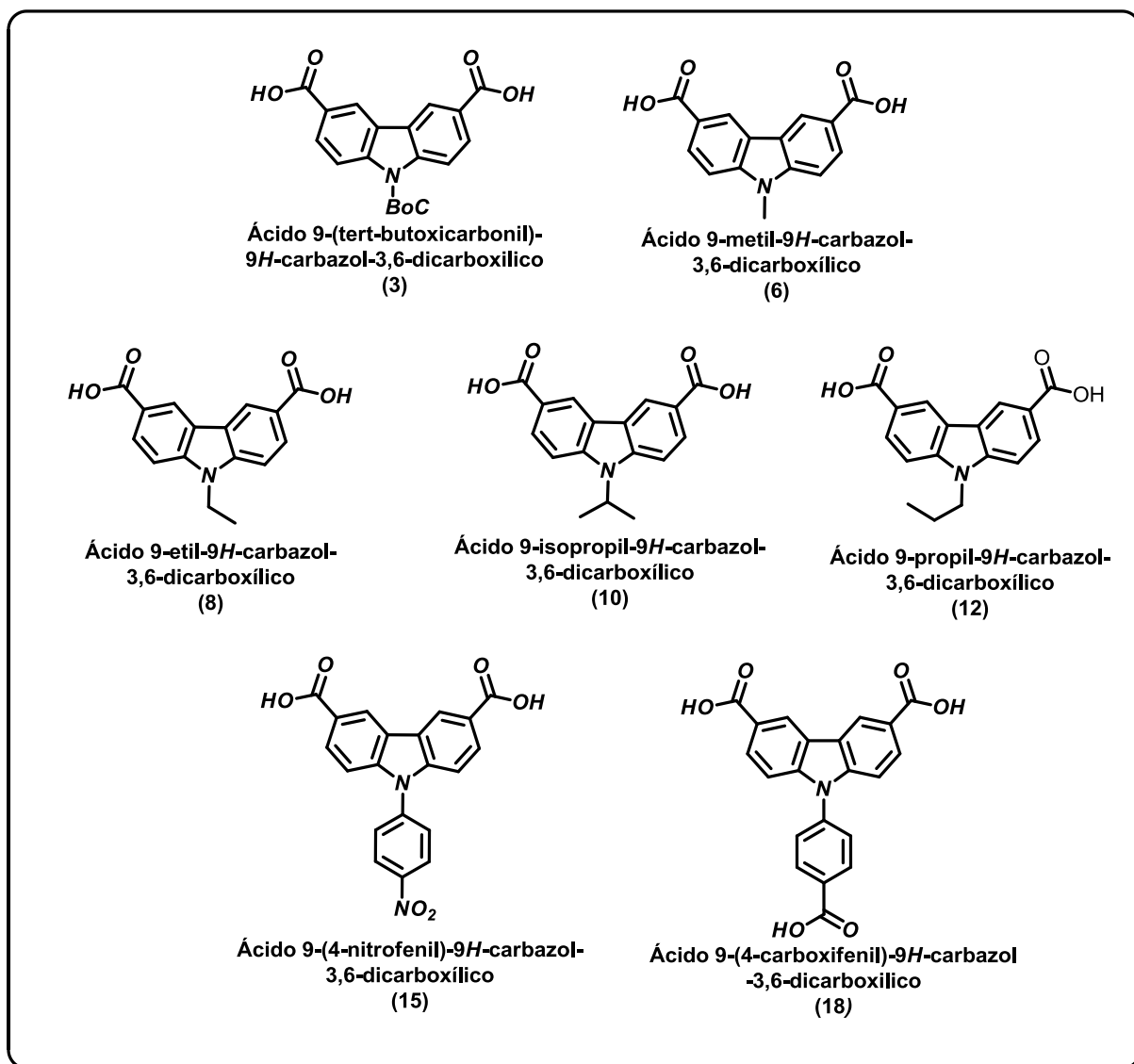
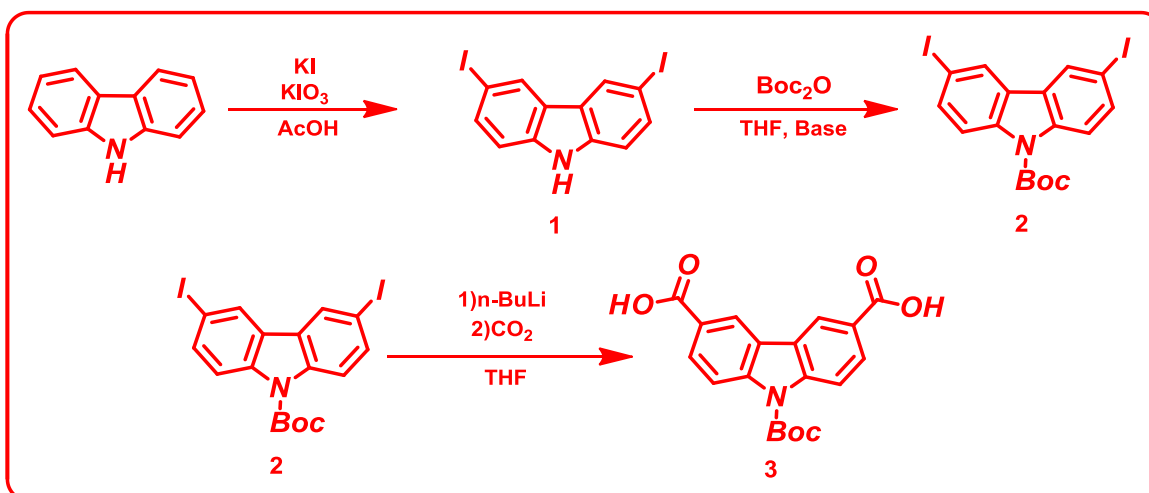


Figura 12. Ligantes carboxilados derivados del carbazol

La ruta sintética que se propuso para la obtención del ligante **3** esta descrita en el Esquema 1.

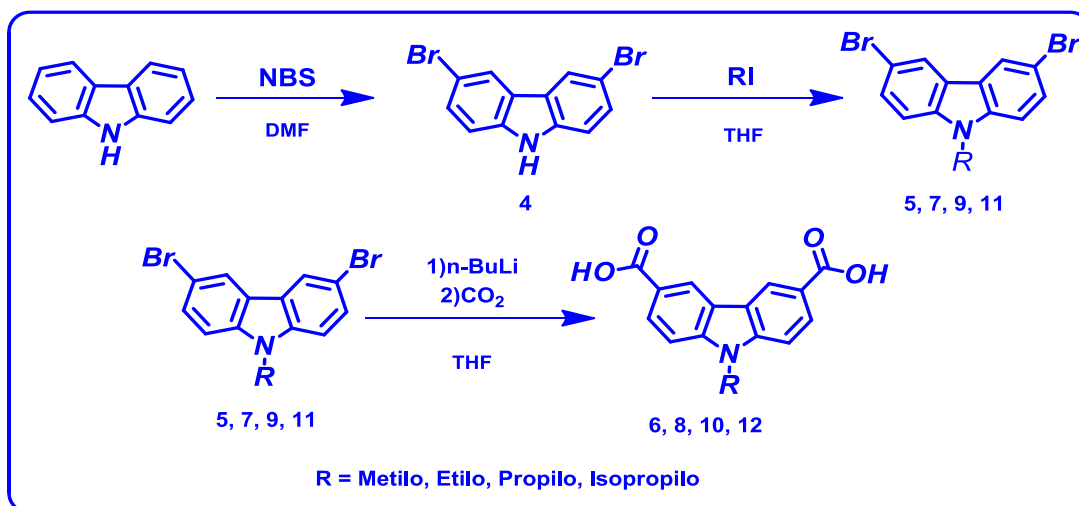
Esquema 1. Ruta de síntesis para la obtención del ligante 3.



El primer paso de reacción consistirá en la obtención del intermediario **1**, donde se llevara a cabo una yodación oxidativa sobre las posiciones 3 y 6 del carbazol. Una vez obtenido **1**, se propuso una protección sobre el grupo amino del carbazol, donde se empleara como grupo protector el diterbutilcarbonato, conocido comercialmente como Boc_2O . La importancia de proteger el grupo amino resalta en el siguiente paso de síntesis, ya que al emplear una base fuerte el hidrógeno del grupo amino puede interferir en la reacción de carboxilación. Posteriormente, la formación del compuesto **3**, se lleva a cabo mediante una reacción de metalación donde se utilizará como base organometalica n-butillitio ($n\text{-BuLi}$) para finalmente carboxilar las posiciones 3 y 6, obteniendo de esta manera el ligante carboxilado **3**.

Para la obtención de los ligantes **6**, **8**, **10** y **12**, se propondrá la ruta de síntesis representada en el Esquema 2.

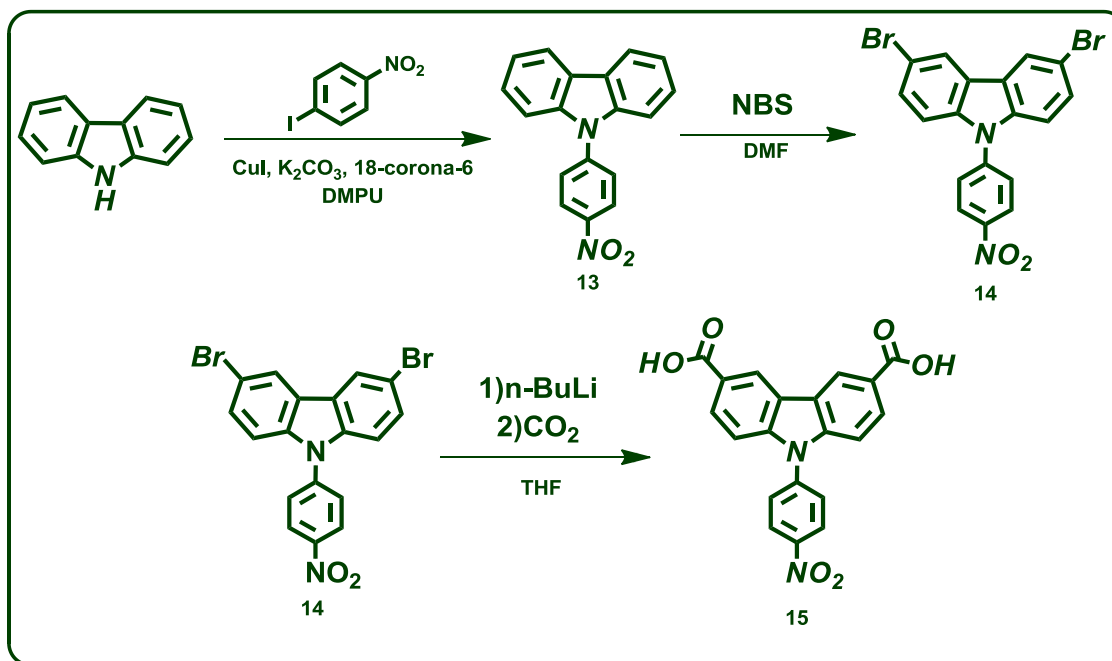
Esquema 2. Síntesis de los ligantes *N*-alquilados 6, 8, 10 y 12.



Es destacable mencionar que la ruta sintética mostrada en el esquema anterior se planteó para la obtención de los ligantes **6**, **8**, **10** y **12** donde **R** puede ser metilo, etilo, n-propilo e isopropilo, respectivamente. El primer paso de síntesis consistirá en una bromación sobre las posiciones 3 y 6 del carbazol empleando NBS como fuente de halógeno. Posteriormente se pondrá una alquilación sobre el grupo amino del carbazol utilizando yodometano, yodoetano, yodopropano y yodoisopropano, respectivamente (**5**, **7**, **9** y **11**). Esta etapa de la reacción, ocurrirá mediante una sustitución nucleofílica biomolecular (**S_N2**) entre el grupo amino del carbazol y los yodoalcanos propuestos. El paso final de la ruta de síntesis será la formación del carboxilato en cada uno de los sustratos alquilados, en donde se obtendrán los ligantes **6**, **8**, **10** y **12**, respectivamente.

Por otro lado para la obtención del compuesto **15** llevará a cabo la ruta de síntesis que se muestra en el Esquema 3.

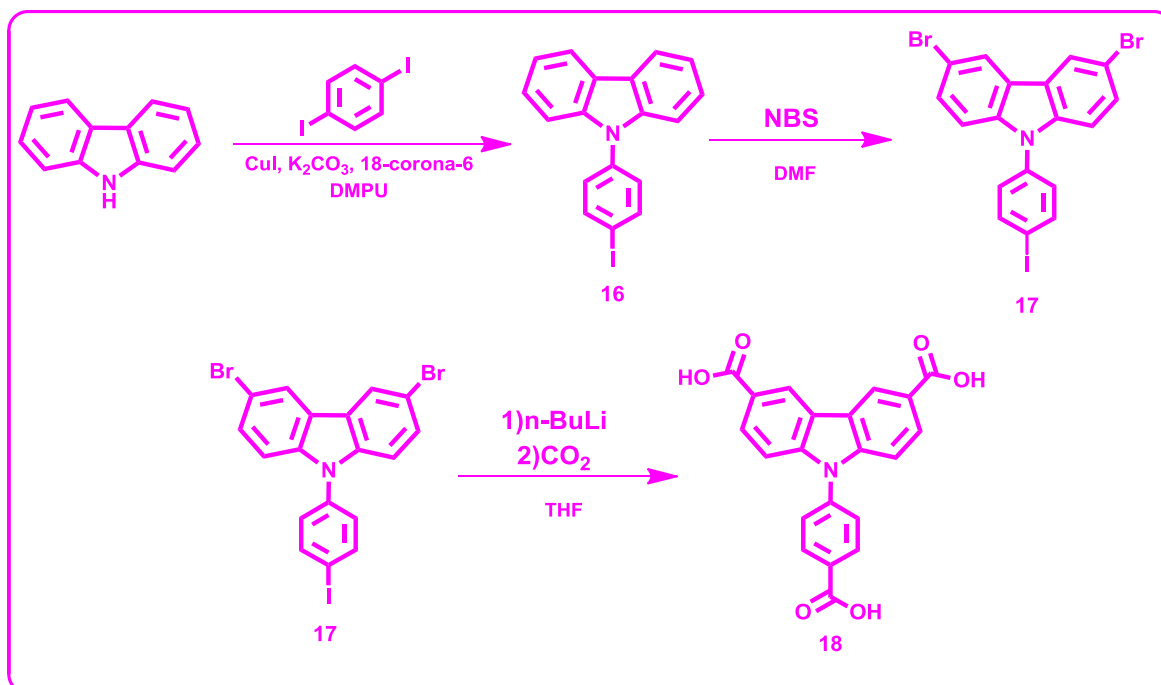
Esquema 3. Ruta sintética para la obtención del derivado carboxilado **15**.



La ruta sintética (Esquema 3), iniciará con una reacción de condensación tipo Ullman utilizando CuI como catalizador. El siguiente paso de reacción consiste en una dibromación sobre el sustrato **13** empleando NBS como fuente de bromo. Para la obtención de **15**, se utilizará como sustrato el compuesto **14**, mediante una reacción de carboxilación y donde se empleará n-BuLi y CO₂.

Para la obtención del compuesto **18** se estableció la ruta sintética mostrada en el Esquema 4.

Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del derivado carboxilado **18**



Las reacciones que se propondrán para la obtención del ligante **18** son similares a la ruta de síntesis que se encuentra en el Esquema 3. Esta ruta sintética comenzará con un acoplamiento tipo Ullman entre el carbazol y el 1,4-diyodobenceno obteniendo el compuesto **16**. La segunda reacción consistirá en una dibromación sobre las posiciones 3 y 6 del carbazol, donde se obtendrá el producto **17**. El último paso de la ruta sintética consistirá en una carboxilación empleando **17** como sustrato, esta carboxilación se realizará por medio de la obtención del análogo organolitado del compuesto **17**, posteriormente suministrando un exceso de CO_2 para finalmente obtener **18**. Uno de los objetivos principales de este proyecto es la evaluación de al menos un ligante sintetizado en la construcción de un polímero de coordinación poroso mediante la exploración de diversas condiciones de reacción en la síntesis solvotérmica.

Por lo cual una vez obtenidos y caracterizados los ligantes sintetizados mediante el empleo de técnicas espectroscópicas estructurales tales como RMN de ^1H y ^{13}C , IR y EM (DART) de alta resolución, se procederá a la evaluación preliminar de

formación de un polímero de coordinación (**PCP**), explorando diversas condiciones de síntesis solvotérmica. Se propone iniciar dicha exploración con el ligante **3** y **10** utilizando sales inorgánicas como fuente de iones metálicos. En el Esquema 5 se ejemplifica la unidad de construcción secundaria probable en resultado de la síntesis solvotérmica.

Esquema 5. Construcción de un PCP empleando el ligante 3



La síntesis solvotérmica consta de dos etapas, la primera etapa es la preparación de las muestras empleando cantidades de reactivo del orden de miligramos y utilizando tubos resistentes a temperaturas mayores a los 100°C. La segunda etapa consiste en calentar a temperatura constante los tubos con muestra durante un tiempo específico. La Figura 13 ejemplifica las dos etapas de una síntesis solvotérmica.

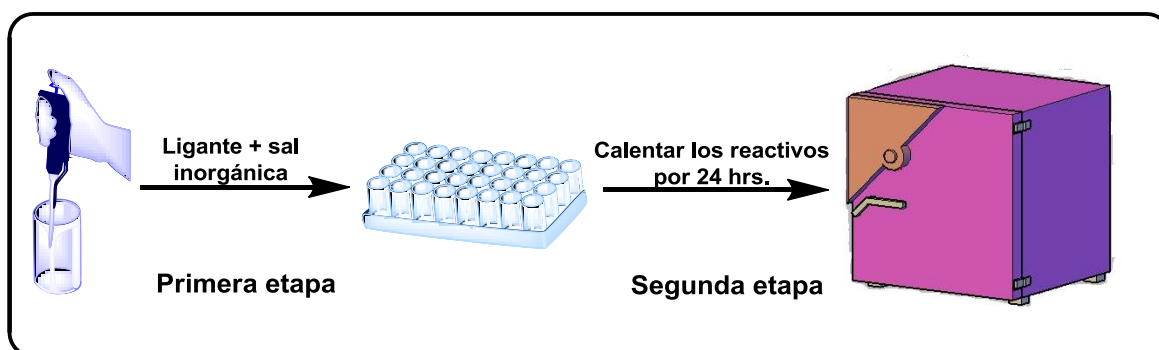


Figura 13. Etapas de una síntesis solvotérmica.

Se tiene considerado explorar diversas condiciones para la síntesis solvotérmica, esto se realizará variando el número de equivalentes de ligante y de sales inorgánicas, modificando la temperatura, el tiempo de calentamiento y empleando diversos disolventes orgánicos.

Una vez definidas las condiciones nos dispondremos a llevar a cabo la construcción del polímero de coordinación y posteriormente caracterizarlo mediante técnicas espectroscópicas en estado sólido tales como Rayos X de monocristal, espectroscopia de infrarrojo (IR) y análisis termogravimétrico (TGA).

Resultados

y

Discusión

Resultados y discusión.

Los resultados que se describen en este trabajo se dividen en tres partes principales:

1. *Obtención y caracterización espectroscópica en disolución de la familia de ligantes carboxilados y sus intermediarios.*
2. *Evaluación de la formación de un PCP empleando el ligante 3.*
3. *Caracterización del PCP obtenido.*

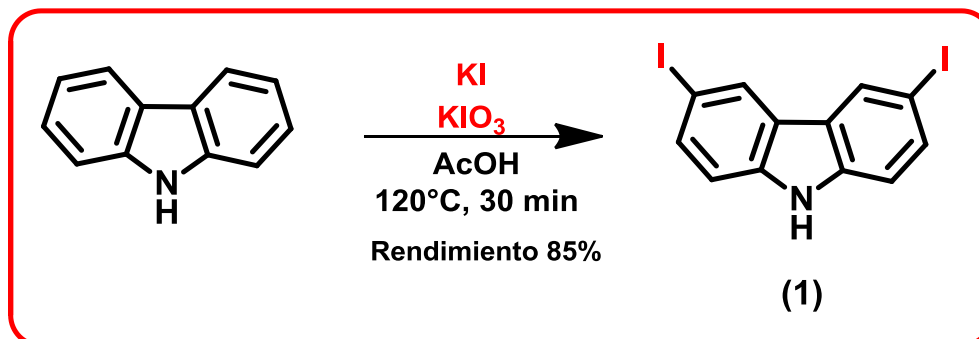
En los siguientes párrafos se detallan el conjunto de reacciones para la obtención del ligante ácido 9-(tert-butoxicarbonil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (**3**) debido a dos razones. La primera es debido a que este conjunto de reacciones tendrán como resultado uno de los ligantes con el cual se realizará la presente evaluación de la construcción del PCP, y la segunda razón es porque la mayoría de los productos de reacción sintetizados comparten patrones de señales, por lo cual se tomarán como referencia los análisis espectroscópicos.

Primera parte: Obtención y caracterización espectroscópica en disolución de la familia de ligantes y sus intermediarios.

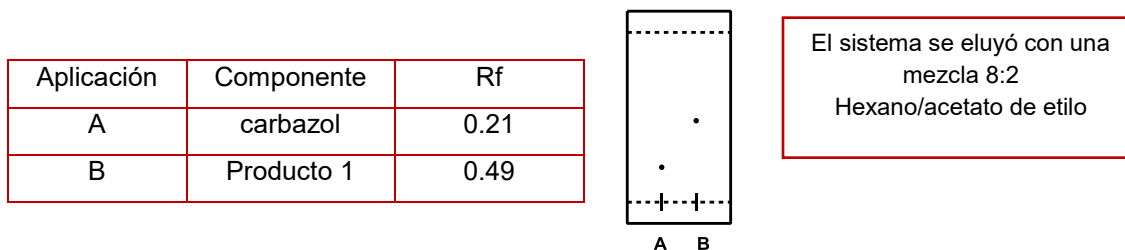
*Conjunto de reacciones para la obtención del ligante ácido 9-(tert-butoxicarbonil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (**3**).*

Obtención del 3,6-diiodo-9H-carbazol (1)

Esquema 6. Síntesis del 3,6-diiodo-9H-carbazol (1)



La obtención de **1** (Esquema 6), consistió en una yodación oxidativa⁴⁰ sobre el carbazol tomando como fuente de yodo las sales inorgánicas KI y KIO₃. Se debe mencionar que el tiempo de reacción es algo determinante en el rendimiento, puesto que cuando la reacción excedió los 30 minutos se observó por cromatografía en capa fina la formación de dos subproductos los cuales no fueron aislados pero se asume que se debe a yodaciones en otras posiciones sobre el carbazol. El producto obtenido de esta reacción es un sólido color café el cual fue purificado mediante una recrystalización en acetonitrilo. Se obtuvo un rendimiento del 85%. La primera prueba de la obtención del producto **1**, fue por CCF del sólido resultante, como se muestra a continuación:



Los resultados de la CCF sugieren que el producto sintetizado es diferente a la materia prima. Para confirmar la obtención del producto de interés se sometió el producto de reacción a pruebas espectroscópicas estructurales como RMN de ¹H y ¹³C, IR y EM.

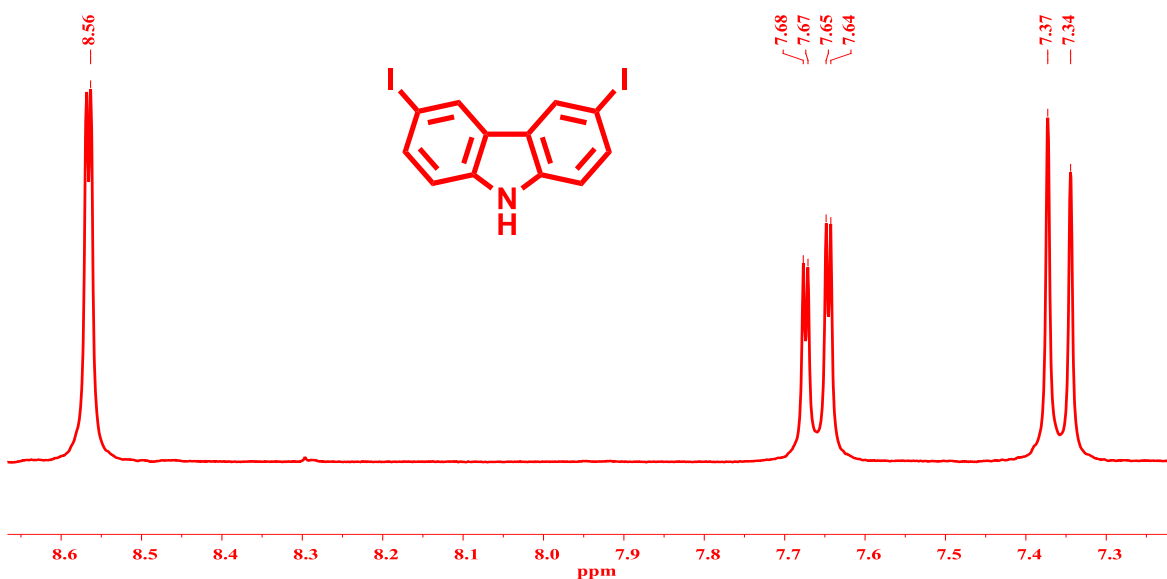


Figura 14. Espectro RMN- ^1H del compuesto 1 en $\text{DMSO } d_6$ a 300 MHz.

La Figura 14 corresponde al espectro de RMN de ^1H . Se distingue un conjunto de tres señales, la primera descrita como un doblete en 8.56 ppm la cual tiene una constante de acoplamiento de 1.81 Hz, esto nos indica de que hay un acoplamiento *meta*, la siguiente señal esta descrita como doble de dobles con un desplazamiento en 7.66 ppm y dos constantes de acoplamiento con valores de $J = 8.61$ Hz y $J = 1.81$ Hz, estos valores los relacionamos a dos acoplamientos, un acoplamiento *orto* y el segundo un acoplamiento *meta*, finalmente la última señal observada esta descrita como un doblete en 7.36 ppm con una constante de acoplamiento $J = 8.61$ Hz la cual describe un acoplamiento *meta*. Este conjunto de señales son características para la sustitución en las posiciones 3 y 6 en el carbazol.

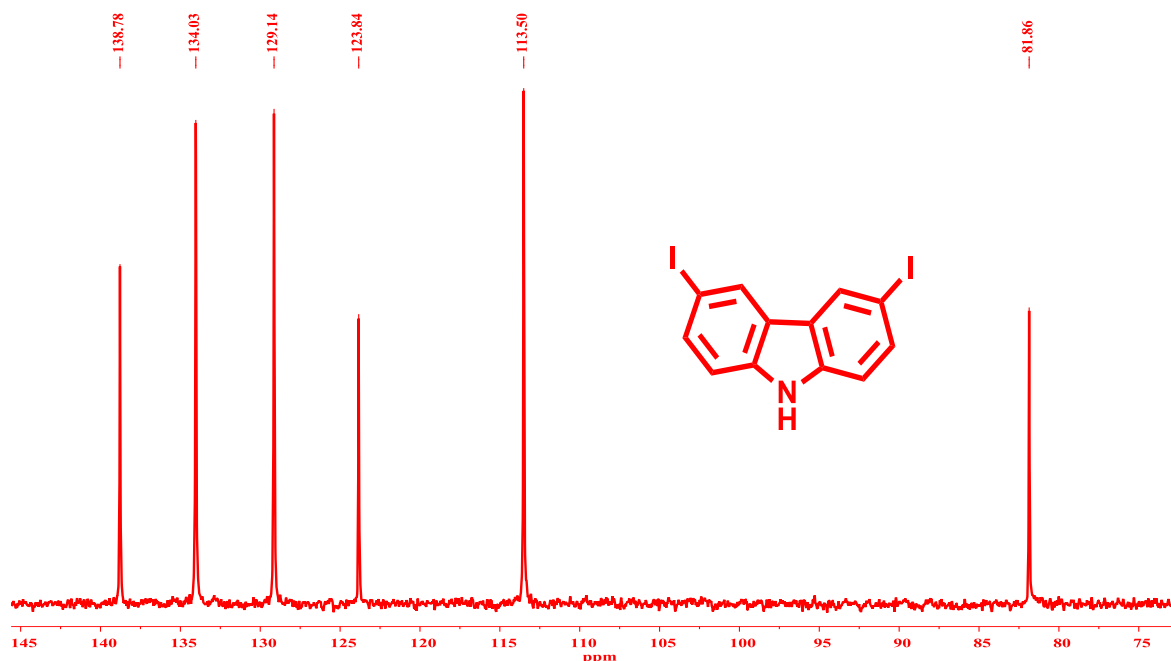
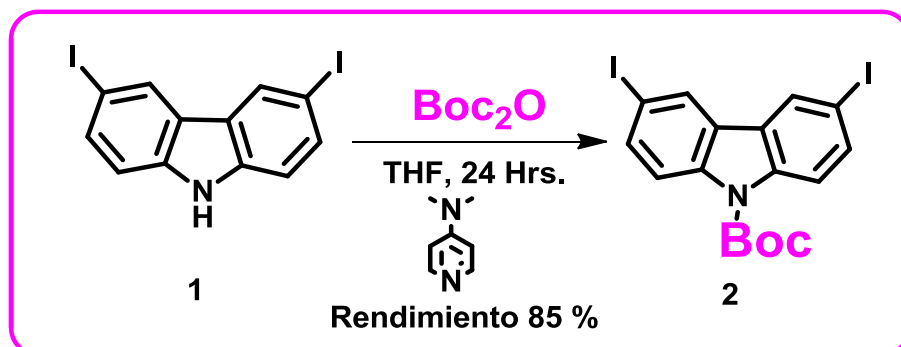


Figura 15. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto **1** en $\text{DMSO } d_6$ a 75 MHz.

El siguiente análisis que evidenció la obtención del compuesto **1** está dada por el espectro mostrado en la Figura 15 referente a RMN de ^{13}C , se observan un conjunto de seis señales, comparando la intensidad entre ellas se asumió la presencia de tres carbonos cuaternarios lo cual coincide con la estructura del compuesto **1**, otro detalle a resaltar en el espectro es la señal en 81.86 ppm la cual se puede asociar al enlazado al yodo. Por otro lado los resultados de EMAR indican ion molecular de m/z 419.8756 esperado (m/z 419.8746) con un error del 2.36 ppm, con una fórmula molecular de $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{I}_2\text{N}$ asociada a este compuesto. Con base en los resultados obtenidos en RMN de ^1H y ^{13}C , IR y EMAR para el compuesto **1** las cuales evidenciaron la conectividad y localización del sustituyente en la molécula, así como la masa correspondiente al compuesto, se puede afirmar que se obtuvo el producto 3,6-diiodo-9H-carbazol (**1**).

Obtención del tert-butil 3,6-diyodo-9H-carbazol-9-carboxilato (2)

Esquema 7. Síntesis del 3,6-diyodo-9H-carbazol-9-carboxilato (2)



Una vez obtenido el intermediario **1** se utilizó como sustrato para la obtención del producto **2**. Esta reacción consiste en la protección del grupo amino empleando como grupo protector el di-ter-butil dicarbonato (Boc_2O). Nos percatamos que al dejar la reacción durante 24 horas se alcanzó un rendimiento óptimo. Como resultado se obtuvo un sólido color blanco el cual fue recristalizado en etanol. La reacción se monitoreó a través de CCF teniendo como resultado los siguientes datos.

Aplicación	Componente	Rf
A	Sustrato 1	0.28
B	Producto de reacción	0.44



El sistema se eluyó con una
mezcla 9:1
Hexano/acetato de etilo

Con el resultado observado de la CCF se pudo descartar la posibilidad de que el producto de reacción sea materia prima y que el producto después de recristalizarse contenga impurezas. Se confirmó la obtención del compuesto **2** empleando las técnicas espectroscópicas de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y EM

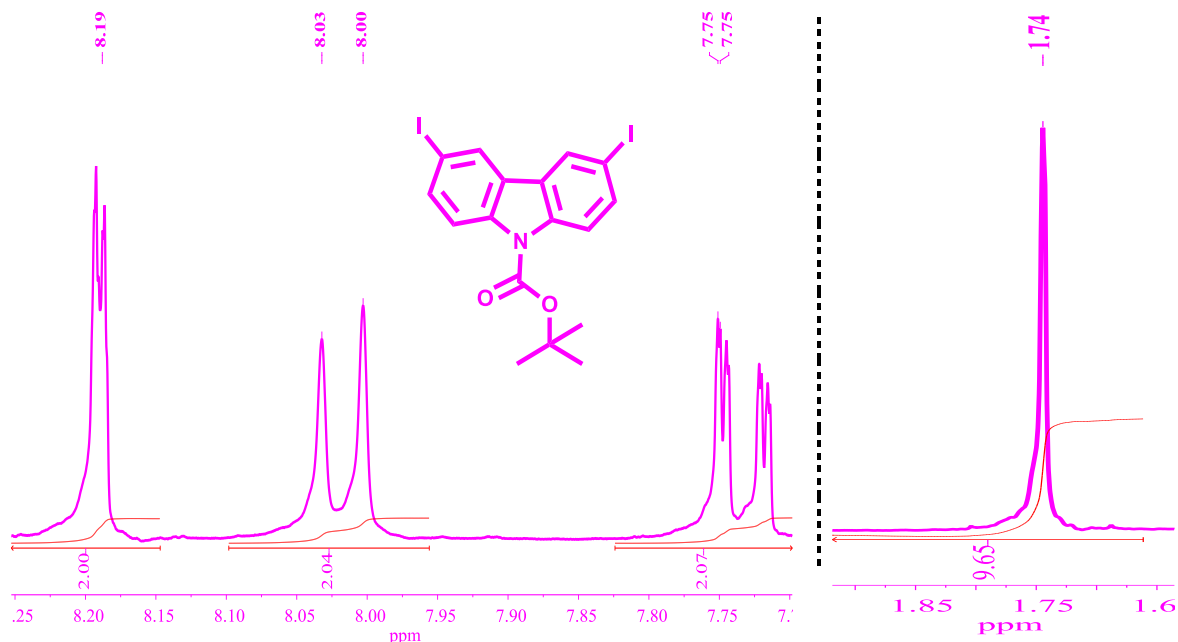


Figura 16. Espectro RMN- ^1H del compuesto 2 en CDCl_3 a 300 MHz.

El espectro de RMN de ^1H (Figura 16) presenta el mismo patrón de señales en la zona de los aromáticos que el espectro del compuesto 1 (Figura 14). Se observó un singlete en 1.74 ppm el cual integra para 9H, analizando la molécula esta señal se asoció al terbutilo proveniente de la adición del grupo protector.

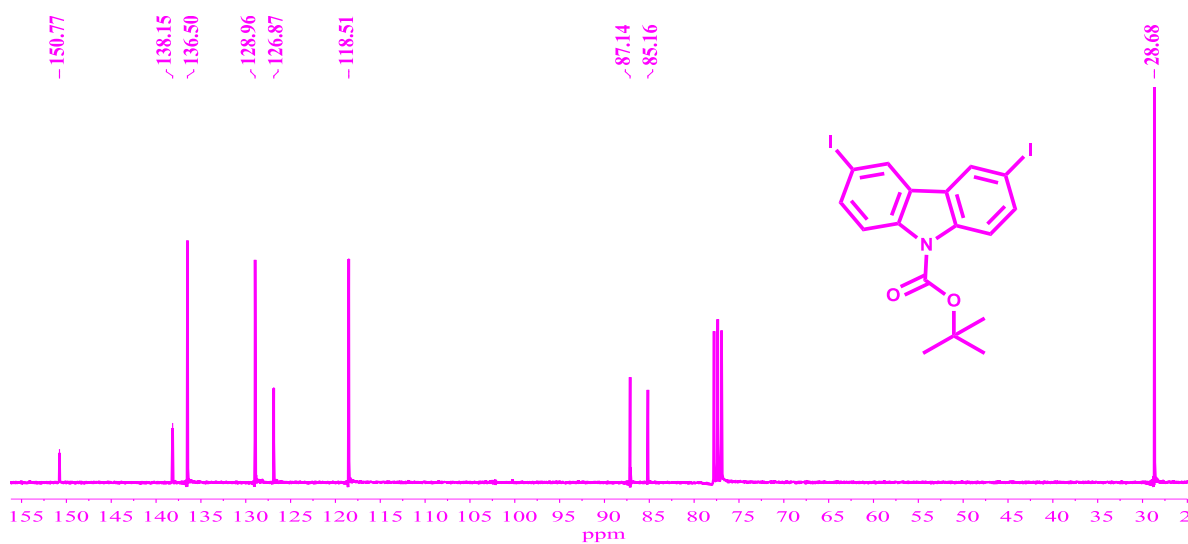
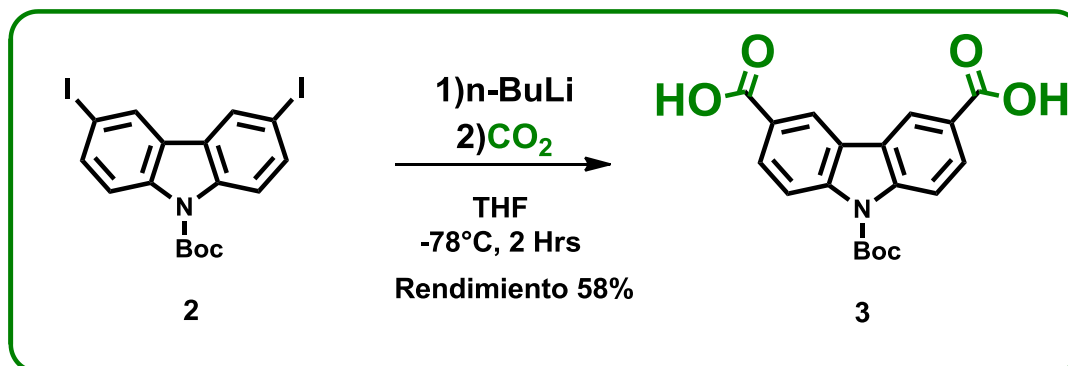


Figura 17. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 2 en CDCl_3 a 75 MHz.

El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 17), se observa la presencia de nueve carbonos, comparando la intensidad entre ellos se consideró la presencia de cinco carbonos cuaternarios los cuales coinciden con la estructura de la molécula deseada, también se observó una señal intensa con un desplazamiento de 28.7 ppm, la cual se atribuyó a los carbonos del terbutilo. Por otro lado el espectro de EMAR mostro un ion molecular m/z 519.9287 consistente con el ion molecular del compuesto **2**, calculado (m/z 519.92704) con un error del 3.20 y una fórmula molecular $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{NO}_2$. Los resultados obtenidos de los diferentes análisis en la caracterización del producto **2** indican la obtención del compuesto tert-butil 3,6-diyodo-9H-carbazol-9-carboxilato (**2**).

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

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



Una vez obtenido el compuesto **2** se utilizó como sustrato en la generación del ligante **3**. Para llevar a cabo la reacción de carboxilación (Esquema 8) se empleó dos reacciones, la primera consistió en la formación del compuesto organolitado originado por la adición de un reactivo organometálico como el n-BuLi. Un detalle a destacar es que el compuesto organolitado es sumamente sensible a la presencia de humedad, con base en esto las precauciones que se deben tomar son muy importantes, como sellar el sistema para evitar la presencia de humedad, el uso de disolventes anhidros tales THF, utilizar material que haya pasado 24 horas como mínimo en la estufa a una temperatura mayor a los 100°C y la

ausencia de algún sustrato que contenga centros electrofílicos que puedan ser reactivos frente al n-BuLi.

La segunda reacción consistió en la formación del grupo carboxílico sobre el anión anteriormente preparado. Algo interesante que surgió en la adición del CO₂ al sistema, fue que al inicio se burbujeó CO₂ en el seno de la reacción esto para evitar la presencia de humedad, en tres ocasiones que se realizó nunca se logró obtener el compuesto de **3**, posteriormente se indagó en la bibliografía que no se tenía la presión necesaria, dado estas complicaciones se decidió agregar hielo seco pulverizado como fuente de CO₂. Los resultados obtenidos fueron mucho mejores que al burbujear dióxido de carbono. El resultado de la reacción fue un sólido color blanco el cual es insoluble en casi todos los disolvente orgánicos y medios acuosos, tomando en cuenta estas características la purificación se realizó por medio de una recristalización con una mezcla 4:1 etanol/DCM. La reacción no se logró monitorear por CCF debido a la baja solubilidad. Se confirmó la obtención del compuesto **3** mediante los experimentos de EM y RMN de ¹H y ¹³C, los cual muestran la siguiente información.

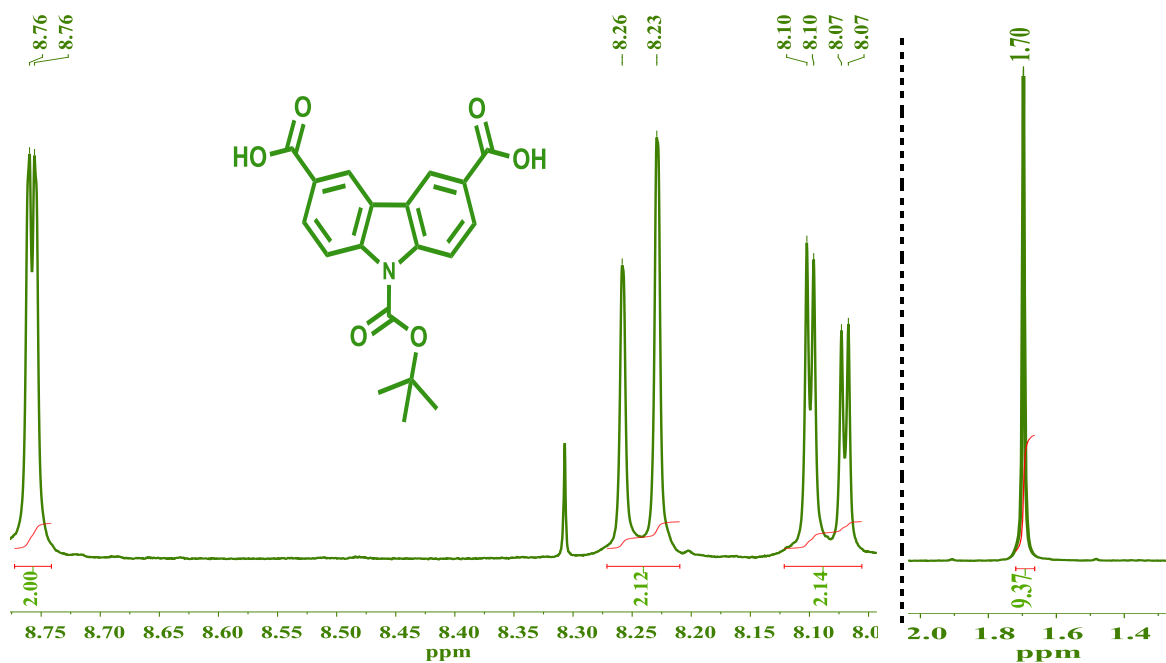


Figura 18. Espectro RMN-¹H del compuesto **3** en DMSO d₆ a 300 MHz.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 18) se observó un desdoblamiento de señales característico para una sustitución 3 y 6 en el carbazol. De igual manera se identificó una señal en la zona de alifáticos la cual se asocia al terbutilo proveniente del grupo protector, de esta manera se observa que corresponden todas estas señales para la molécula ácido 9-(tert-butoxicarbonil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (**3**).

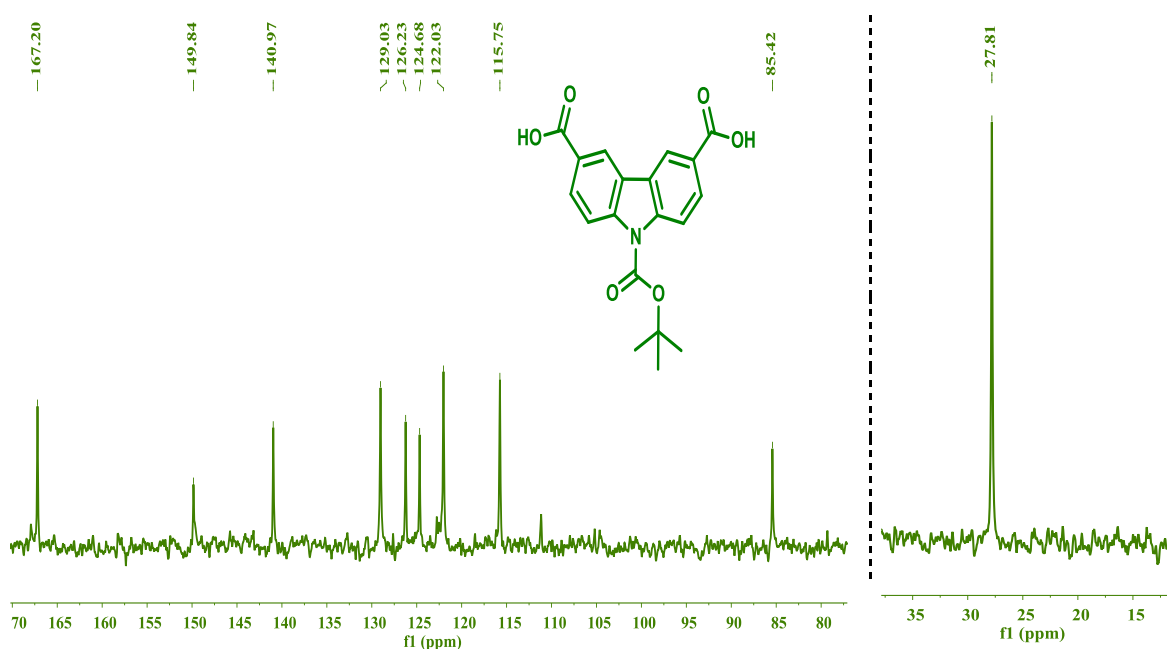


Figura 19. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto **3** en DMSO d_6 a 75 MHz.

Analizando el espectro de ^{13}C (Figura 19) se observó un compendio de diez señales, de las cuales, la señal en 167.2 ppm es característica para carbonilo de ácido carboxílico. El análisis de EMAR confirmó la generación de la compuesto **3**, el cual señala un ion molecular m/z 356.1137 calculado (m/z 356.1134) con una fórmula molecular $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_6$. Con base en las pruebas obtenidas por los experimentos realizados se afirmó la obtención del compuesto **3**.

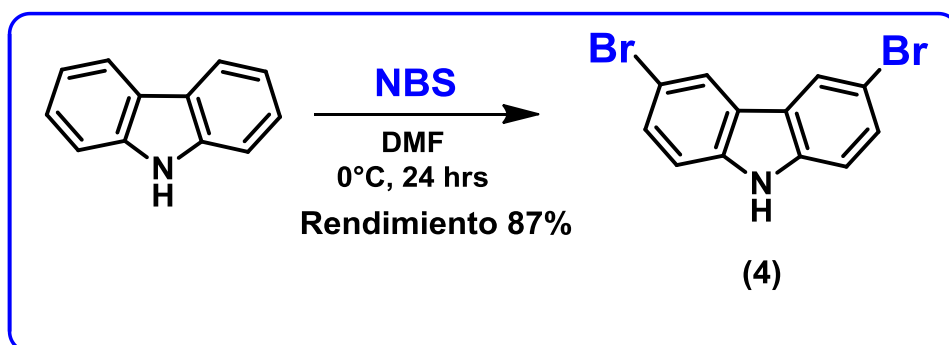
*Conjunto de reacciones para la obtención de los compuestos **6**, **8**, **10** y **12**.*

Los resultados que se muestran a continuación consideran la síntesis de tres ligantes, los cuales comparten la misma metodología y tienen en común el uso del

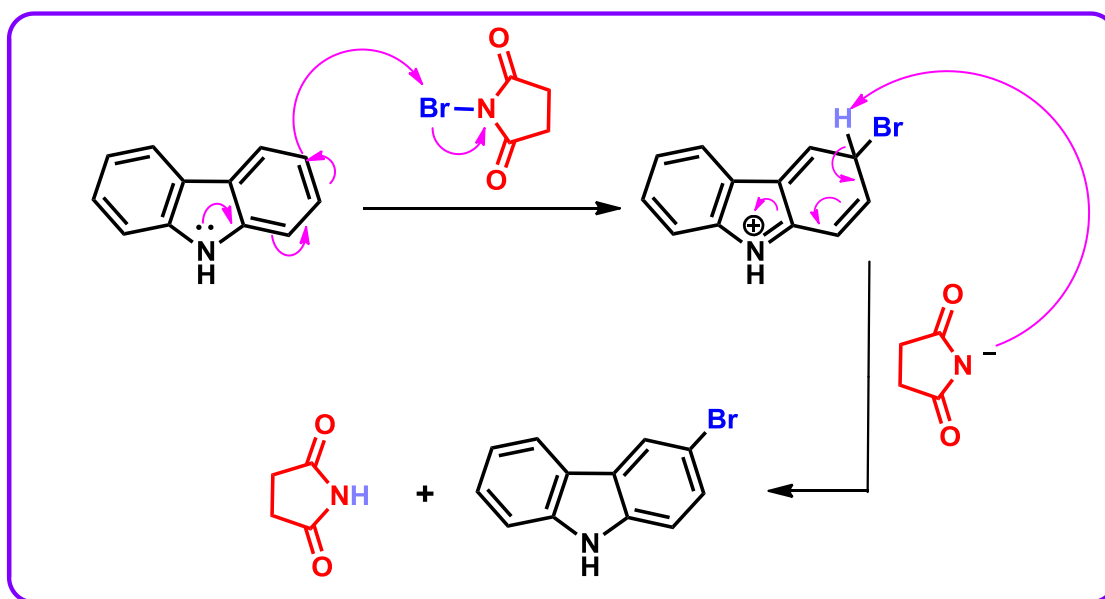
compuesto **4** como materia prima, por lo tanto se reportaran los cuatro en un solo conjunto de reacciones.

Obtención del 3,6-dibromo-9H-carbazol (**4**)

Esquema 9. Síntesis del 3,6-dibromo-9H-carbazol (**4**)



La reacción que se emplea en la síntesis del compuesto **4** (Esquema 9), es una bromación⁴¹ en las posiciones 3 y 6 en el carbazol. Para esta bromación se utilizó NBS como fuente de bromo. La reacción transcurre mediante una sustitución electrofílica aromática S_{EAr} , el mecanismo de reacción se explica en el Esquema 10.



Esquema 10. Mecanismo de reacción para la bromación del carbazol.

Un detalle experimental a destacar en la reacción es el control de la temperatura durante la adición de la NBS, así mismo, el tiempo en el que se adicionó la NBS lo cual afecta directamente al rendimiento de la reacción. Estandarizando las condiciones de reacción se logró tener un sólido color amarillento, el cual se recristalizó en etanol y se obtuvo un rendimiento del 87 %. La reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina.

Aplicación	Componente	Rf
A	Carbazol	0.21
B	Producto de reacción	0.56



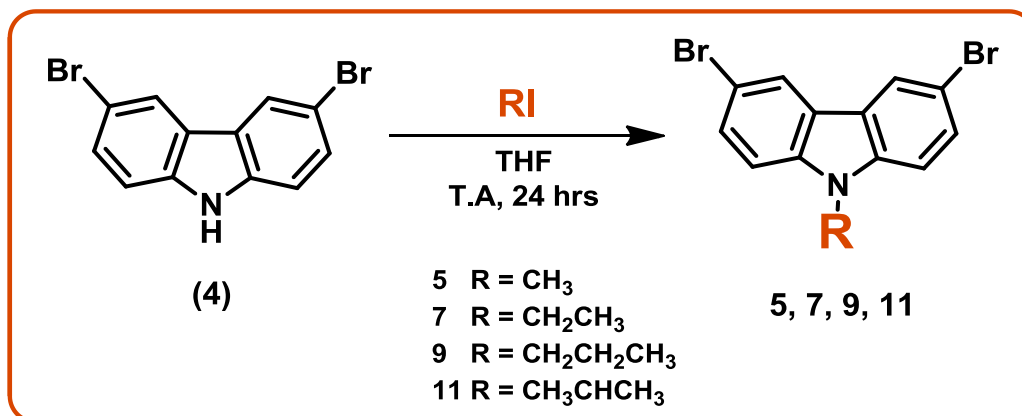
El sistema se eluyó con una mezcla 8:2 Hexano/acetato de etilo

Los resultados de la CCF descartan la posibilidad de que el producto de reacción sea materia prima o bien que el producto de reacción contenga rastros de algún otro subproducto. Para confirmar la obtención del producto de interés, este se sometió a pruebas espectroscópicas como son RMN de ^1H y ^{13}C , IR y EM. Los resultados de los experimentos realizados se muestran en la sección experimental.

Es importante mencionar que el patrón de señales de RMN de ^1H y ^{13}C , asociadas al compuesto **4** coinciden con las señales mostradas en la Figura 14, notándose como diferencia el desplazamiento de las señales generado por el cambio de halógeno (Br por I). En la sección experimental se pueden consultar los detalles espectroscópicos para la generación de la molécula 3,6-dibromo-9H-carbazol (**4**).

Obtención de los compuestos 5, 7, 9 y 11.

Esquema 11. Síntesis de los compuestos *N*-Alquilados 5, 7, 9 y 11

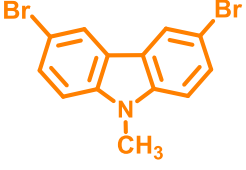
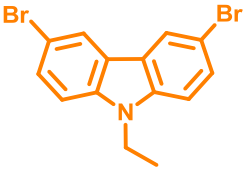
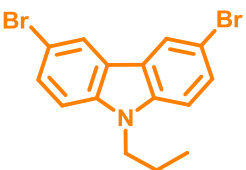
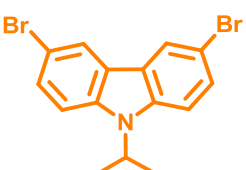


Una vez generado el compuesto **4** este se empleó como sustrato para la obtención de los compuestos **5**, **7**, **9** y **11**. La reacción (Esquema 11) se utiliza para la obtención de cuatro productos como se detalló en la estrategia de trabajo (Esquema 2), la cual consiste en sustituir el *H* por una cadena alifática como sustituyente en el nitrógeno del carbazol. Los cuatro compuestos muestran diferente solubilidad en THF, se observó que al tener sustituyentes con tres carbonos la solubilidad aumento.

Se sintetizaron los compuestos bromados en las posiciones 3 y 6 del carbazol, debido a la baja solubilidad que se encontró a los análogos yodados para los compuestos **5**, **7**, **9** y **11** en diversos disolventes pero específicamente en THF, debido a que este disolvente es importante ya que se utilizará en la reacción de carboxilación (Esquema 12).

Los rendimientos y reactivos para cada uno de los compuestos obtenidos se muestran en la Tabla 2.

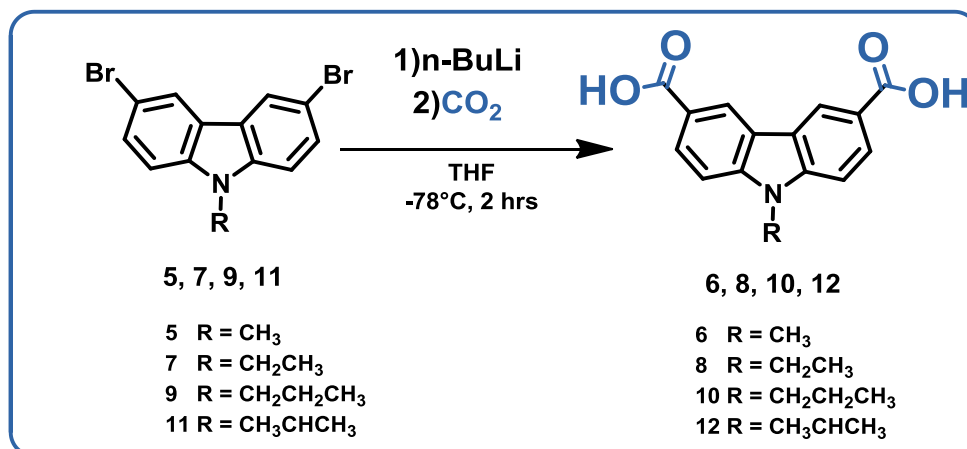
Tabla 2. Resultados de la síntesis para los compuestos 5, 7, 9 y 11

Compuesto	Estructura	Sustrato	Rendimiento
5		Yodometano	97%
7		Yodoetano	87%
9		Yodopropano	87%
11		Yodoisopropano	60%

Para los cuatro compuestos sintetizados se obtuvo un sólido color blanco, los cuales fueron purificados mediante cromatografía en columna (CC) utilizando sílica gel como fase estacionaria y una mezcla de hexano/ AcOEt 9:1 como fase móvil. Al realizar los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C , IR y EM se confirmó la generación de los cuatro compuestos alquilados. Los resultados espectroscópicos se detallan en la sección experimental. Nuevamente al comparar cada uno de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de las cuatro compuestos sintetizados con respecto al espectro de la Figura 14 nos percatamos que comparten el mismo patrón de señales características de la sustitución en 3 y 6 en el carbazol, sin embargo observamos la aparición de señales en la zona alifática lo cual indica la obtención de los compuestos **5, 7, 9 y 11**.

Obtención de los compuestos 6, 8, 10 y 12

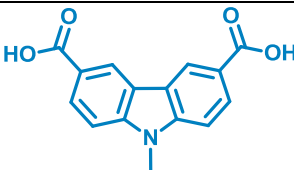
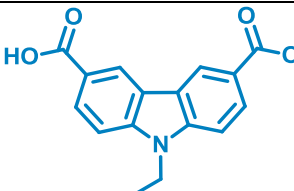
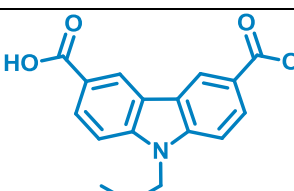
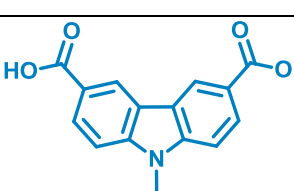
Esquema 12. Síntesis de los compuestos 6, 8, 10 y 12.



Para la generación de los compuestos **6**, **8**, **10** y **12** se realizó la reacción de carboxilación (Esquema 12) utilizando los compuestos **5**, **7**, **9** y **11** como materias primas, el único cambio experimental que se observó para cada reacción fue la variación del tiempo en la formación de los intermediarios organolitiados, esta variación de tiempo entre cada reacción es importante debido a que el rendimiento está en función del tiempo de reacción. El paso a resaltar en la síntesis es el extremo cuidado que se debe tomar al agregar el hielo seco a la reacción.

En los cuatro casos de síntesis se obtuvieron sólidos de diversas coloraciones y estos fueron insoluble, al realizar pruebas con mezclas binarias de diversos disolventes se encontró que con una mezcla 4:1 partes de etanol/DCM en caliente los sólidos se solubilizan en su totalidad, aprovechando estas características los cuatro compuestos sintetizados se recrystalizaron empleando una mezcla 4:1 etanol/DCM. Los resultados de la síntesis realizada se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la síntesis para los compuestos 6, 8, 10 y 12.

Compuesto	Estructura	Tiempo de reacción	Rendimiento
6		2 horas	52%
8		2 horas	47%
10		4 horas	50%
12		4 horas	54%

Como se muestra en la Tabla 3 los rendimientos para los cuatro compuestos generados fueron moderados 50% un detalle del cual nos percatamos fue la tendencia del tiempo de reacción, al tener más de dos carbonos en la cadena alifática el tiempo de reacción se duplicó en la generación del intermediario organometálico, este comportamiento se asocia a la moderada solubilidad en THF de los compuestos con tres carbonos.

La obtención de los cuatro compuestos se confirmó mediante pruebas espectroscópicas estructurales en disolución tales como RMN de ^1H y ^{13}C , IR y EM, los datos espectroscópicos se detallan en la sección experimental.

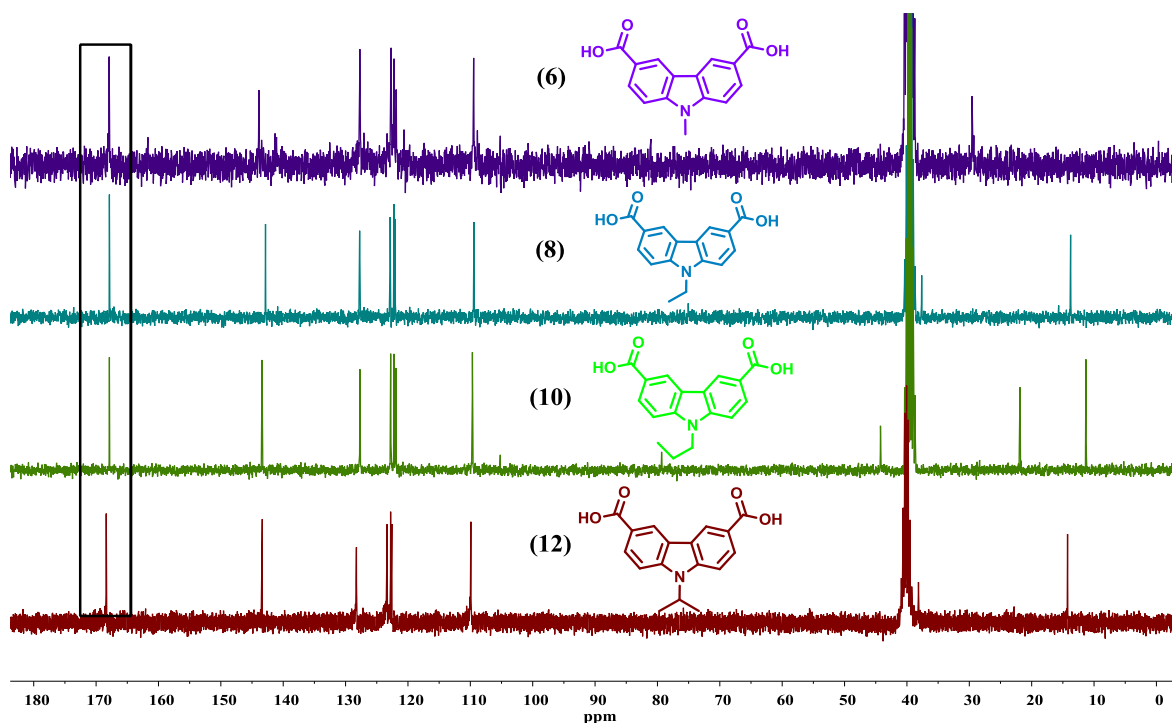


Figura 20. Comparativa de Espectros de RMN ^{13}C para los compuestos 6, 8, 10 y 12 en $\text{DMSO } d_6$.

La Figura 20 corresponde a la comparación de los espectros de RMN- ^{13}C para los cuatro compuestos sintetizados. Analizando estos resultados espectroscópicos se puede observar un conjunto de señales que se encuentran en el intervalo de 170 ppm a 100 ppm estas señales se mantienen para los cuatro espectros mostrados, indicando que el sistema aromático del carbazol no se altera en ninguno de los cuatro productos.

Sin embargo es relevante mencionar que estas señales no justifican del todo la obtención de los compuestos, otra señal que permitió afirmar la obtención de los productos **6**, **8**, **10** y **12**, se ubica en los cuatro casos alrededor de 168 ppm la cual es una señal característica de un átomo de carbono de ácido carboxílico. Otra evidencia de la obtención para cada uno de los productos sintetizados, es el número de señales en la zona de los alifáticos, donde para el compuesto **6** con un grupo metilo se observó una sola señal en 29.5 ppm, mientras que para el compuesto **8** el sustituyente etilo se observaron dos señales en 13.7 ppm y 37.6 ppm, en el compuesto **10** con un sustituyente propilo se observaron tres tipos de

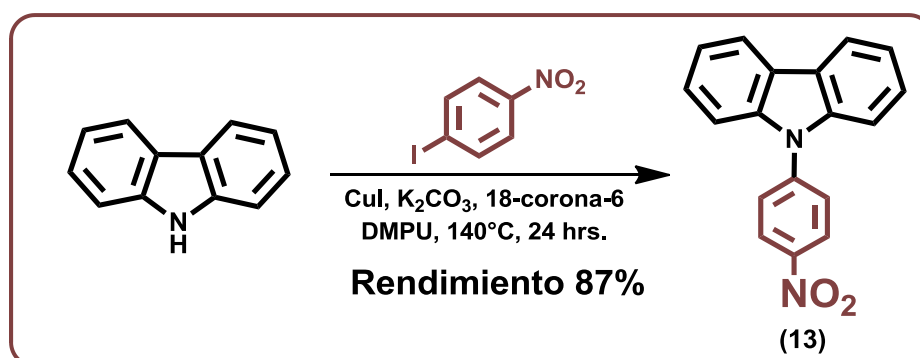
señales de carbonos alifáticos en 11.30 ppm, 22 ppm y 44.2 ppm. Para el compuesto **12** se observaron dos señales en alifáticos en 13.7 ppm y 37.6 ppm.

Todos estos resultados mencionados concuerdan con las cuatro diferentes compuestos diseñados e indican la obtención de los ligantes carboxilados y por consiguiente sus intermediarios de reacción. Los experimentos de EMAR indican los siguientes iones moleculares, producto **6** m/z 270.0760 esperado (m/z 270.0766) con un error de 2.05 ppm y una fórmula molecular $C_{15}H_{12}NO_4$, para el producto **8** un ion molecular m/z 284.0923 esperado (m/z 284.0922) con un error de 0.22 ppm y una fórmula molecular $C_{16}H_{14}NO_4$, para el producto **10** un ion molecular de 298.1080 (m/z 298.1079) con un error de 0.42 ppm y una fórmula molecular $C_{17}H_{16}NO_4$, finalmente para el producto **12** un ion molecular de m/z 298.1071 esperado (298.1079) con un error de -0.84 ppm y una fórmula molecular $C_{17}H_{16}NO_4$. Con base en los resultados anteriores podemos afirmar la obtención de los cuatro compuestos con sustituyentes alifáticos deseados.

Conjunto de reacciones para la obtención del ligante ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (15).

Obtención de 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (13)

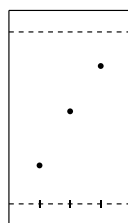
Esquema 13. Síntesis del 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (13)



La reacción que se llevó a cabo para sintetizar el compuesto **13** (Esquema 13) es un acoplamiento tipo Ullman⁴², esta reacción es un acoplamiento entre el carbazol

y el 1-yodo-4-nitrobenceno dando como resultado el intermediario **13**. La reacción es mediante un ciclo catalítico en el cual un requisito fundamental es la presencia de un sustrato halo-aromático, formando de esta manera un compuesto organometálico entre el 1-yodo-4-nitrobenceno, el grupo amino del carbazol y el cobre (II). El resultado de esta reacción es un sólido color naranja el cual se purificó mediante una recristalización con etanol. Un detalle que se observó fue la relación entre el tiempo de reacción y los equivalentes del 1-yodo 4-nitrobenceno, donde se encontró que al dejar la reacción durante 24 horas y utilizar un equivalente del sustrato nitrado, el rendimiento es de 87%. El producto obtenido fue monitoreado empleando CCF los resultados se muestran a continuación.

Aplicación	Componente	Rf
A	carbazol	0.21
B	Producto (13)	0.56
C	Yodonitrobenceno	0.81



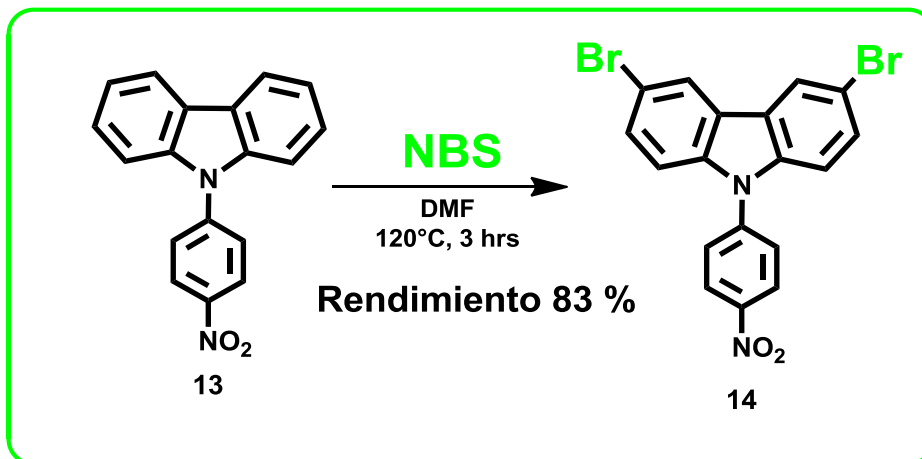
A B C

El sistema se eluyó con una mezcla 8:2 Hexano/acetato de etilo

El resultado de la cromatografía en capa fina señala que el producto de reacción no es materia prima y tampoco tuvo alguna impureza o subproducto. Se confirmó la obtención del producto de interés mediante el empleo de experimentos espectroscópicos estructurales tales como RMN de ^1H y ^{13}C , IR y EM. Respecto a la caracterización de ^1H se observa un sistema de señales (AA'-XX') con un desplazamiento en 7.40 ppm (4H), lo cual indica que el acoplamiento se llevó a cabo de manera correcta. Los detalles de las otras técnicas de caracterización se detallan en la sección experimental.

Obtención 3,6-dibromo-9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (14)

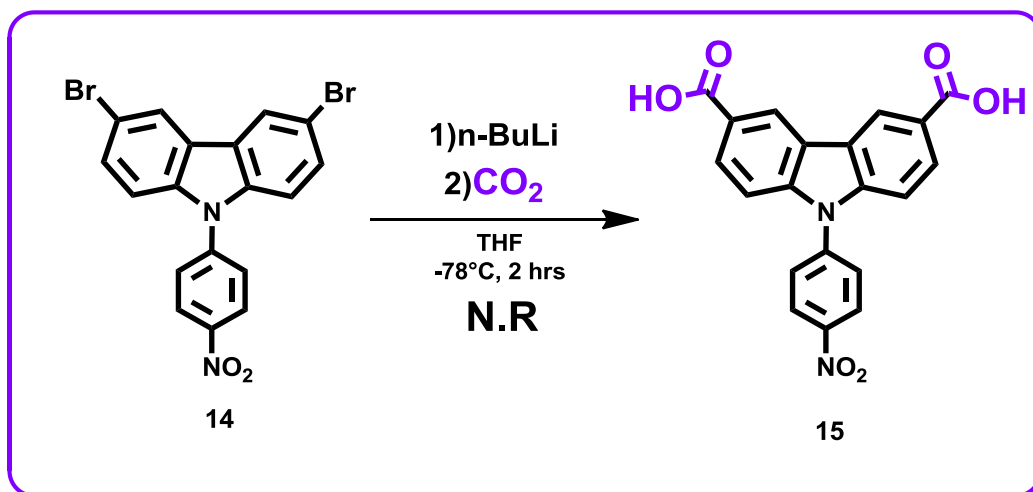
Esquema 14. Síntesis del 3,6-dibromo-9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol 14



Para la generación de **14** (Esquema 14), se empleó nuevamente una reacción de bromación utilizando como fuente de bromo NBS y como materia prima el producto **13**. La forma por la cual transita la reacción se detalla en la estrategia de trabajo. Respecto a las características experimentales se observó que a las 3 horas de reacción se formó un sólido color amarillo el cual fue aislado y purificado mediante recristalización en una mezcla acetonitrilo/acetano. El sólido purificado no fue monitoreado por CCF por su baja solubilidad. La confirmación de la generación de la molécula deseada está dada por los experimentos de RMN de ¹H y ¹³C, IR y EM. En la sección experimental se detallan los resultados de la caracterización.

Obtención del ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (15)

Esquema 15. Síntesis del ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (15)



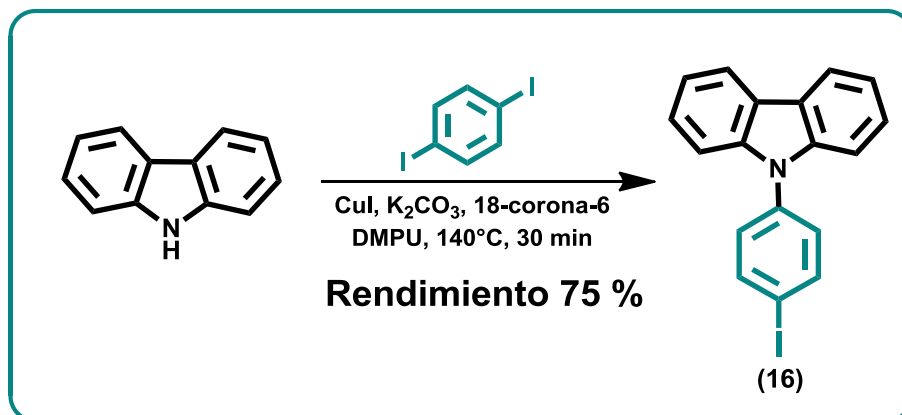
La reacción con la cual concluye la ruta sintética (Esquema 15) es la carboxilación del sustrato **14**. Un detalle experimental que se observó fue que al adicionar el n-BuLi la temperatura de reacción aumentó considerablemente lo cual no se había tenido registro que sucediera en otra reacción de carboxilación realizada. Al variar las condiciones de reacción se observó que al realizar cuatro inyecciones de 0.5 mL del n-BuLi en el lapso de una hora la temperatura de la reacción fue controlable. El resultado de esta metodología explorada no fue satisfactorio. El producto de reacción fue analizado mediante RMN de ¹H y ¹³C, IR y EM.

En el espectro de RMN-¹H no se logró ubicar el sistema (AA'-XX') el cual es característico para un anillo aromático disustituido en para, por otra parte mediante el análisis de EM se encontró un ión de m/z 371 el cual corresponde a una carboxilación parcial sobre el compuesto **14**. Algunos de los resultados se encuentran en la sección experimental en la sección experimental.

Conjunto de reacciones para la obtención del ligante ácido 9-(4-yodofenil)-9H-carbazol-3,6-tricarboxílico (18).

Obtención del 9-(4-yodofenil)-9H-carbazol (16)

Esquema 16. Síntesis del 9-(4-yodofenil)-9H-carbazol (16)

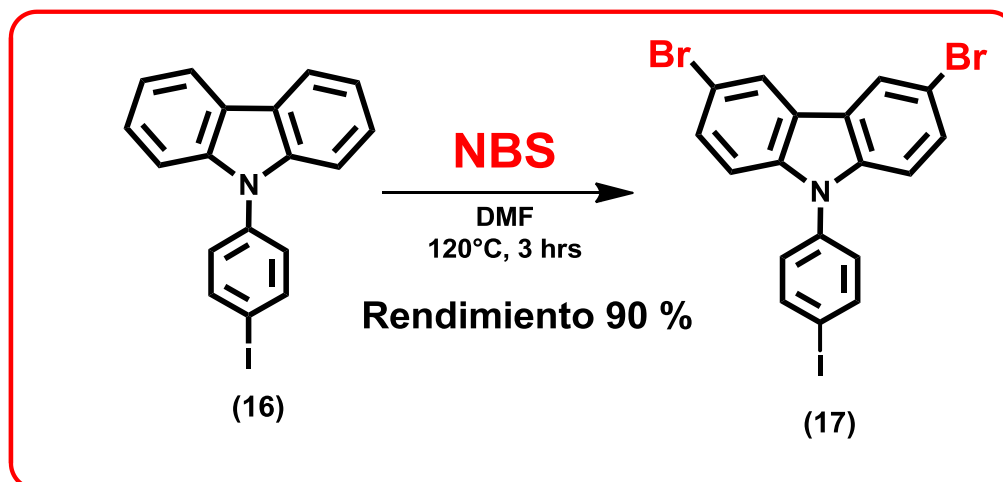


Para la síntesis del compuesto **16** se empleó la reacción mostrada en el Esquema 16, donde se hizo reaccionar 1, 4-diyodobenceno y carbazol, de igual manera la reacción se llevó a cabo mediante un acoplamiento tipo Ullman, en esta ocasión no se exploraron condiciones de reacción (Esquema 13) ya que se siguió la metodología reportada en la literatura.⁴³

Un detalle experimental del cual nos percatamos en esta reacción es la formación de un doble acoplamiento dando como resultado el 1,4-di(9H-carbazol-9-il)benceno el cual se considera un subproducto, debido a esto el tiempo de reacción y el cuidado en la temperatura son primordiales para evitar la formación del subproducto mencionado, el cual disminuye el rendimiento considerablemente. El producto se purificó mediante cromatografía en columna. Obteniéndose un sólido color blanco con un rendimiento del 75%. La caracterización de este compuesto se realizó mediante técnicas espectroscópicas estructurales en solución tales como RMN de ¹H y ¹³C, IR y EM, los resultados de estos análisis se detallan en la parte experimental.

Obtención del 3,6-dibromo-9-(4-yodofenil)-9H-carbazol (17)

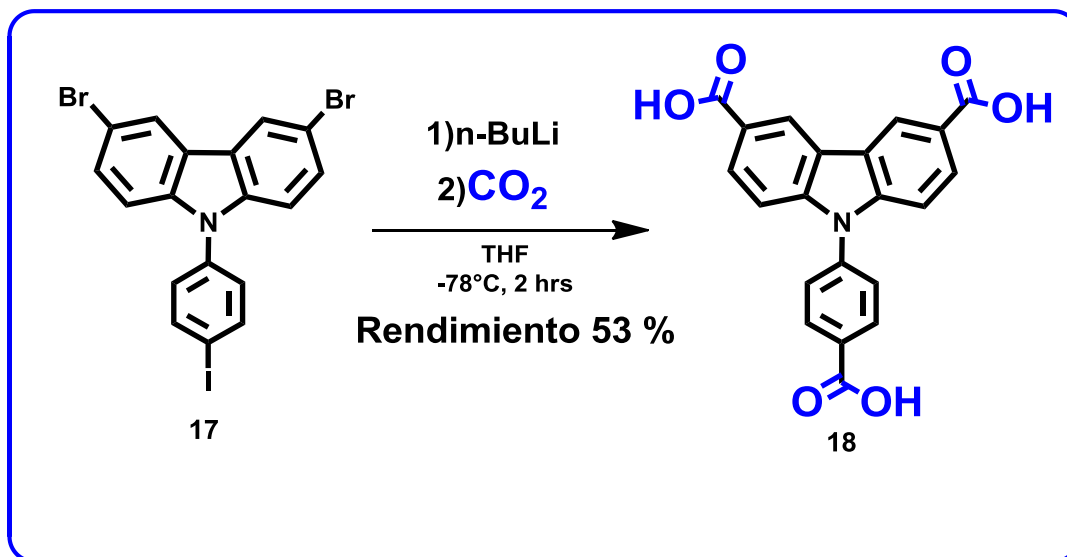
Esquema 17. Síntesis del 3,6-dibromo-9-(4-yodofenil)-9H-carbazol (17)



Una vez sintetizado el intermediario **16** se empleó para la obtención de producto **17** a través de una reacción de bromación (Esquema 17). El producto de la reacción es un sólido color blanco el cual fue monitoreado por CCF, los resultados de la CCF no son satisfactorios debido a que el producto de reacción tiene un Rf idéntico a la materia prima **16**. Sin embargo el punto de fusión nos indica que el producto de reacción es diferente a la materia prima, ya que el punto de fusión para el sustrato **16** es 139-141°C, mientras que el punto de fusión que se determinó para el producto de reacción **17** es mayor a 300°C, considerando esta diferencia entre puntos de fusión se tomó la decisión de realizar los experimentos de RMN ^1H y ^{13}C , IR y EM. Los análisis realizados indican que se obtuvo el producto **17**. Los resultados de la caracterización se detallan en la sección experimental.

Obtención del ácido 9-(4-carboxifenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico(18)

Esquema 18. Síntesis del ácido 9-(4-carboxifenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico(18)



Para la obtención de la molécula **18** (Esquema 18) empleamos el sustrato **17** como materia prima. La reacción es una carboxilación, para la cual se tuvieron diversos problemas para poder definir las condiciones de reacción, al explorar diversas condiciones y variar tiempos de reacción y equivalentes de n-BuLi, se definió que la reacción está en función a los equivalentes de n-BuLi los cuales están en una relación de doce equivalentes de n-BuLi por un equivalente del sustrato **17**.

El resultado de la reacción es un sólido color blanco insoluble, se realizaron diversas pruebas de solubilidad y se observó que únicamente en una mezcla 4:1 DCM/etanol en caliente el sólido es soluble, por lo tanto el compuesto fue purificado mediante una recristalización en 4:1 DCM/etanol. No se monitoreó a través de CCF debido a su insolubilidad y características ácidas, el producto de la reacción se caracterizó mediante RMN de ¹H y ¹³C, IR y EM.

En RMN de ¹H (Figura 21) se tuvieron algunos problemas para identificar las señales características de la molécula, al realizar la integración de las señales, se identificó el patrón característico para la sustitución 3 y 6 en el carbazol, el sistema

(AA'-BB') no se define de la mejor manera pero al integrar un conjunto de señales se observa 4H, las cuales podrían pertenecer al anillo aromático disustituido. EMAR indicó un ion molecular 376.0819 (m/z 376.0821) con un error de 0.41 y una masa molecular de $C_{21}H_{14}NO_6$. Los detalles de la caracterización se muestran en la sección experimental.

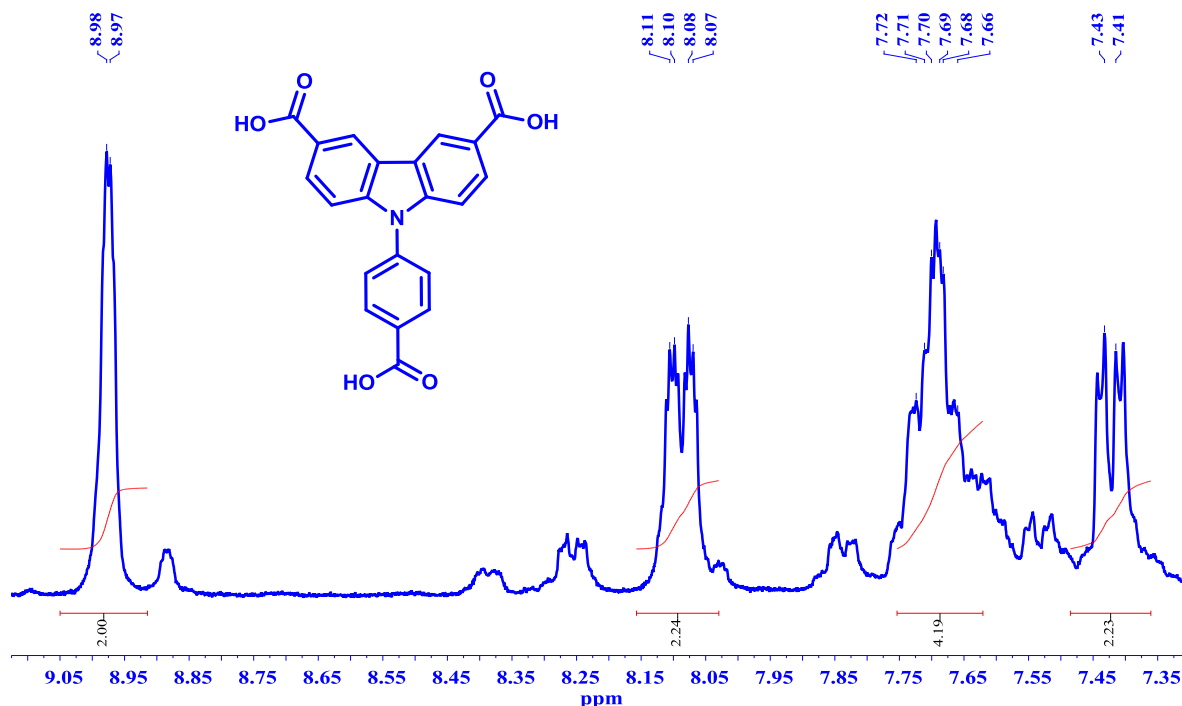


Figura 21. Espectro RMN- 1H del compuesto 18 en $DMSO-d_6$ a 300 MHz.

Segunda parte: Evaluación en la formación de un PCP empleando el ligante ácido 9-(ter-butoxicarbonil)-9H-carbazol-3, 6-dicarboxílico (3).

Es necesario mencionar que los ligantes evaluados para la generación de un polímero de coordinación poroso (PCP) fueron los compuestos **3** y **18**. Al realizar las evaluaciones sobre el sustrato **18** en todas las pruebas realizadas (variación de sal inorgánica y del número de equivalentes del ligante) estas fueron negativas y no se encontró algún resultado prometedor, se asumieron dos circunstancias: la

primera es la dificultad que presento en la síntesis del ligante el cual puede presentar impurezas las cuales impidan la construcción correcta del PCP, la segunda circunstancia es que las condiciones exploradas no favorecieron a la generación del polímero de coordinación. Con los resultados obtenidos en la construcción del PCP empleando el ligante **18**, se decidió concentrarnos únicamente a la generación del PCP mediante el empleo del ligante **3**.

Definición de las condiciones para la síntesis solvotérmicas.

En la evaluación de un polímero de coordinación poroso se eligió el compuesto **3** y una sal metálica como materia prima, también es importante mencionar que las condiciones de la síntesis solvotérmica no se encuentran reportadas en la bibliografía, estas condiciones son resultado de diversas pruebas basándonos en la variación del disolvente, la cantidad en equivalentes de ligante, así como de la sal de nitrato de cobre (II), diferentes tiempos de reacción y variaciones en la temperatura. A continuación se muestra los resultados para definir las condiciones de la síntesis solvotérmica.

Tabla 4. Variación de sales inorgánicas para definir condiciones solvotérmicas.

Prueba	Equivalentes del ligante 3	Sal inorgánica	Disolvente	Tiempo de reacción	Temperatura	Resultado
1	1	Zn(NO ₃) ₂	DMF	48 horas	100°C	negativa
2	1	Cu(NO ₃) ₂	DMF	48 horas	100°C	precipitado
3	1	CoCl ₂	DMF	48 horas	100°C	negativa
4	1	NiCl ₂	DMF	48 horas	100°C	negativa

Tabla 5. Variación del número de equivalentes de ligante para definir condiciones de síntesis solvotérmica.

Prueba	Equivalentes del ligante 3	Equivalentes de Cu(NO ₃) ₂	Disolvente	Tiempo de reacción	Temperatura	Resultado
1	1	1	DMF	48 horas	100°C	Precipitado
2	1.2	1	DMF	48 horas	100°C	Precipitado
3	1.5	1	DMF	48 horas	100°C	negativa
4	1.8	1	DMF	48 horas	100°C	negativa
5	2	1	DMF	48 horas	100°C	negativa

Tabla 6. Variación del disolvente para definir condiciones de síntesis solvotérmica.

Prueba	Equivalentes del ligante 3	Equivalentes de Cu(NO ₃) ₂	Disolvente	Tiempo de reacción	Temperatura	Resultado
1	1	1	DMF	48 horas	100°C	precipitado
2	1	1	EtOH	48 horas	100°C	precipitado
3	1	1	DMF/ETOH	48 horas	100°C	precipitado
4	1	1	Dioxano	48 horas	100°C	negativa
5	1	1	Diox/H ₂ O	48 horas	100°C	negativa

Además de realizar las variaciones anteriormente descritas (Tabla 4, 5 y 6), también se realizaron diversas variaciones en el temperatura y tiempo de calentamiento los resultados indican que al realizar las pruebas en un intervalo de 48 horas y una temperatura que oscile en los 100°C permitió obtener los mejores resultados.

Como se observa en la Tabla 4 la única sal que presenta un resultado positivo es la sal de Cu(NO₃)₂. En base a este resultado se decidió establecer el Cu(NO₃)₂ como sal de trabajo. De igual manera se determinó el número de equivalentes del ligante (Tabla 5), los resultados de estas pruebas nos indican que al realizar una

variación de entre 1 y 1.2 equivalentes del ligante se observó nuevamente la formación de un precipitado.

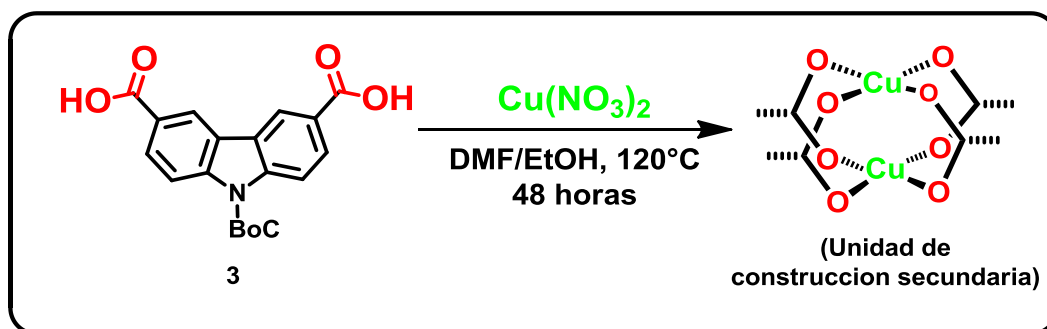
La última variación realizada es el cambio de disolvente así como utilizar mezclas de disolvente (Tabla 6), se observó que al utilizar DMF y etanol por separado se producía un sólido no cristalino, pero al emplear una mezcla de DMF/EtOH en partes iguales y seguir las condiciones ya establecidas se obtuvo un sólido color verde (Figura 22), el cual al ser observado en el microscopio presenta características cristalinas. Estos resultados permitieron establecer las condiciones para la síntesis solvotérmica.



Figura 22. Sólido verde producto de la síntesis del PCP

- Construcción de un PCP con el ligante ácido 9-(tert-butoxicarbonil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (**3**)

Esquema 19. Síntesis de un PCP con el ligante **3**



Una vez sintetizado y caracterizado ácido 9-(tert-butoxicarbonil)-9*H*-carbazol-3,6-dicarboxílico (**3**), se procedió a realizar la construcción del polímero de coordinación poroso (Esquema 19) empleado las condiciones de síntesis solvotérmica anteriormente definidas. El resultado que se obtuvo fue un sólido color verde al observarse por el microscopio presenta características de un sólido cristalino (Figura 23), no ha sido posible determinar el rendimiento de la reacción.

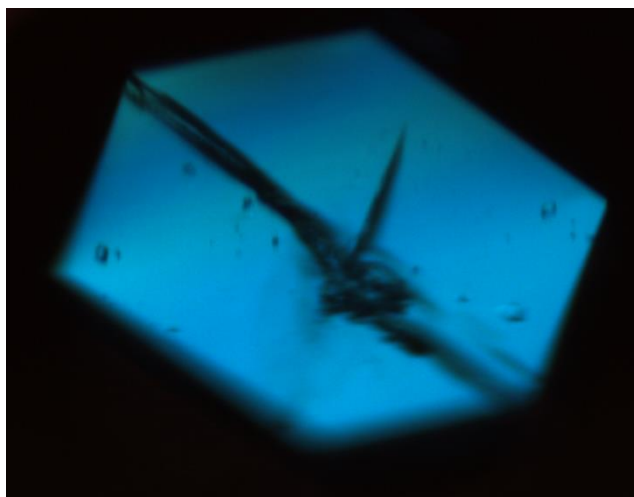


Figura 23. Vista de un cristal obtenido del PCP con el ligante 3

Tercera parte: Caracterización del PCP construido con el ligante 3.

Los cristales color verde (Figura 23) fueron caracterizados mediante la técnica de Rayos X de monocristal. En los resultados de rayos X en monocristal (Figura 24) observamos que el polímero de coordinación generado tiene una forma esférica la cual está constituida por 12 unidades del ligante **3**, también nos indican que efectivamente se generó una unidad de construcción secundaria con forma de paleta de remos, correspondiendo con lo diseñado en la estrategia de trabajo (Esquema 5), donde las esferas amarillas representan los dos átomos de cobre (II), en rojo están representados los átomos de oxígeno provenientes de los ácidos carboxílicos y de negro se muestra el carbazol del ligante carboxilado. En la Figura 25 se muestra como luce el empaquetamiento cristalino del polímero de coordinación poroso generado en tres dimensiones, donde cuatro estructuras

están eclipsando a otras cuatro que se encuentran detrás de ellas, es importante mencionar que las interacciones entre esferas son supramoleculares puente de hidrogeno, lo cual hace que el cristal tenga una mayor estabilidad al ambiente.

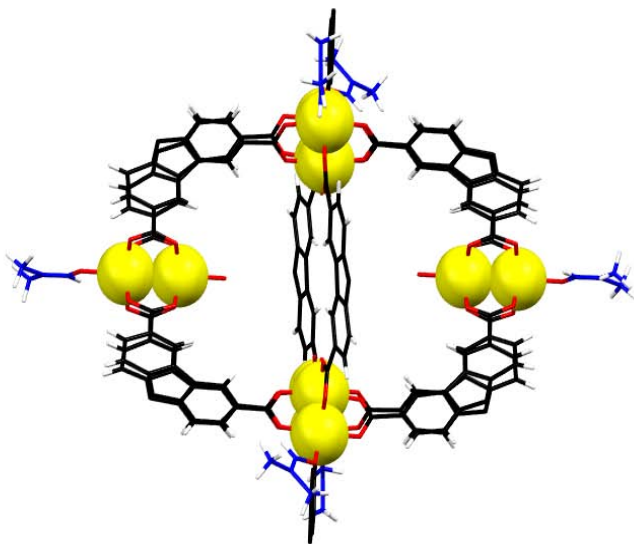


Figura 24. Estructura de rayos X del PCP generado

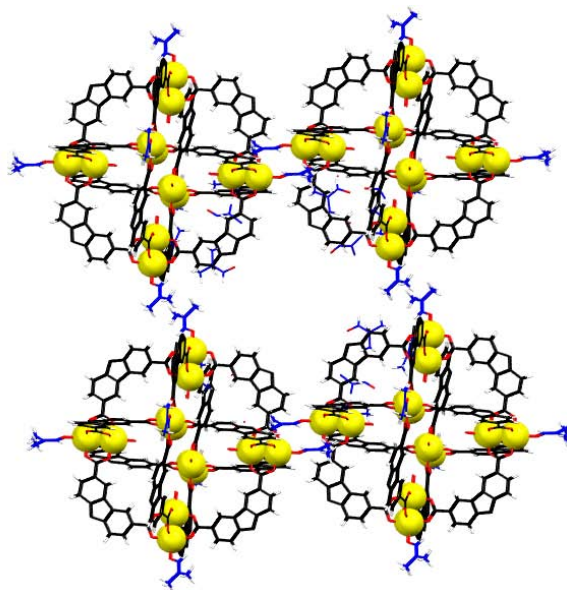


Figura 25. Empaquetamiento cristalino del PCP construido.

Además de los análisis de rayos X de monocristal se realizaron análisis de IR, análisis termogravimétricos. Esto fue para obtener tener una mejor descripción del polímero de coordinación poroso construido.

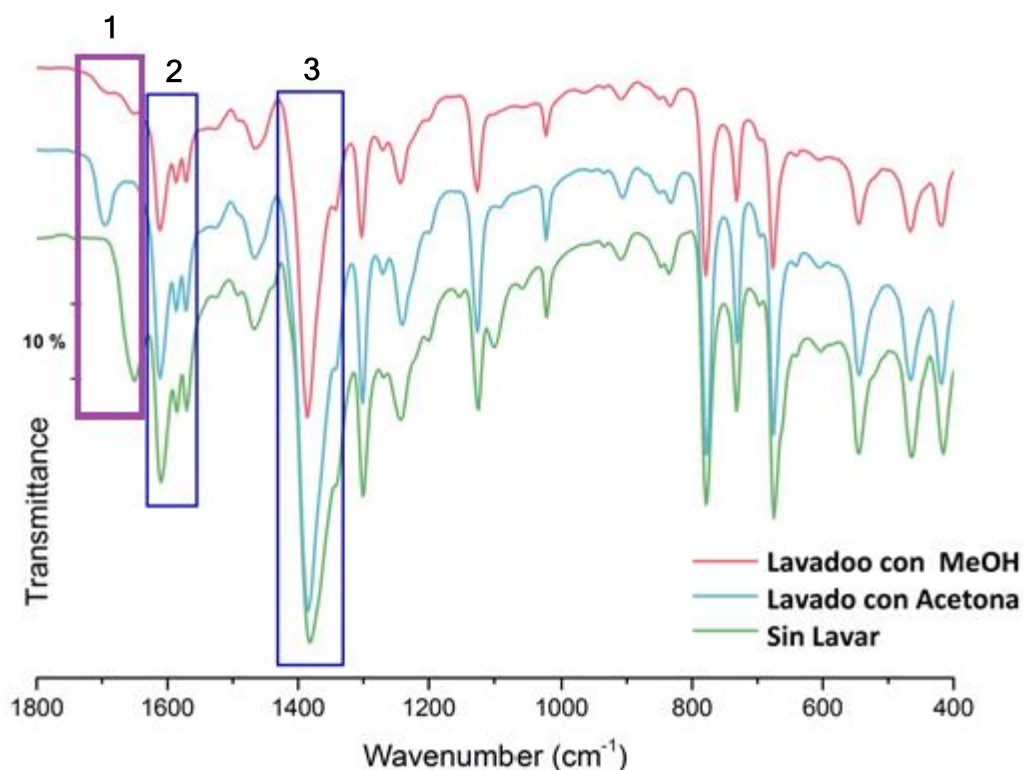


Figura 26. Espectros de IR para el PCP generado con el ligante 3.

El siguiente análisis realizado es espectroscopia de infrarrojo (IR), este análisis se llevó a cabo en tres diferentes análisis, en las que dos de ellas la muestra fue lavada con un disolvente diferente (Figura 26). En color rojo se indica el resultado del espectro de IR con la muestra lavada con metanol, en color azul se muestra el resultado al lavar la muestra con acetona y verde es la muestra sin lavar.

Se observan 3 señales las cuales se resaltan en tres recuadros, la primera es perteneciente a la DMF del disolvente alrededor de 1700 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , esta banda se observa en los tres espectros y la cual se atribuye a disolvente atrapado al interior del sólido poroso, la segunda y tercera señal se observa aproximadamente en 1600 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , estas dos señales son asociadas al

movimiento de vibración asimétrico y simétrico del grupo carbonilo. Las dos señales presentes son características para un compuesto de coordinación con grupos carboxilatos y un centro metálico de cobre.

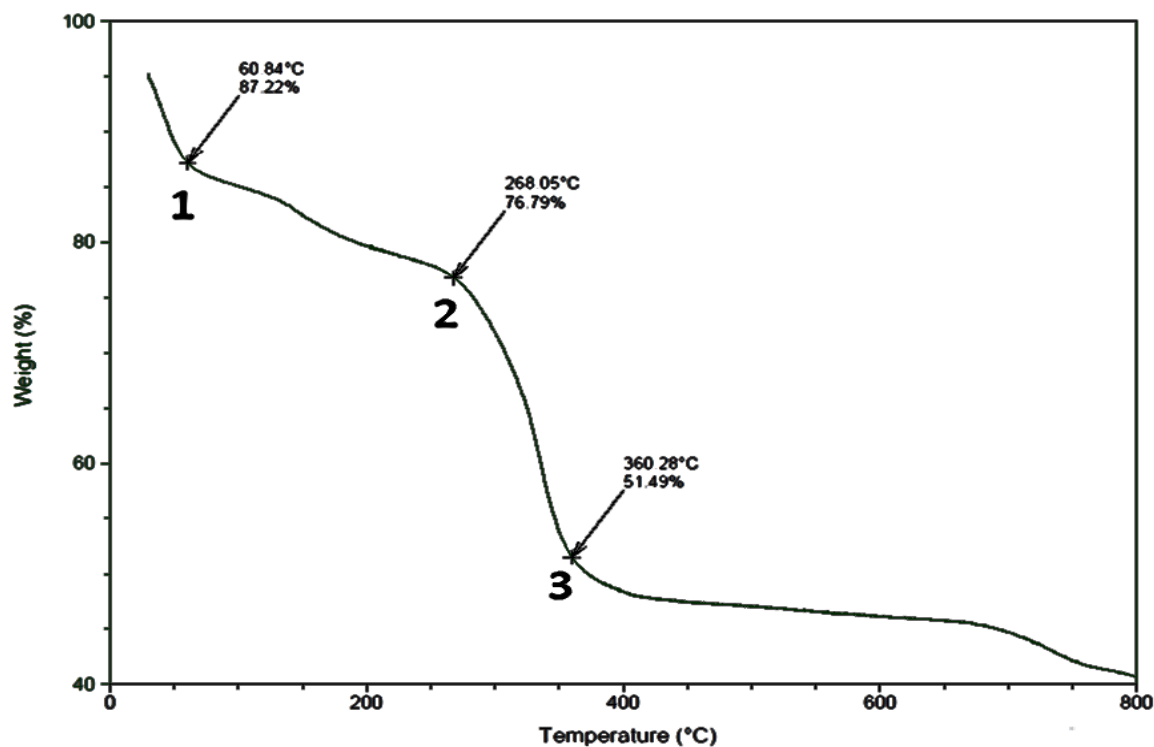


Figura 27. Análisis termogravimétrico para el PCP obtenido con el ligante 3.

En la Figura 27, se muestra el gráfico de TGA donde se observan pérdidas graduales de peso a diferentes temperaturas. La primera pérdida del 12.75% a 60.84°C se asocia a la evaporación del EtOH remanente utilizado en la reacción, la segunda pérdida de 23.21% a 268.05°C se atribuye a la DMF coordinada al Cu del PCP, finalmente la última pérdida de 48.51% a 360.28°C se asocia a la descomposición del polímero de coordinación poroso.

Es importante mencionar que el polímero de coordinación poroso generado se encuentra bajo diversos análisis que nos permitirán conocer más sobre sus propiedades tales como, tamaño de poro interno, tamaño de poros externo, así

como capacidad de adsorción, superficie efectiva del polímero y su resistencia mecánica, los cuales se están llevando a cabo en el IIM de la UNAM.

Conclusiones

Conclusiones

Se lograron sintetizar 6 de los 7 ligantes diseñados en buenos rendimientos mediante una ruta de síntesis no reportada.

Se obtuvieron todos los intermediarios en la familia de ligantes carboxilados, en algunos casos explorando condiciones de reacción no reportadas en la literatura.

Se caracterizaron los intermediarios y los productos finales de reacción mediante técnicas espectroscópicas en disolución tales como espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , espectroscopía de Infrarrojo y espectrometría de Masas, lo cual nos indicó la pureza y la ubicación de los grupos funcionales en el espacio.

Se establecieron condiciones de síntesis solvotérmica mediante la variación de diversos factores tales como la temperatura, número de equivalentes del ligante, mezcla de disolvente, así como la elección de una sal inorgánica.

Se seleccionó y evaluó el ligante **3** para la construcción de un polímero de coordinación poroso, mediante las condiciones de síntesis descritas en el presente trabajo, obteniendo como resultado un sólido cristalino color verde.

Finalmente se caracterizó el sólido cristalino obtenido en la construcción del PCP con el ligante **3**, empleando técnicas en el estado sólido como Rayos X de monocristal, análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de infrarrojo (IR). Obteniendo como resultado una estructura de coordinación en forma esfera la cual se propaga en tres dimensiones y tiene un punto de descomposición aproximado 306°C .

Sección experimental

Parte experimental

Los compuestos fueron caracterizados empleando las técnicas espectroscópicas, infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C y espectrometría de masas (EM). Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher Johns y se reportan en grados centígrados no corregidos. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se realizaron en un espectrofotómetro Bruker Fourier 300 MHz de radiofrecuencia, usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfoxido deuterado. Los desplazamientos químicos de las señales están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz. Los símbolos empleados en la descripción de las señales representan lo siguiente: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple, c = señal cuádruple, q = señal quíntuple, m = señal múltiple, dd = señal doble de doble. Las determinaciones las realice yo bajo la supervisión de la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar responsable del equipo.

Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro IR Brucker Tensor 27 con una región del infrarrojo entre 4000 cm^{-1} y 230 cm^{-1} . Responsable del laboratorio es Q. F. B María del Rosario Patiño Maya quien está capacitada para asesorar sobre los resultados del laboratorio.

Los espectros de masas se registraron en un equipo Jeol The AccuTOF JMS-T100LC, utilizando la técnica DART en altas y bajas, las determinaciones fueron realizadas por la Dra. María del Carmen García González.

La Difracción de Rayos X por Monocristal se determinó en un equipo Bruker Smart Apex, equipado con una radiación Mo ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Las determinaciones fueron realizadas por el M. en C. Simón Hernández Ortega.

El THF se secó y destiló con sodio metálico y benzofenona como indicador visual, el hexano utilizado se purificó en una columna de sílice antes de utilizarse. El curso de las reacciones se monitoreó por cromatografía en capa fina (CCF) utilizando cromofolios marca MACHEREY-NAGEL y tipo xtra sil G/UV ²⁵⁴ con

indicador de fluorescencia. Algunos de los productos fueron purificados por cromatografía en columna CC empleando sílice gel de malla 230x400, marca Sigma Aldrich.

1) Preparación del 3,6-diyodo-9H-carbazol (1)

En un matraz bola de tres bocas de 200 mL, equipado con agitador magnético, termómetro y atmosfera de nitrógeno se colocaron los siguientes reactivos, carbazol (0.500g, 3 mmol), yoduro de potasio (0.650g, 4 mmol), yodato de potasio (0.650g, 3 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 8 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción se calentó a 120°C en reflujo bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, pasado este tiempo se permitió que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, se adicionaron 180 mL de una disolución saturada de sulfito de sodio, se observó que precipita un sólido el cual se filtró al vacío y se recrystalizó en etanol. En cromatografía de capa fina se observa un único analito. Se obtuvo un sólido color café claro con una masa de 1.103g, con un rendimiento del 85% y un punto de fusión 208-210°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3410, 1867, 1736, 1560, 818, 418. ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.54 (d, 2H $J_{meta} = 1.8$ Hz,), 7.63 (dd, 2H $J_{orto} = 8.5$, $J_{meta} = 1.8$ Hz,), 7.33 (d, 2H $J_{orto} = 8.5$ Hz,). Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO- d_6) δ 138.9, 134.17, 129.2, 123.9, 113.6, 82.0. EM (DART alta resolución) experimental m/z 419.8756, calculado (m/z 419.8746) error 2.36 ppm.

2) Preparación del tert-butil 3,6-diyodo-9H-carbazol-9-carboxilato (2)

En un matraz bola de 150 mL, equipado con agitador magnético y atmosfera de nitrógeno se colocaron los siguientes reactivos, **1** (1.000g, 2.4 mmol), dicarbonato de di-ter-butilo (0.450g, 2.6 mmol), 4-(Dimetilamino)-Piridina (0.320g, 2.6 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa durante 24 horas, al

término de este tiempo se retiró el disolvente con ayuda del rotavapor y el sólido obtenido se recrystalizó con etanol. Se obtuvo un sólido color blanco con una masa 1.048 g con un rendimiento del 85% y un punto de fusión 177-181°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2971, 2926, 1726, 1134, 804, 625, 475. ^1H RMN (301 MHz, Cloroformo-d) δ 8.19 (d, 2H $J_{meta} = 1.85$ Hz), 8.02 (d, 2H $J_{meta} = 8.8$ Hz), 7.73 (dd, 2H $J_{orto} = 8.8$ $J_{meta} = 1.85$ Hz), 1.74 (s, 9H). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-d) δ 150.7, 138.1, 136.5, 128.9, 126.8, 118.1, 87.1, 85.1, 28.6. EM (DART alta resolución) experimental m/z 519.9287, calculado (m/z 519.9270) error 3.20 ppm

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

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado con un septum se colocó, **2** (0.500 g, 0.96 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF seco. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 2.3 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi en hexanos, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 2 horas. Una vez concluidas las 2 horas se retiró el baño de hielo seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150 g de hielo seco pulverizado evitando la entrada de humedad. Se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color amarillo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución acuosa de NaOH 2M, se realizó una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentraron en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta alcanzar un pH de 1, se observó la formación de un precipitado color blanco, al finalizar la adición de

HCl se deja en agitación vigorosa durante 10 minutos al concluir la agitación el sólido se filtró al vacío y se recristalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.198 g, con un rendimiento del 58% y un punto de fusión superior a 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3052, 2955, 2932, 2633, 1679, 1245, 769. ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.76 (d, 2H $J_{meta} = 1.8$ Hz), 8.24 (dd, 2H $J_{orto} = 8.8$, $J_{meta} = 1.8$ Hz), 8.08 (dd, 2H $J = 8.8$, Hz), 1.70 (s, 9H). ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO- d_6) δ 167.2, 149.1, 140.9, 129.0, 126.2, 124.6, 122.0, 115.7, 85.4, 27.8. EM (DART alta resolución) experimental m/z 356.1137, calculado (m/z 356.1134) error 0.90 ppm.

4) Preparación del 3,6-dibromo-9H-carbazol (4)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocó, carbazol (0.500 g, 3 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de DMF. Se bajó la temperatura hasta 0°C con ayuda de un baño de hielo/sal, la mezcla de reacción se dejó bajo agitación durante 10 minutos al término de este tiempo se agregó gota a gota de una jeringa NBS (2.140 g, 12mmol) previamente disuelta en 3 mL de THF la adición duro aproximadamente con una duración de 30 minutos, al término de la adición se permitió que el baño de hielo se disolviera y la nueva mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente dejándose bajo agitación vigorosa durante 24 horas, concluyendo las el tiempo de reacción se adicionan 90 mL de agua observándose la formación de un precipitado color blanco amarillento se filtró al vacío y se recristalizó con etanol. Se obtuvo un sólido color blanco amarillento, con masa 0.85 g, con un rendimiento del 87% y un punto de fusión 210-212°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3417, 1869, 1763, 1532, 1493, 801, 423, ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo- d) δ 8.12 (d, 2H $J_{meta} = 2.0$ Hz), 7.51 (dd, 2H $J_{orto} = 8.6$, $J_{meta} = 2$ Hz), 7.30 (d, 2H $J_{orto} = 8.5$ Hz). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo- d) δ 137.9, 128.9, 123.7, 122.8, 112.2, 111.8. EM (DART alta resolución) experimental m/z 325.8997, calculado (m/z 325.9003) error -1.73 ppm.

5) Preparación del 3,6-dibromo-9-metil-9H-carbazol (5)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos **4** (0.500 g, 1.53 mmol), 3.5 mL de una solución acuosa al 50% de NaOH y 5mL de benceno como disolvente, BTEAC (cloruro de trietilbencil amonio) (7mL, 40) mmol. La reacción se dejó bajo agitación durante 15 minutos, al término de este tiempo, con ayuda de una jeringa se agregó gota a gota y bajo constante agitación el yodometano (0.186 mL, 3 mmol), al concluir la adición la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa durante 2 horas. Pasando el tiempo señalado la reacción es vertida sobre 50 mL de agua destilada y se dejó bajo agitación durante toda una noche, el sólido obtenido fue purificado mediante CC con una mezcla 9:1 hexano/AcOEt. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.505, con un rendimiento del 97 % y un punto de fusión 115-177°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2922, 2818, 1845, 1707, 1586, 1567, 1235, 783. Espectro de ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.42 (m, 2H), 7.61 – 7.50 (m, 2H), 7.35 – 7.17 (m, 2H). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 139.4, 128.7, 122.9, 122.8, 111.6, 109.7, 28.9. EM (DART alta resolución) experimental m/z 339.9159, calculado (m/z 339.9159), error - 0.07 ppm

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

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocaron los siguientes reactivos, **5** (0.500 g, 1.5 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 3.6 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 2 horas concluyendo el tiempo de reacción se retiró el baño de hielo

seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150 g de hielo seco pulverizado tratando de que al sistema entre la menor cantidad de humedad. Se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color café se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución de NaOH 2M, se realizó una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentran en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta llevar un pH de 1, se observa la formación de un precipitado color café oscuro, al finalizar la adición de HCl se deja en agitación vigorosa durante 10 minutos el vaso de precipitado que contiene el precipitado al concluir la agitación el sólido se filtró al vacío y se recrystalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color café claro con una masa 0.220 g, con un rendimiento del 52% y un punto de fusión superior a los 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2934, 2817, 2617, 2524, 1899, 1668, 1277, 764. ^1H RMN (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 9.53 – 8.43 (m, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.64 (m, 2H), 4.50 – 3.16 (m, 2H). ^{13}C RMN (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 167.9, 143.8, 127.7, 122.7, 122.2, 121.8, 109.4, 29.5. EM (DART alta resolución) experimental 270.0760, calculado (m/z 270.0766), error -2.05 ppm

7) Preparación del 3,6-dibromo-9-etil-9H-carbazol (7)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos: **4** (0.500 g, 1.53 mmol), 3.5 mL de una solución acuosa al 50% de NaOH, 5mL de benceno como disolvente, BTEAC (cloruro de trietilbencil amonio) (7mL, 40) mmol. La reacción se dejó bajo agitación durante 15 minutos, al término de este tiempo, con ayuda de una jeringa se agregó gota a gota y bajo constante agitación el yodoetano (0.24 mL, 3 mmol), al concluir la adición la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa durante 2 horas. Pasando el tiempo señalado la reacción es vertida sobre 50 mL de agua destilada y se dejó bajo agitación durante toda una

noche, el sólido obtenido fue purificado mediante cromatografía en columna con una mezcla 9:1 hexano/AcOEt. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.475g, con un rendimiento del 87% y un punto de fusión 135-137°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3060, 3001, 2970, 2931, 2191, 1842, 1567, 1433, 790. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.11 (d, 2H $J_{meta} = 2.0$, Hz,), 7.54 (dd, 2H $J_{orto} = 8.7$, $J_{meta} = 1.9$ Hz,), 7.26 (d, 2H $J_{orto} = 8.7$ Hz,), 4.28 (q, 2H $J = 7.2$ Hz,), 1.38 (t, 3H $J = 7.2$ Hz,). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 138.4, 128.6, 123.1, 122.9, 111.5, 109.7, 37.4, 13.3. EM (DART alta resolución) experimental m/z 353.9320, calculado (m/z 353.9316), error 1.28 ppm

8) Preparación del ácido 9-etil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (8)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocó el siguiente reactivo, **7** (0.5 g, 1.4 mmol) con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 3.6 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 2 horas concluyendo el tiempo de reacción se retiró el baño de hielo seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150 g de hielo seco pulverizado tratando de que al sistema entre la menor cantidad de humedad. Se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color amarillo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución de NaOH 2M, se realizó una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentran en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta llevar un pH de 1, se observó la formación de un precipitado color blanco amarillento al finalizar la adición de HCl se dejó en agitación vigorosa durante 10 minutos

el recipiente que tienen el precipitado blanco al concluir la agitación el sólido se filtra al vacío y se recristaliza con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.19 g, con un rendimiento del 47% y un punto de fusión superior a los 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2979, 2941, 2817, 2621, 2533, 1669, 1254, 767. ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.84 (d, 2H $J_{meta} = 1.7$ Hz,), 8.07 (dd, 2H $J_{orto} = 8.7$, $J_{meta} = 1.7$ Hz,), 7.69 (d, 2H $J_{orto} = 8.7$ Hz,), 4.46 (q, 2H $J = 6.9$ Hz,), 1.29 (t, 3H $J = 6.3$ Hz,). ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO- d_6) δ 167.8 , 142.8 , 127.7 , 122.8 , 122.2 , 122.0 , 109.4 , 37.6 , 13.7 . EM (DART alta resolución) experimental m/z 284.0923, calculado (m/z 284.0922), error 0.22 ppm.

9) Preparación del 3,6-dibromo-9-propil-9H-carbazol (9)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos **4** (0.5 g, 1.53 mmol), 3.5 mL de una solución acuosa al 50% de NaOH, 5mL de benceno como disolvente, BTEAC (cloruro de trietilbencil amonio) (7mL, 40) mmol. La reacción se dejó bajo agitación durante 15 minutos, al término de este tiempo, con ayuda de una jeringa se agregó gota a gota y bajo constante agitación el yodopropano (0.32 mL, 3 mmol), al concluir la adición la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa durante 2 horas. Pasando el tiempo señalado la reacción es vertida sobre 50 mL de agua destilada y se dejó bajo agitación durante toda una noche, el sólido obtenido fue purificado mediante CC con una mezcla 9:1 hexano/AcOEt. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.490g, con un rendimiento del 87% y un punto de fusión 86-88°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3419, 3064, 2962, 2927, 2872, 1856, 1716, 1466, 794. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo- d) δ 8.12 (d, 2H $J_{meta} = 2.0$, Hz,), 7.53 (dd, 2H $J_{orto} = 8.7$ Hz, $J_{meta} = 2.0$ Hz,), 7.25 (d, 2H $J_{orto} = 8.6$, Hz), 4.20 (t, 2H $J = 7.1$ Hz,), 1.86 (h, 2H $J = 7.3$ Hz,), 0.92 (t, 3H $J = 7.4$ Hz,). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo- d) δ 139.0, 128.6 , 123.0 , 122.8 , 111.5 , 110.0 , 44.4 , 21.8 , 11.3. EM (DART alta resolución) experimental m/z 367.9485, calculado (m/z 367.9472), error 1.30 ppm.

10) Preparación del ácido 9-propil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (10)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocaron los siguientes reactivos, **9** (0.500 g, 1.4 mmol) con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 3.6 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 4 horas, concluyendo el tiempo de reacción se retiró el baño de hielo seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150g de hielo seco pulverizado tratando de que al sistema entre la menor cantidad de humedad, se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color amarillo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución de NaOH 2M, se realiza una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentran en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta llevar a pH de 1, se observa la formación de un precipitado color café claro al finalizar la adición de HCl se dejó en agitación vigorosa durante 10 minutos el recipiente que tienen el precipitado blanco al concluir la agitación el sólido se filtró al vacío y se recrystalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.260g, un rendimiento del 54% y un punto de fusión superior a los 280°C . IR (ATR) cm^{-1} v: 2966, 2887, 2820, 2633, 1677, 1248. ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.83 (d, 2H $J_{meta} = 2.1$ Hz), 8.06 (d 2H $J_{meta} = 8.7$ Hz), 7.70 (dd, 2H $J_{orto} = 8.7$, $J_{meta} = 2.1$ Hz), 4.39 (m, 2H), 2.00 – 1.58 (m, 2H), 1.12 – 0.62 (m, 3H). ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO- d_6) δ 167.8, 143.3, 127.6, 122.7, 122.2, 121.9, 109.6, 44.2, 21.8, 11.3. EM (DART alta resolución) experimental m/z 298.1080, calculado (m/z 298.1079), error 0.42 ppm.

11) Preparación del 3,6-dibromo-9-isopropil-9H-carbazol (11)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético se colocaron los siguientes reactivos **4** (0.500 g, 1.53 mmol), 3.5 mL de una solución acuosa al 50% de NaOH, 5mL de benceno como disolvente, BTEAC (cloruro de trietilbencil amonio) (7mL, 40) mmol. La reacción se dejó bajo agitación durante 15 minutos, al término de este tiempo, con ayuda de una jeringa se agregó gota a gota y bajo constante agitación el yodoisopropano (0.32 mL, 3 mmol), al concluir la adición la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa durante 2 horas. Pasando el tiempo señalado la reacción es vertida sobre 50 mL de agua destilada y se dejó bajo agitación durante toda una noche, el sólido obtenido fue purificado mediante CC con una mezcla 9:1 hexano/AcOEt. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.338g, un rendimiento del 60% y un punto de fusión 115-117°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2975, 2931, 2874, 1589, 1564, 1433, 1279, 795. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.14 (d, 2H $J_{meta} = 2.0$, Hz), 7.52 (dd, 2H $J_{orto} = 8.8$, $J_{meta} = 2.0$ Hz), 7.37 (d, 2H $J = 8.8$, Hz), 4.91 (dq, 1H $J = 14.0$, 7.1 Hz), 1.67 (d, 3H $J = 7.0$ Hz). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 137.9, 128.3, 123.5, 122.8, 111.4, 111.2, 46.7, 20.3. EM (DART alta resolución) experimental 367.9477, calculado (m/z 367.9472), error 1.42 ppm.

12) Preparación del ácido 9-isopropil-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (12)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocaron los siguientes reactivos, **11** (0.500 g, 1.4 mmol) con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 3.6 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 4 horas, concluyendo el tiempo de reacción se retiró el baño de hielo

seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150g de hielo seco pulverizado tratando de que al sistema entre la menor cantidad de humedad, se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color amarillo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución de NaOH 2M, se realiza una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentran en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta llevar un pH de 1, se observa la formación de un precipitado color blanco amarillento al finalizar la adición de HCl se dejó en agitación vigorosa durante 10 minutos el recipiente que tienen el precipitado blanco al concluir la agitación el sólido se filtró al vacío y se recrystalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.21g, un rendimiento del 50% y un punto de fusión superior a los 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2984, 2933, 2615, 2525, 1666, 1270, 768, 542. ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ 8.86 (d, 2H $J_{meta} = 1.6$ Hz,), 8.10 (dd, 2H $J_{orto} = 8.5$ Hz, $J_{meta} = 1.7$ Hz,), 7.72 (d, 2H $J_{orto} = 8.6$ Hz,), 4.49 (m, 2H), 1.32 (m, 6H). ^{13}C RMN (76 MHz, DMSO- d_6) δ 143.3, 128.2, 123.3, 122.7, 122.5, 109.9, 38.1, 14.2. EM (DART alta resolución) experimental m/z 298.1071, calculado (m/z 298.1079), error -2.80 ppm.

13) Preparación 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (13)

En una matraz bola con tres bocas de 200 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y termómetro se colocaron los siguientes reactivos, carbazol (0.500g, 3 mmol), 1-iodo-4-nitrobenzene (0.9 g, 3.6 mmol), CuI (0.046 g, 0.24 mmol), K_2CO_3 (0.17 g, 12 mmol), 18-corona-6 (0.026 g, 6 mmol), con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de DMF. En el seno de la reacción se burbujeo nitrógeno por 15 minutos al finalizar el burbujeo se calentó a 120°C en reflujo bajo agitación vigorosa durante 12 horas, al término de este tiempo se interrumpió la reacción adicionando 180 mL de agua, se

observó la formación de un precipitado color café oscuro el cual se filtró al vacío, por CCF se observa dos manchas la primera corresponde a materia prima y la segunda al producto de interés, se purificó mediante recristalización con metanol. Se obtuvo un sólido color amarillo con masa 0.7503g, un rendimiento del 87% y un punto de fusión 149-152°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3052, 2920, 1590, 1322, 848, 746, 691. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.45 (d, 2H = 1.7 Hz), 8.14 (dd, 2H $J_{orto} = 9.0$, $J_{meta} = 1.7$ Hz), 7.77 (d, 2H $J = 9.0$ Hz), 7.58 – 7.24 (m, 5H). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 145.4, 143.4, 139.4, 126.3, 126.1, 125.1, 123.7, 120.8, 120.2, 109.24. EM (DART impacto electrónico) m/z experimental 289, calculado (m/z 288).

14) Preparación del 3,6-dibromo-9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol (14)

En una matraz bola con tres bocas de 200 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y termómetro se colocaron los siguientes reactivos, **13** (0.500g, 1.7 mmol), NBS (1.230 g, 7 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregaron 5 mL de DMF. Se calentó a 120°C en reflujo bajo agitación vigorosa durante 4 horas, al concluir este tiempo la reacción se suspende mediante la adición de 180 mL de agua, se observó la formación de un precipitado color amarillo el cual es filtrado al vacío y recristalizado con una mezcla acetonitrilo/acetona. Se obtuvo un sólido color amarillo con una masa 0.64g, un rendimiento del 83% y un punto de fusión superior a los 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 3065, 1730, 1502, 1432, 1330, 664. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.49 (AA'-BB', 2H), 8.19 (d, 2H $J_{meta} = 1.9$ Hz), 7.72 (AA'-BB', 2H), 7.54 (dd, 2H $J_{orto} = 8.8$, $J_{meta} = 1.9$ Hz), 7.32 (d, 2H $J_{orto} = 8.8$). ^{13}C RMN (75 MHz, THF-*d*₈) δ 142.1, 138.7, 129.2, 126.7, 125.0, 124.3, 123.2, 120.9, 113.4, 111.1. EM (DART alta resolución) m/z experimental 446.9183, calculado (m/z 446.9166), error 3.72 ppm.

15) Preparación del ácido 9-(4-nitrofenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (15)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocaron los siguientes reactivos, **14** (0.500 g, 1.2 mmol), con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 3 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi la adición se llevó a cabo en tres porciones cada una de ellas de 1 mL hasta sumar los 3 mL en total, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 3 horas, concluyendo el tiempo de reacción se retiró el baño de hielo seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150g de hielo seco pulverizado tratando de que al sistema entre la menor cantidad de humedad. Se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abrió el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color rojo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución de NaOH 2M, se realizó una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentraron en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta llevar a pH de 1, se observó la formación de un precipitado color blanco, al finalizar la adición de HCl se dejó en agitación vigorosa durante 10 minutos el vaso de precipitado que contiene el sólido obtenido, al concluir la agitación el sólido se filtró al vacío y se recristalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color anaranjado. ^1H NMR (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.12 (d, 2H $J_{meta} = 2.0$ Hz), 7.51 (dd, 2H $J_{orto} = 8.6$, $J_{meta} = 2$ Hz), 7.30 (d, 2H $J_{orto} = 8.5$ Hz). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 137.9, 128.9, 123.7, 122.8, 112.2, 111.8.

16) Preparación del 9-(4-iodofenil)-9H-carbazol (16)

En una matraz bola con tres bocas de 200 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y termómetro se colocaron los siguientes reactivos, carbazol (0.500 g, 3 mmol), diiodobenceno (1.972 g, 6 mmol), CuI (0.023 g, 0.242mmol K₂CO₃ (0.85 g, 6 mmol), 18-corona-6 (0.013 g, 3 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de DMPU. En el seno de la reacción se burbujeo nitrógeno por 15 minutos al finalizar el burbujeo se calentó a 140°C en reflujo bajo agitación vigorosa durante 30 minutos, al término de este tiempo se interrumpió la reacción adicionando 180 mL de agua, se forma un precipitado color café oscuro el cual es filtrado al vacío, por CCF se observa la presencia de 3 manchas donde la primera pertenece a materia prima, la segunda es el producto de interés y la tercera a un subproducto, posteriormente se disolvió el sólido en DCM y se extrajo con una solución saturada de NH₄Cl (2 x 50mL). La fase orgánica fue secada con Na₂SO₄ anhídrido e impregnado con sílice gel y concentrada en el rotavapor. El producto de interés es purificado mediante CC, esta es eluida mediante una mezcla 9:1 hexano/AcOEt. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.8271g, un rendimiento del 75% y un punto de fusión 139-141°C. IR (ATR) cm⁻¹ v: 3050, 1933, 1898, 1592, 1445, 1309. ¹H NMR (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.23 – 8.13 (m, 2H), 8.01 – 7.92 (m, 2H), 7.53 – 7.28 (m, 8H). ¹³C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 140.9, 139.4, 137.9, 129.3, 126.4, 123.9, 120.7, 120.6, 109.9. EM (DART alta resolución) experimental m/z 3070.0100, calculado (m/z 370.0092), error 0.82 ppm.

17) Preparación del 3,6-dibromo-9-(4-iodofenil)-9H-carbazol (17)

En una matraz bola con tres bocas de 200 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y termómetro se colocaron los siguientes reactivos, **16** (0.500 g, 1.3 mmol), NBS (0.960 g, 5.4 mmol) y con ayuda de una jeringa se agregó 5 mL de DMF. Se calentó a 120°C en reflujo bajo agitación

vigorosa durante 3 horas, al término de este tiempo la reacción se suspendió por adición de agua 100 mL observando la formación de un precipitado color blanco el cual fue filtrado al vacío y recristalizado con metanol. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.6414 g, un rendimiento del 90% y un punto de fusión superior a los 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 1584, 1490, 1466, 1431, 1225, 1005, 792. ^1H RMN (300 MHz, Cloroformo-*d*) δ 8.16 (d, 2H $J_{meta} = 2.0$, Hz,), 7.92 (d, 2H $J_{orto} = 8.7$ Hz,), 7.49 (dd 2H, $J_{orto} = 8.7$, $J_{meta} = 1.9$ Hz,), 7.35 – 7.13 (m, 2H). ^{13}C RMN (75 MHz, Cloroformo-*d*) δ 139.5, 139.3, 136.5, 129.5, 128.7, 124.0, 123.3, 113.3, 111.2, 92.9. EM (DART alta resolución) experimental m/z 527.8305, calculado (m/z 527.8282), error 437 ppm.

18) Preparación del ácido 9-(4-carboxifenil)-9H-carbazol-3,6-dicarboxílico (18)

En un matraz bola de 100 mL, equipado con agitador magnético, atmosfera de nitrógeno y sellado de la mejor manera con un septum se colocó, **17** (0.500g, 0.96 mmol), con ayuda de una jeringa se agregó 10 mL de THF. Se bajó la temperatura hasta -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona, la mezcla de reacción se dejó en agitación vigorosa durante 15 minutos, concluyendo este tiempo se agregó con ayuda de una jeringa 4.3 mL de una disolución 2.5 M de n-BuLi, la nueva mezcla de reacción se dejó bajo agitación vigorosa a una temperatura de -78°C durante 3 horas, concluyendo el tiempo de reacción se retiró el baño de hielo seco/acetona e inmediatamente se agregaron 150g de hielo seco pulverizado tratando de que al sistema entre la menor cantidad de humedad. Se permitió que el exceso de hielo seco escapara por dos agujas que perforan el septum, una vez que el matraz ya no contiene hielo seco se abre el sistema y se eliminó en su totalidad el THF residual con ayuda del rotavapor, al sólido formado color amarillo se le agregó 20 mL de agua destilada y 80 mL de una disolución de NaOH 2M, se realizó una extracción con DCM (2 X 30 mL) las dos fracciones de la fase acuosa se concentraron en un vaso de precipitado y se agregó HCl concentrado hasta

llevar a pH de 1, se observa la formación de un precipitado color blanco, al finalizar la adición de HCl se dejó en agitación vigorosa durante 10 minutos el vaso de precipitado que contiene el precipitado blanco al concluir la agitación el sólido se filtró al vacío y se recristalizó con una mezcla 4:1 etanol/DCM. Se obtuvo un sólido color blanco con masa 0.1905, un rendimiento del 53% y un punto de fusión superior a los 280°C. IR (ATR) cm^{-1} v: 2955, 2866, 2639, 2539, 2362, 1681, 1270. ^1H RMN (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9.07 – 8.89 (d, 2H J_{meta} = 1.4, Hz.), 8.08 (dd, 2H J_{orto} = 8.7, J_{meta} = 1.4 Hz.), 7.87 – 7.57 (m, 4H), 7.41 (d, 2H J_{orto} = 8.7 Hz.). ^{13}C RMN (76 MHz, DMSO- d_6) δ 168.1, 167.1, 143.5, 140.1, 131.9, 131.1, 128.9, 127.3, 124.3, 123.5, 123.3, 110.5. EM (DART alta resolución) experimental m/z 376.0819, calculado (m/z 376.0821), error -0.41 ppm.

19) Preparación del polímero de coordinación poroso PCP.

En un frasco de vidrio de 4 mL con taparroca se agregaron los siguientes reactivos, **3** (10 mg, 0.028 mmol), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6.5 mg, 0.028 mmol) y una 1.5 mL de una mezcla 1:1 de DMF/EtOH, la mezcla de reacción se homogenizó y se calentó durante 24 horas a una temperatura de 100°C en una estufa para material de vidrio. Al concluir el tiempo de calentamiento se retiró el frasco de la estufa y se permitió que alcanzara temperatura ambiente. El resultado son cristales color verde.

Anexo

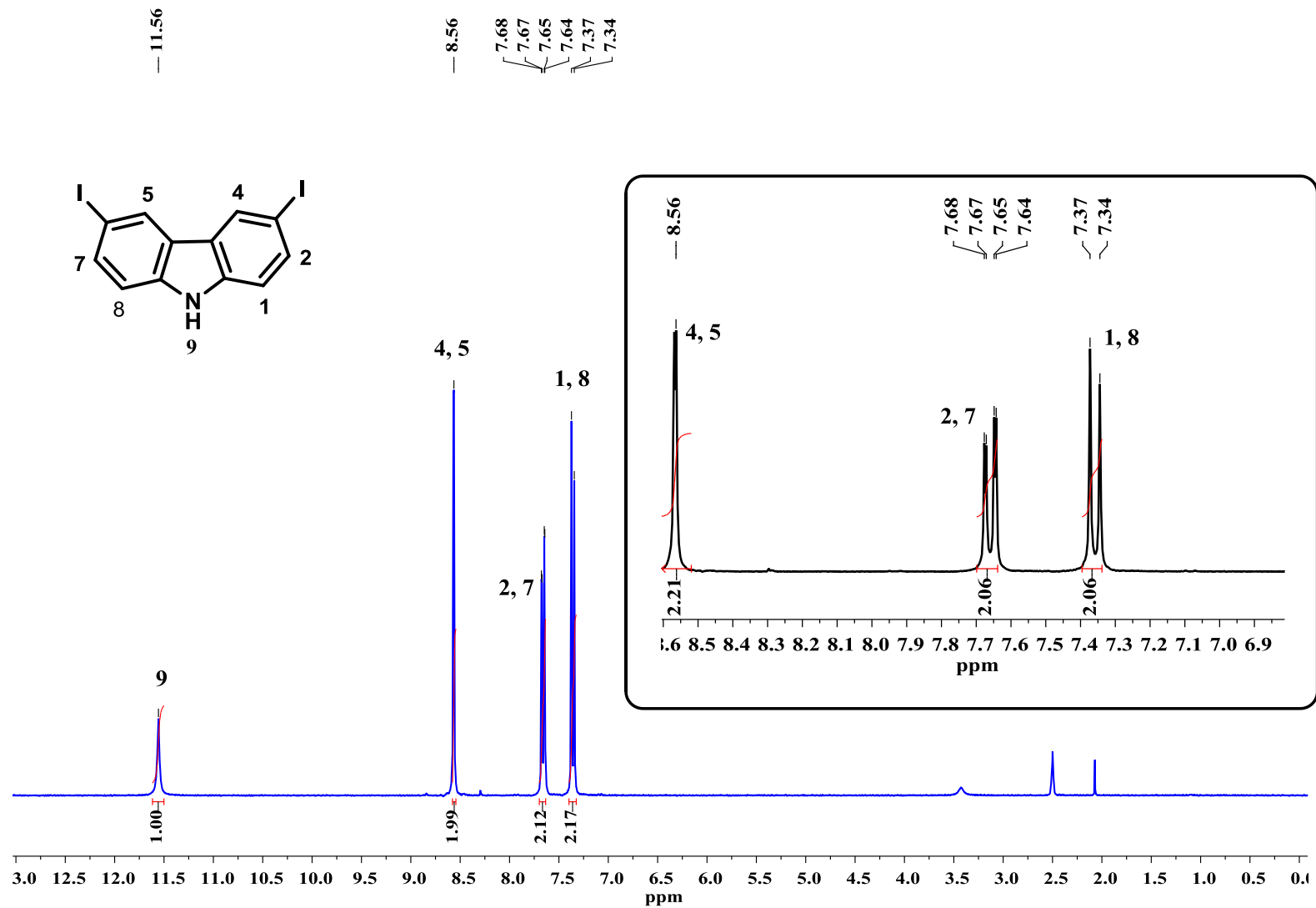


Figura 28. Espectro $\text{RMN-}^1\text{H}$ del compuesto 1 en $\text{DMSO } d_6$ a 300 MHz.

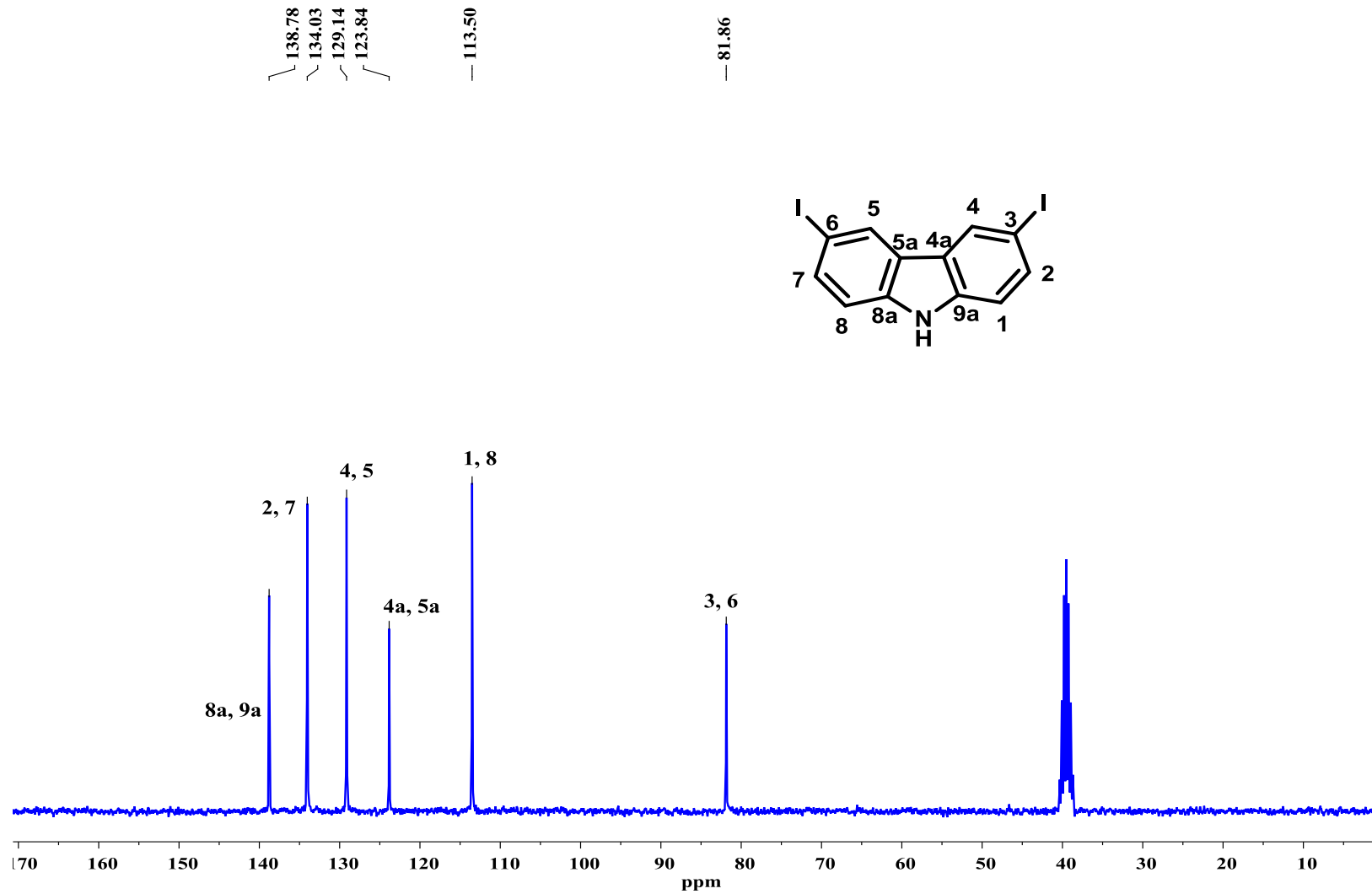


Figura 29. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 1 en $\text{DMSO } d_6$ a 75 MHz.

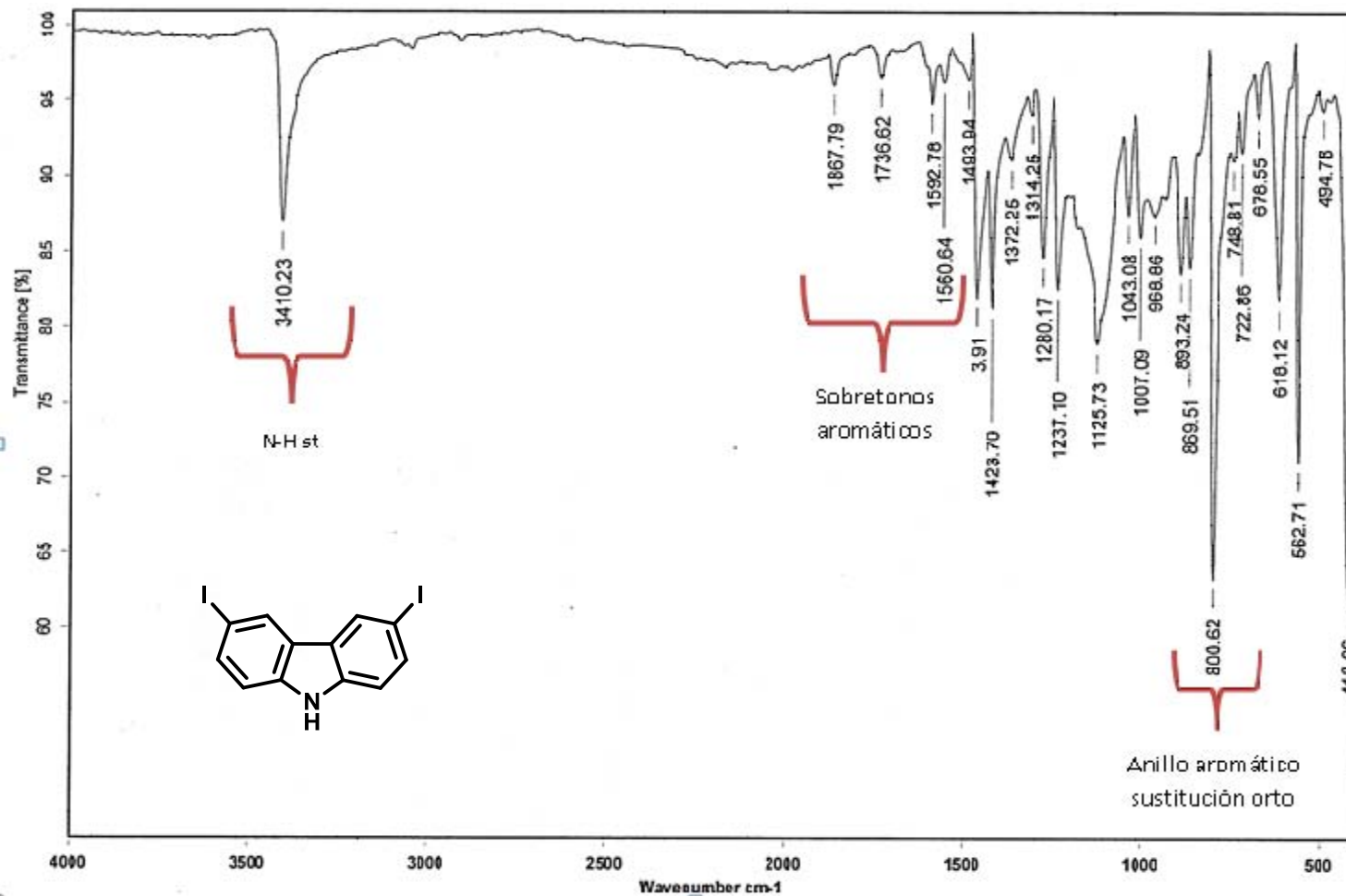


Figura 30. Espectro IR-FT del compuesto 1

Data:2963 JAL-CBZ12

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio I Operador:Carmen Garcia/Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1..1)

Acquired:9/23/2015 2:59:53 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:9/15/2016 11:46:52 AM

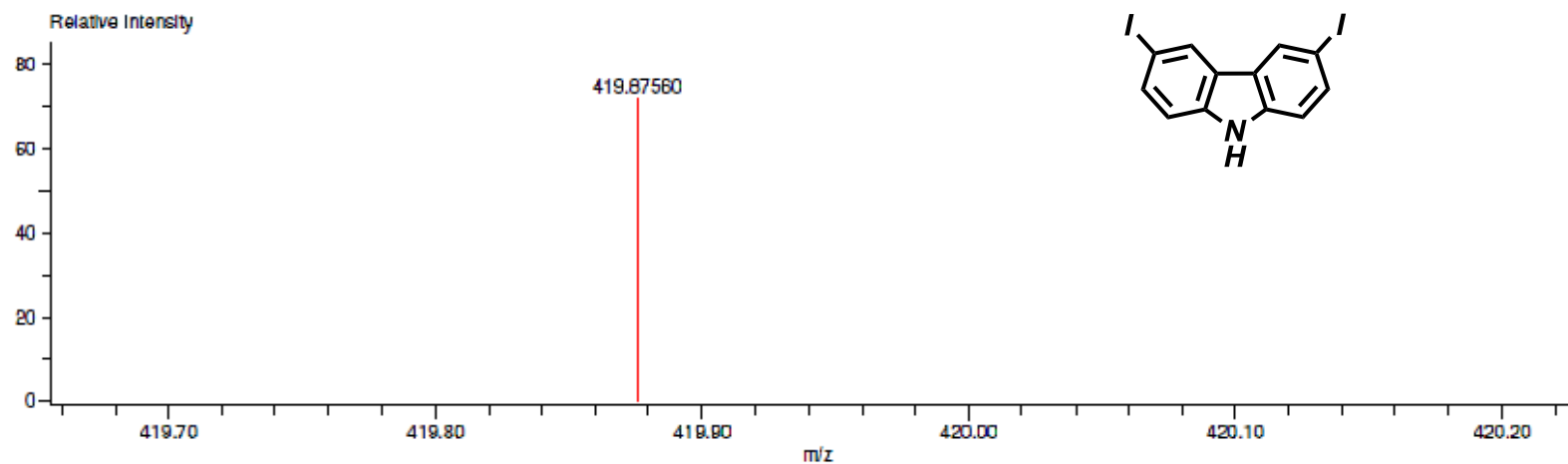
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 30.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 100, ¹H:0 .. 200, ¹²⁷I:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 1



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
419.87560	12641.25	419.87461	0.99	2.36	¹² C ₁₂ ¹ H ₈ ¹²⁷ I ₂ ¹⁴ N ₁	8.5

Figura 31. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 1

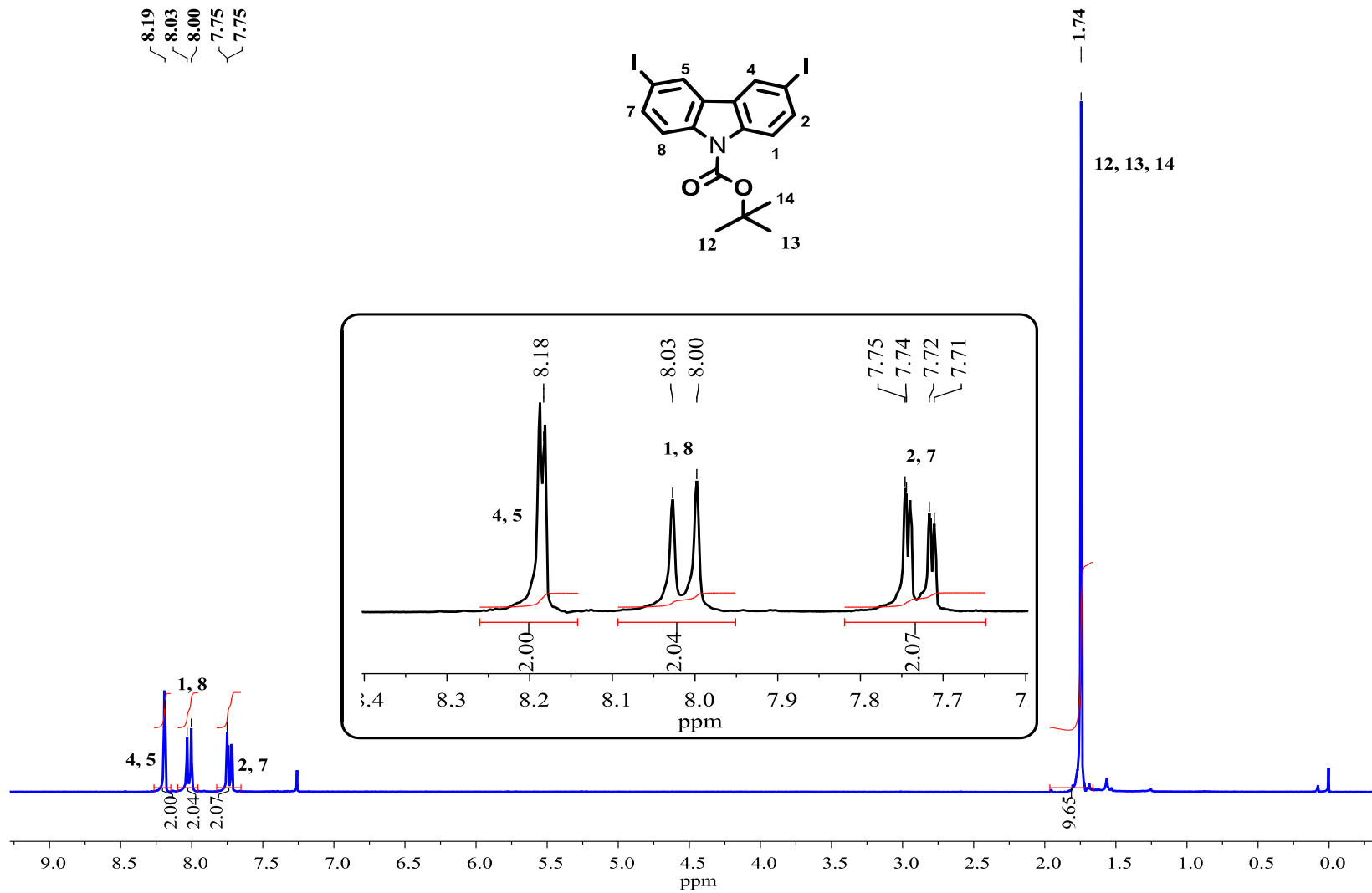


Figura 32. Espectro RMN-¹H del compuesto 2 en CDCl₃ a 300 MHz.

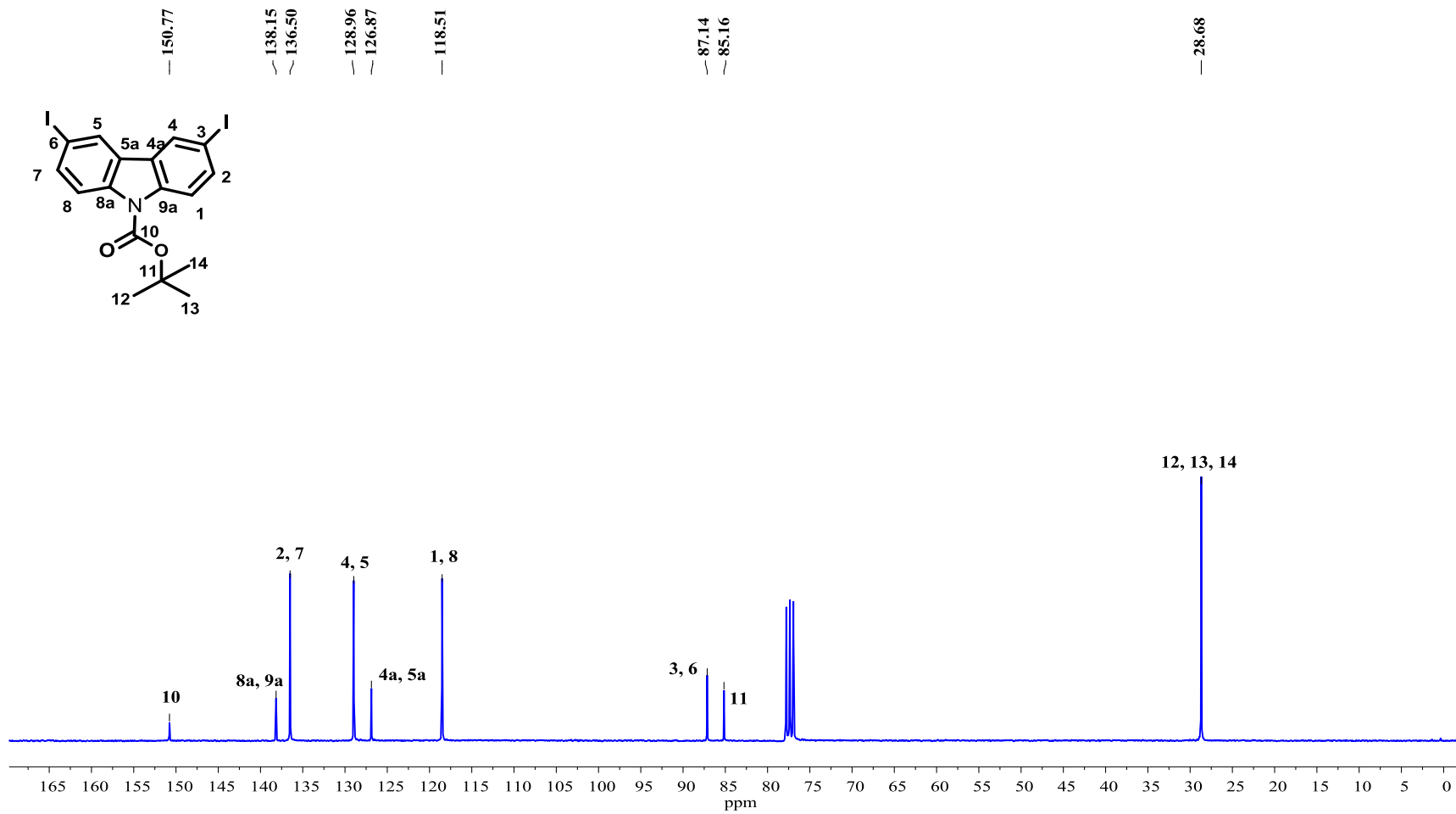


Figura 33. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 2 en CDCl_3 a 75 MHz.

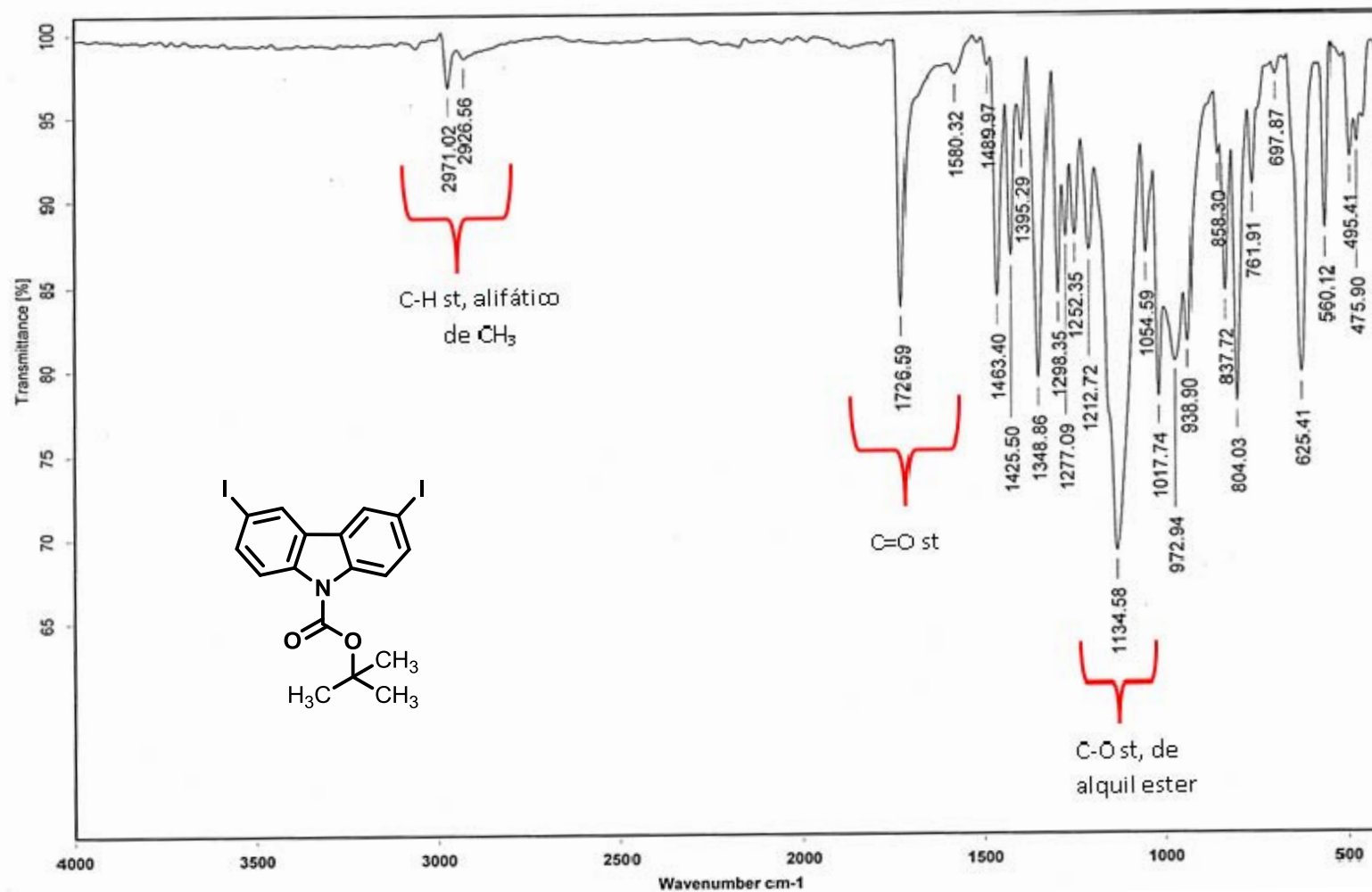


Figura 34. Espectro IR-FT del compuesto 2

Data:3100

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio / Operador: Carmen Garcia-Javier perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1..1)

Acquired:10/5/2015 3:28:15 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:3/15/2016 11:52:08 AM

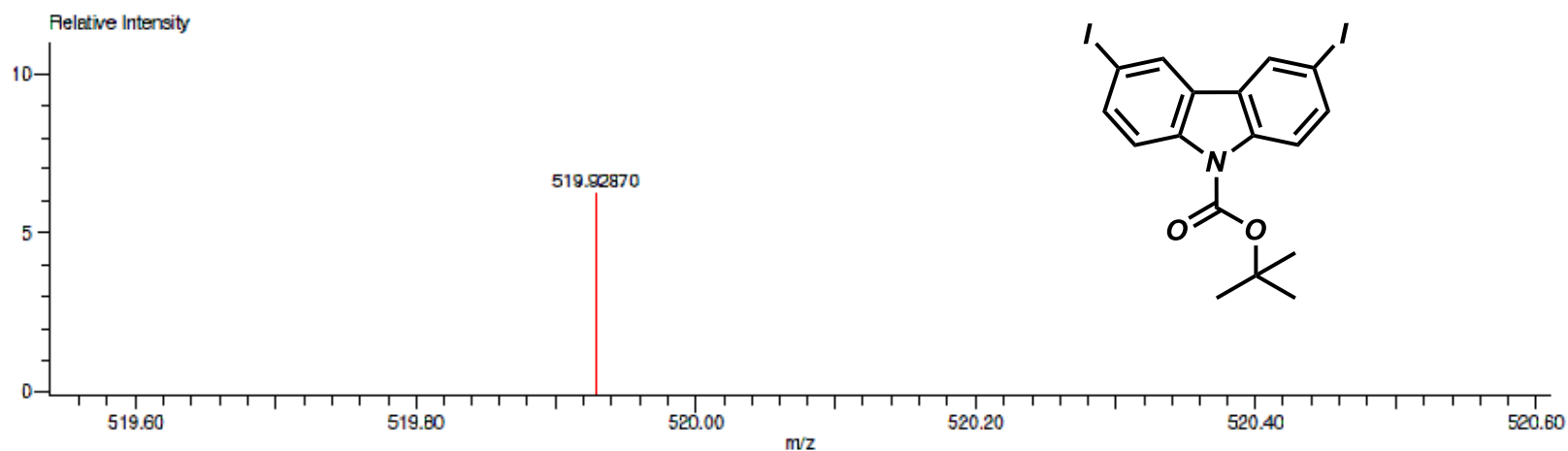
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 15.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 100, ¹H:0 .. 200, ¹⁷O:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 1, ¹⁶O:0 .. 2



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
------	-----------	------------	-----------------------	-----------------------	------------------	---------------------

Figura 35. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 2

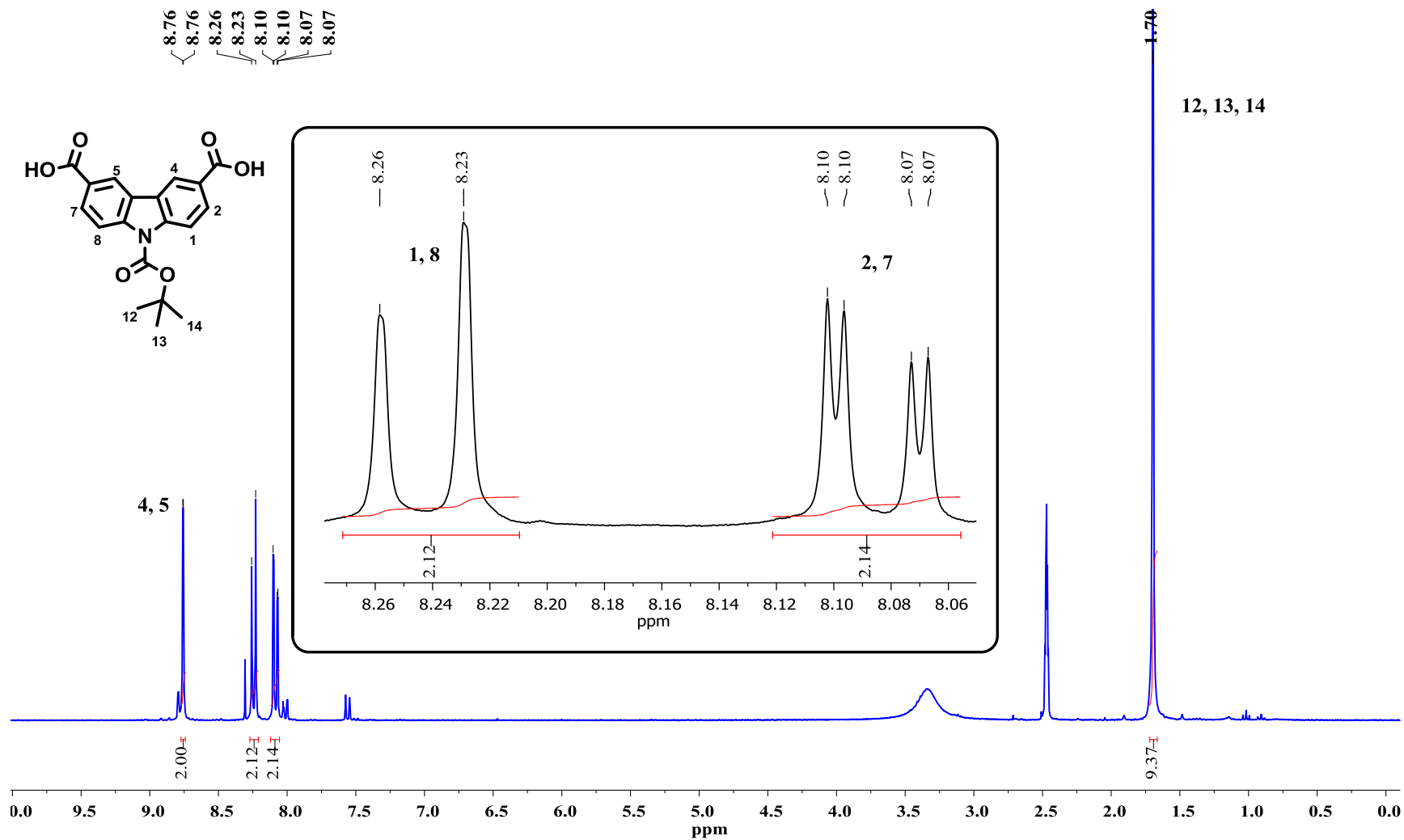


Figura 36. Espectro RMN-¹H del compuesto 3 en DMSO d₆ a 300 MHz.

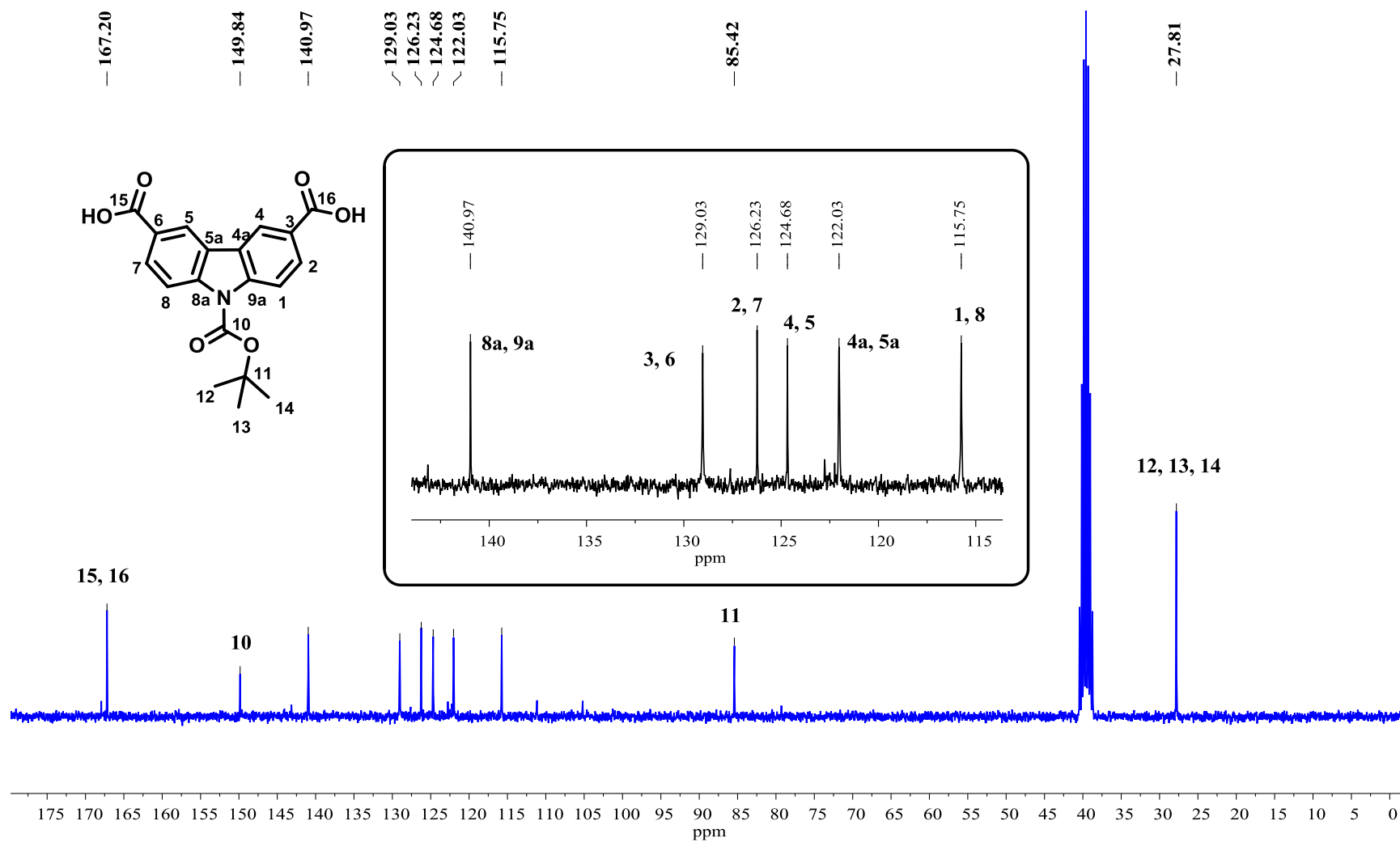


Figura 37. Espectro RMN-¹³C del compuesto 3 en DMSO d₆ a 75 MHz.

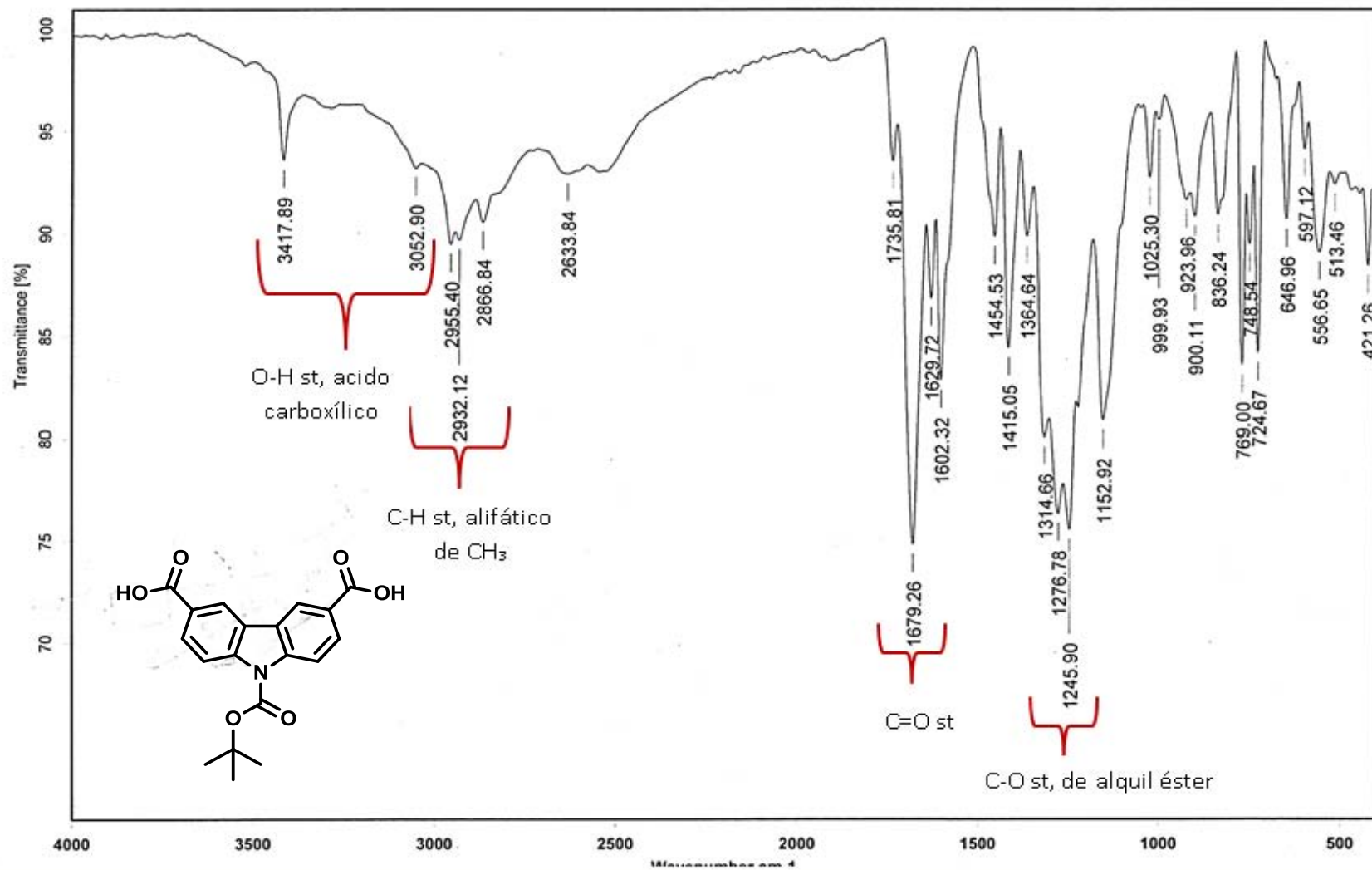


Figura 38. Espectro IR-FT del compuesto 3

Data:2985 JAL-CARB-BOC

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio I Operador:Carmen Garcia yJavier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 4.3...

Acquired:9/25/2015 3:40:53 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:9/25/2015 4:15:17 PM

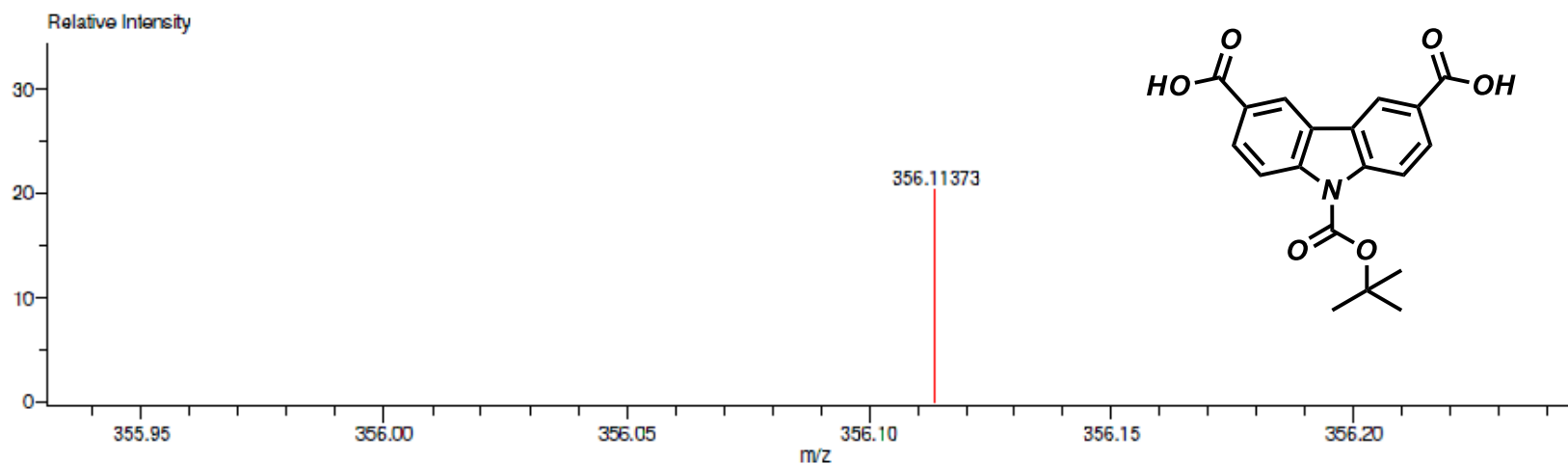
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:2.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 30.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 56, ¹H:0 .. 120, ¹⁴N:0 .. 1, ¹⁶O:0 .. 6



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
356.11373	3006.13	356.11341	0.32	0.90	¹² C ₁₉ ¹ H ₁₈ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₅	11.5

Figura 39. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 3

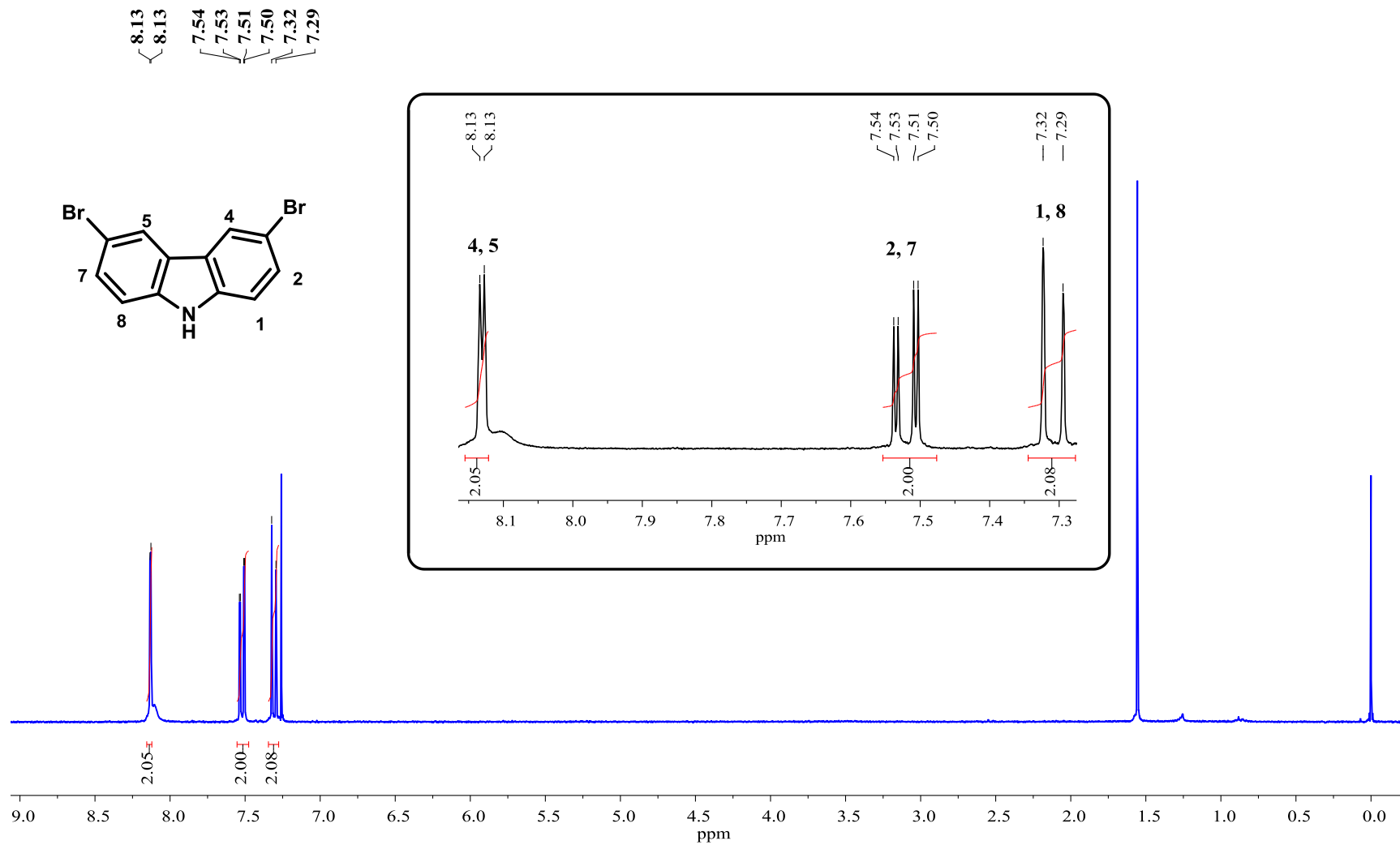


Figura 40. Espectro RMN-¹H del compuesto 4 en CDCl₃ a 300 MHz.

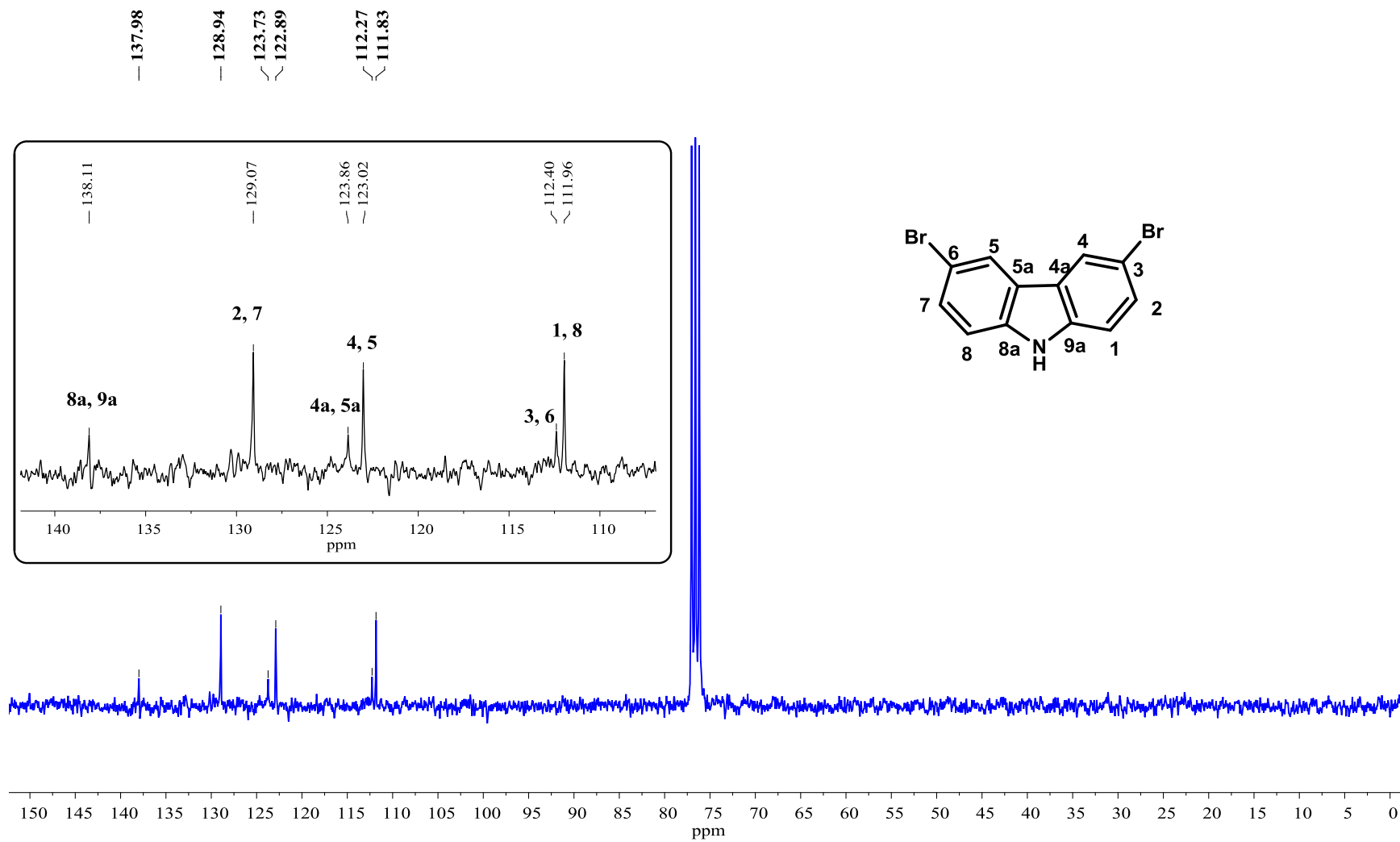


Figura 41. Espectro RMN-¹³C del compuesto 4 en CDCl₃ a 75 MHz.

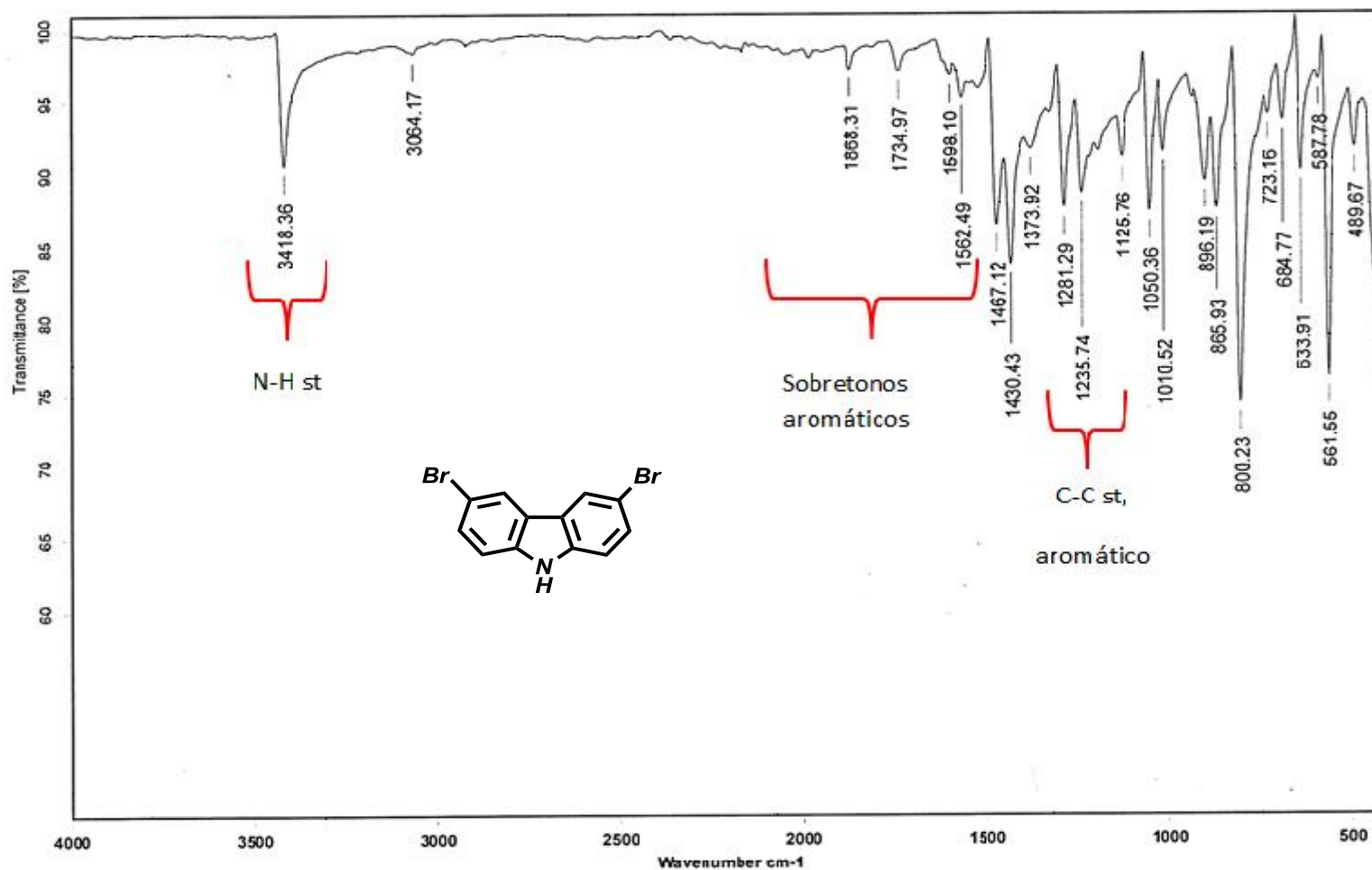


Figura 42. Espectro IR-FT del compuesto 4

Data:1287 AG-109

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/ Operador:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0.4...

Acquired:4/13/2016 3:15:23 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/15/2016 10:28:57 AM

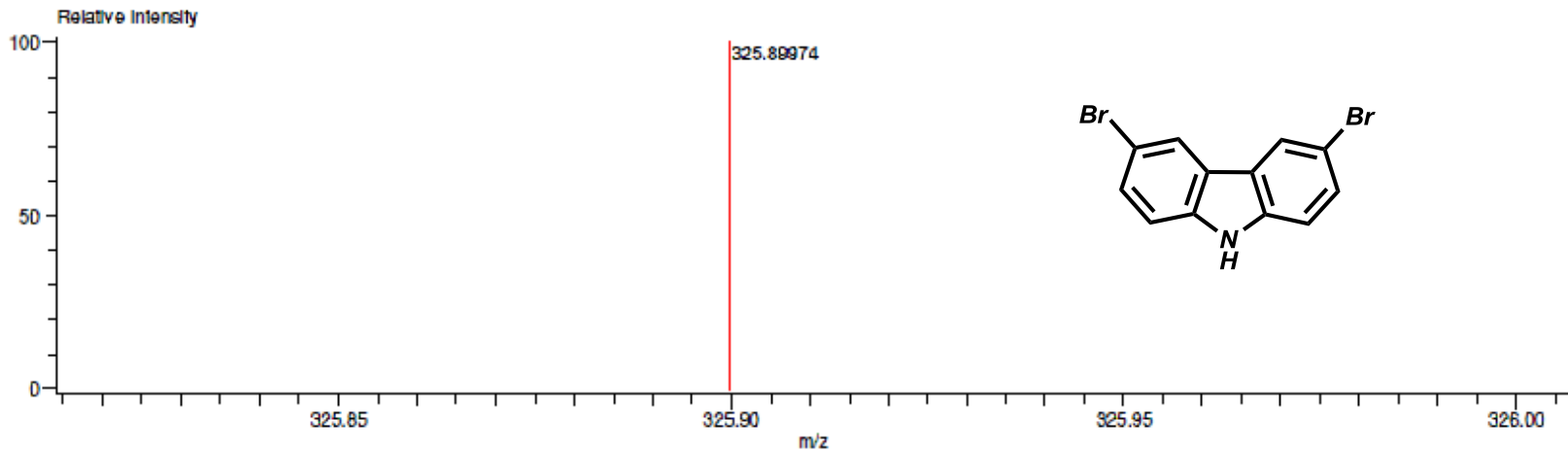
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 100, ¹H:0 .. 100, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 1



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
325.89974	4783.75	325.90030	-0.56	-1.73	¹² C ₁₂ ¹ H ₇ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₁	8.5

Figura 43. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 4

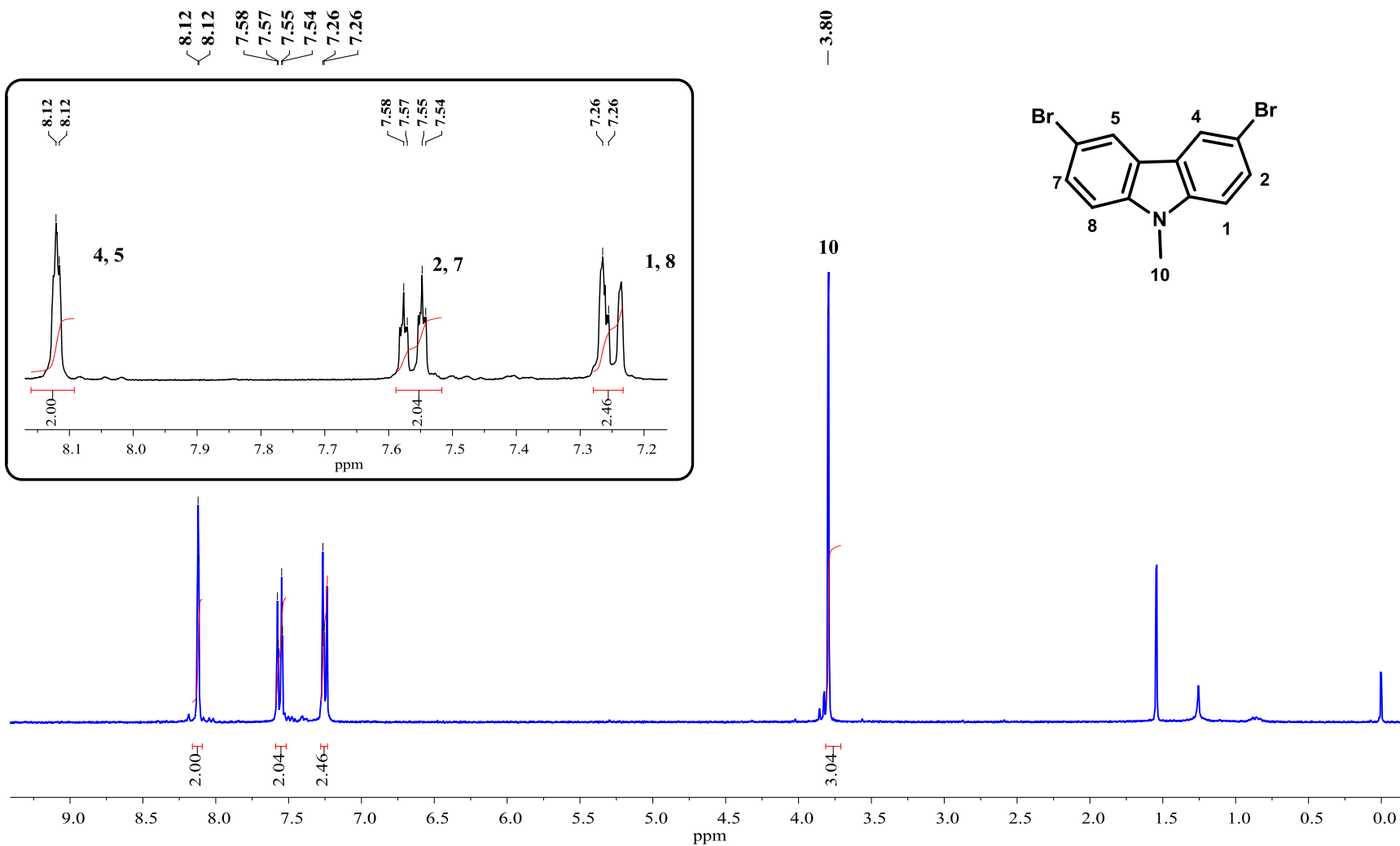


Figura 44. Espectro RMN- ^1H del compuesto 5 en CDCl_3 a 300 MHz.

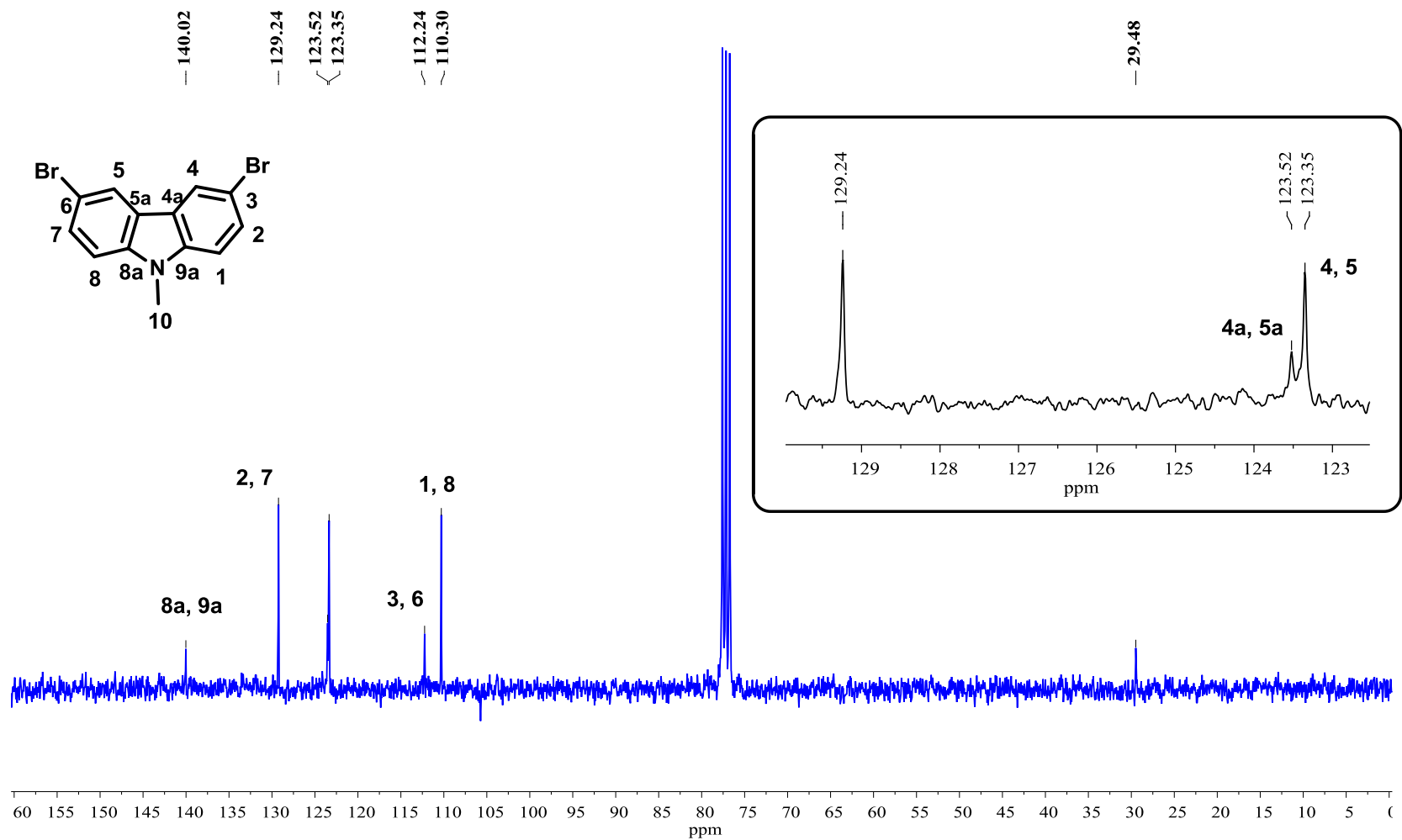


Figura 45. Espectro RMN-¹³C del compuesto 5 en CDCl₃ a 75 MHz.

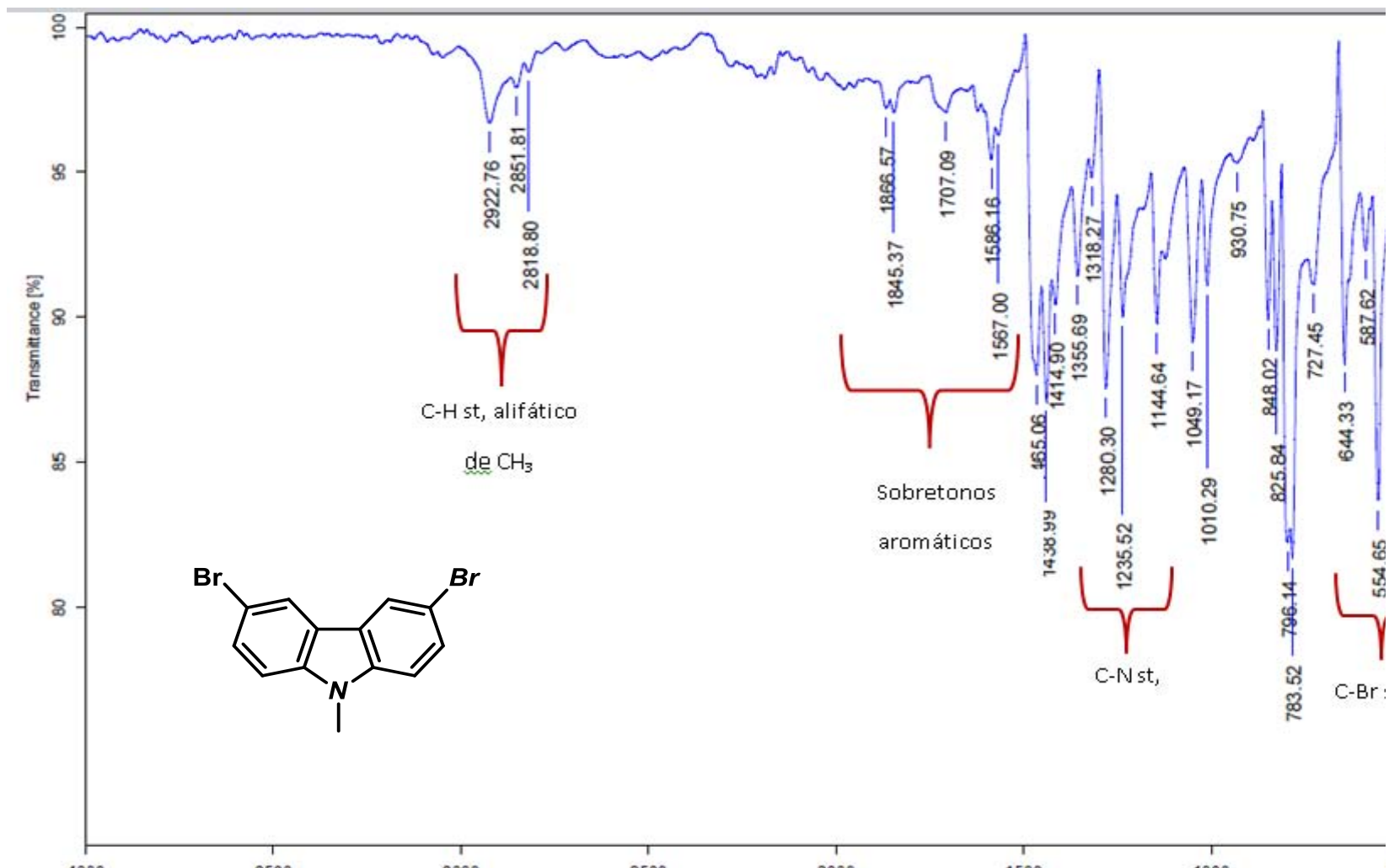


Figura 46. Espectro IR-FT del compuesto 5

Data:1039 AG-114

Sample Name:Dr Rodriguez Braullo / Operador:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0.5...

Acquired:3/17/2016 1:03:16 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Gal_Peg_600

Created:4/4/2016 10:58:58 AM

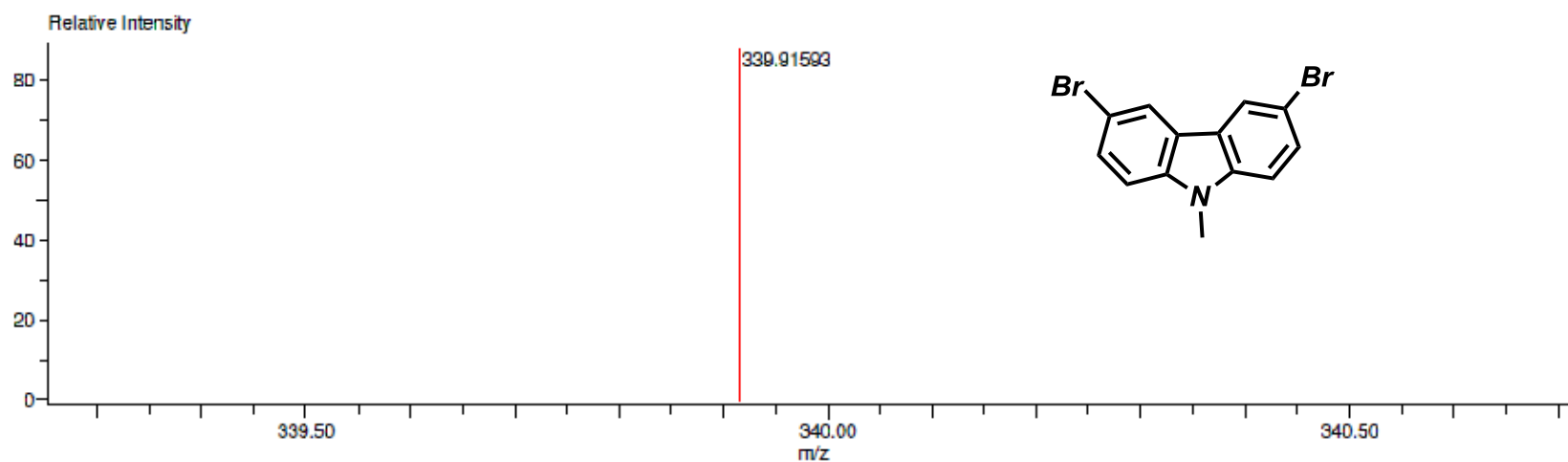
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 40, ¹H:0 .. 40, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 1



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
339.91593	25250.25	339.91595	-0.02	-0.07	¹² C ₁₃ ¹ H ₁₀ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₁	8.5

Figura 47. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 5

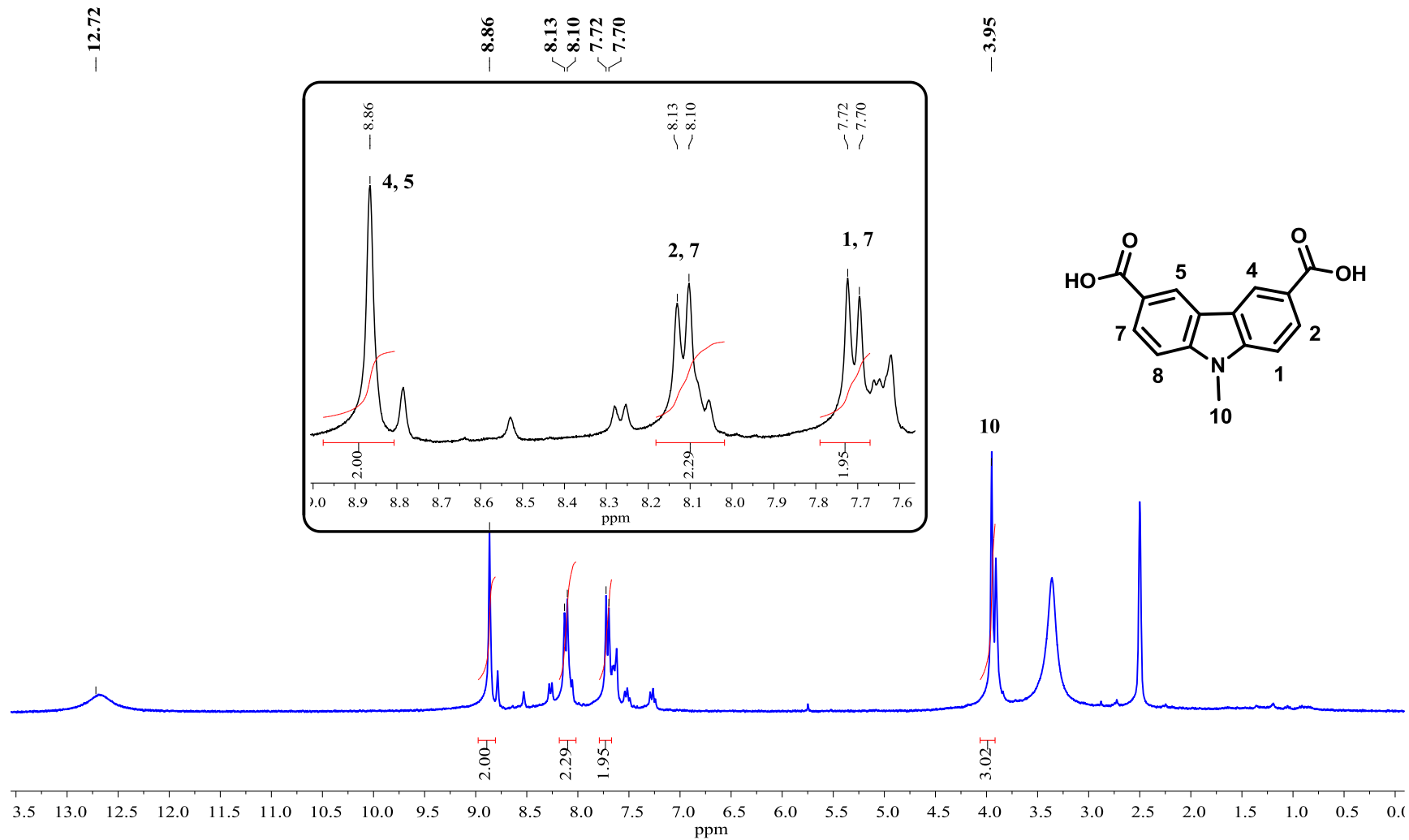


Figura 48. Espectro RMN-¹H del compuesto 6 en DMSO d₆ a 300 MHz.

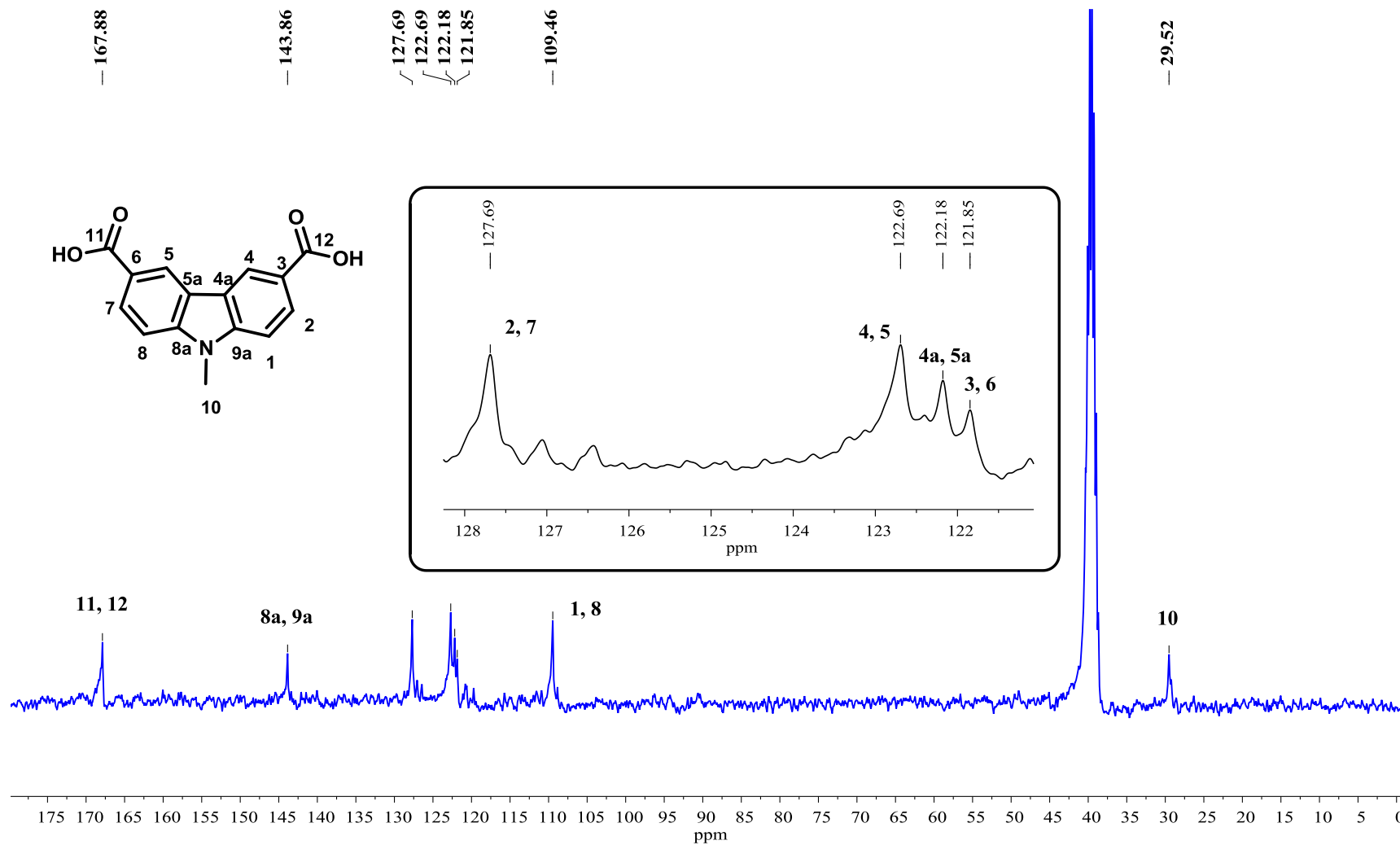


Figura 49. Espectro RMN-¹³C del compuesto 6 en DMSO d₆ a 75 MHz.

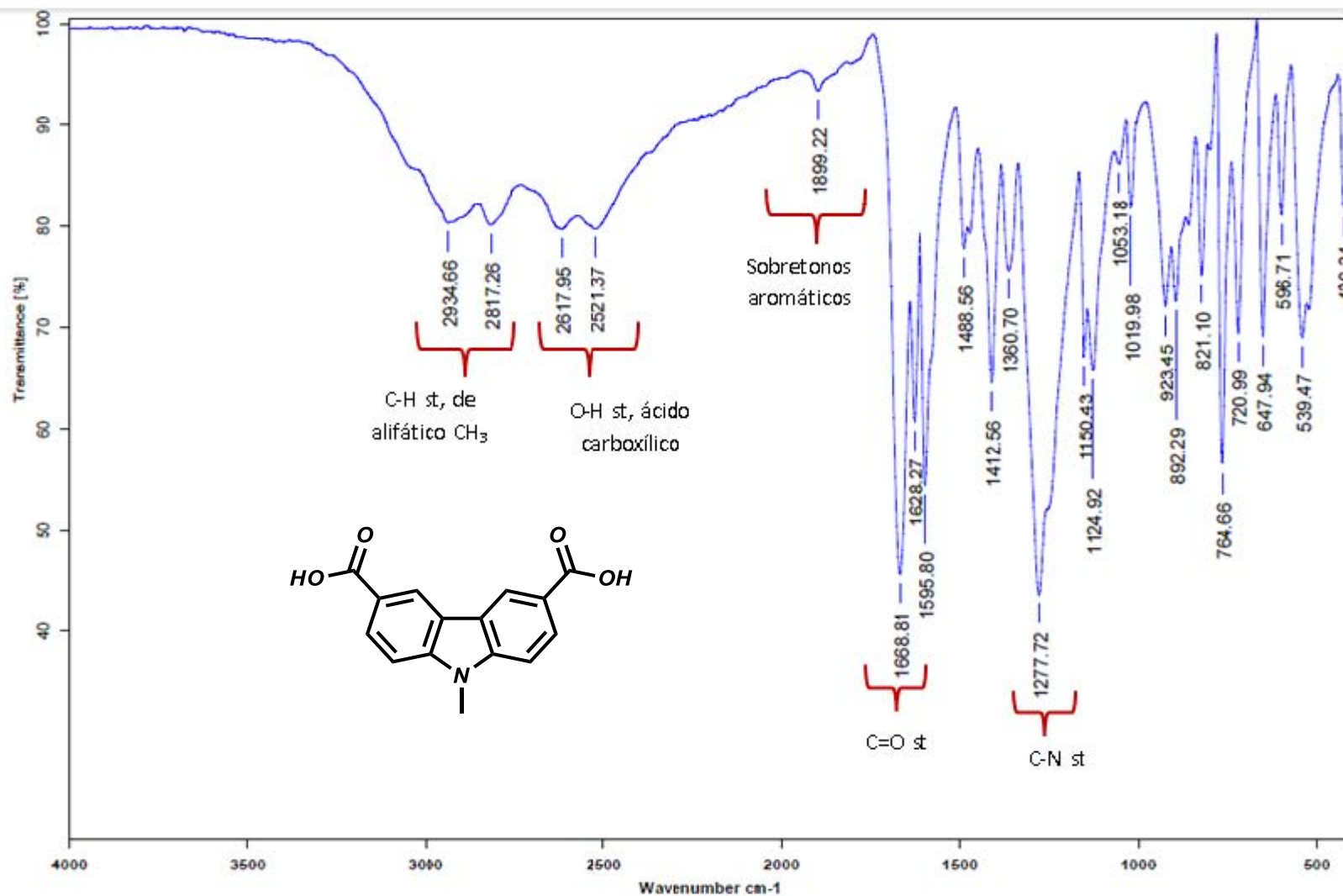


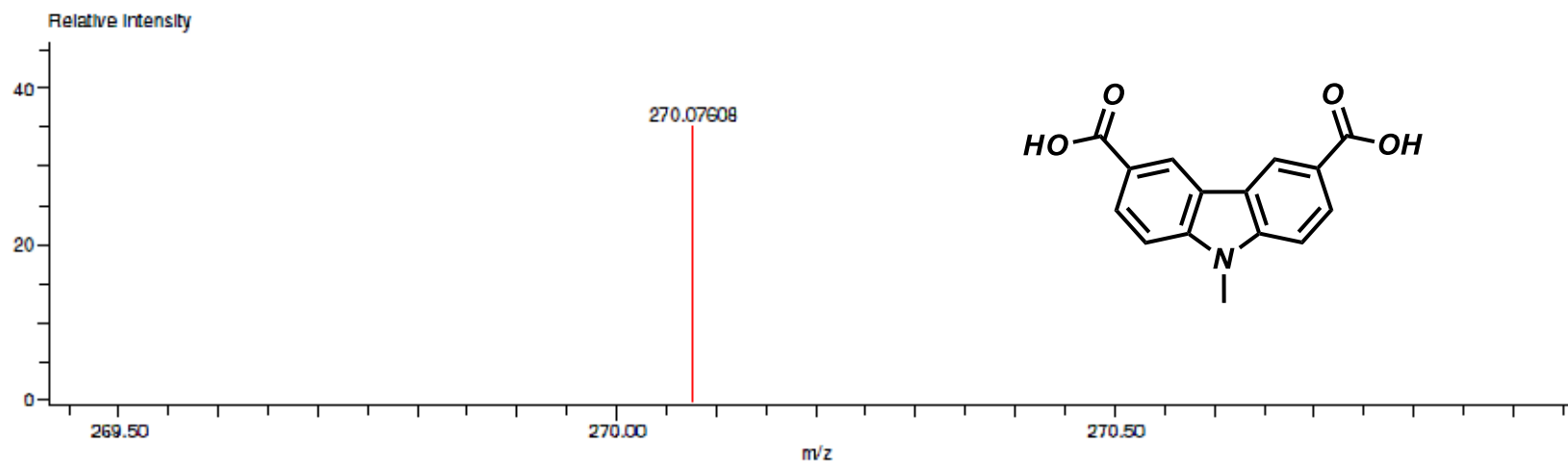
Figura 50. Espectro IR-FT del compuesto 6

Data:1214 JAL-36
 Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/Operador:Carmen Garcia-Javier Perez
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1.7...

Acquired:4/4/2016 4:20:11 PM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:4/18/2016 8:09:12 AM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1
 Element:¹²C:0 .. 100, ¹H:0 .. 100, ¹⁴N:0 .. 3, ¹⁶O:0 .. 4
 Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 15.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
270.07608	3587.00	270.07663	-0.55	-2.05	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₂ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₄	10.5

Figura 51. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 6

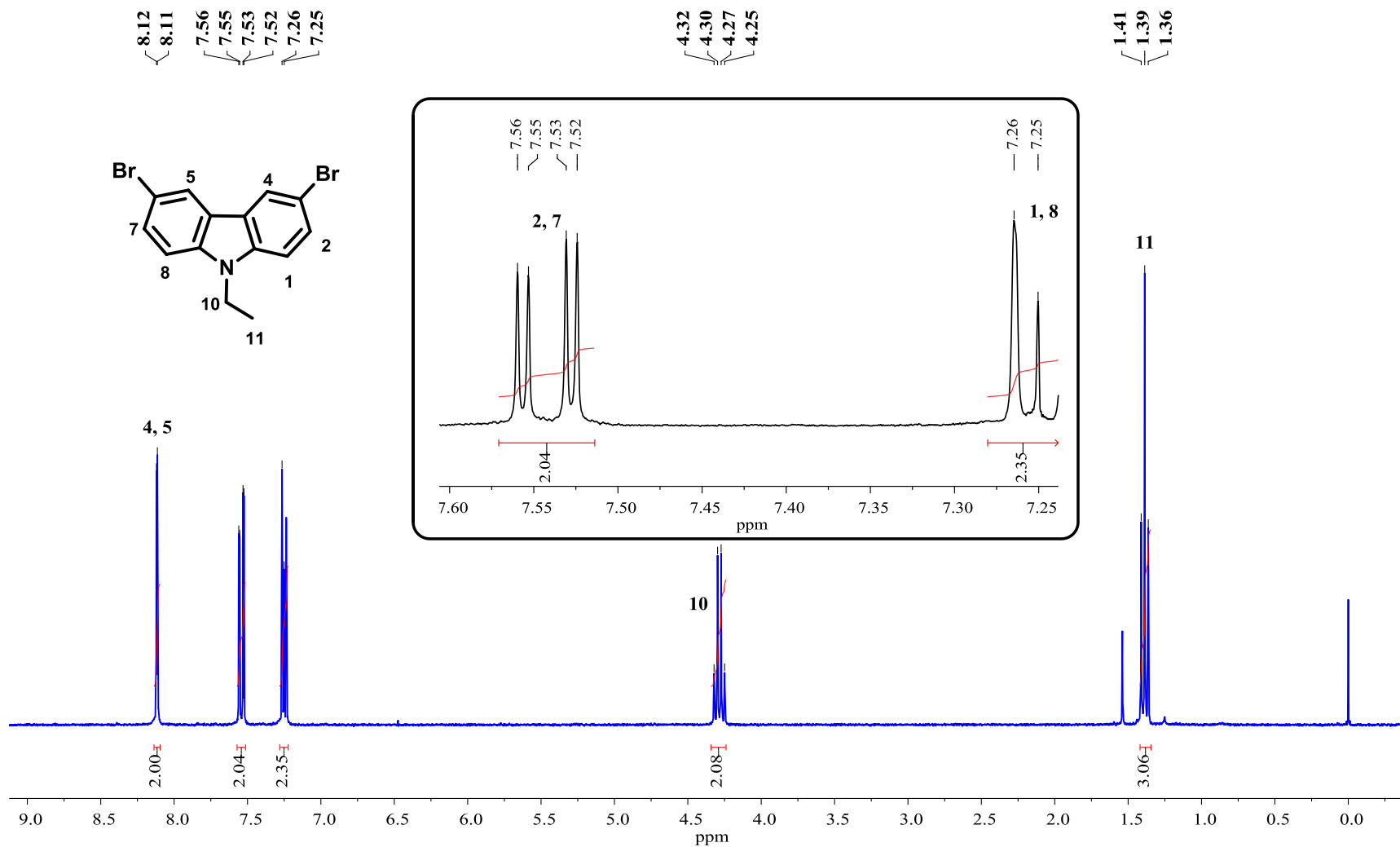


Figura 52. Espectro RMN-¹H del compuesto 7 en CDCl₃ a 300 MHz.

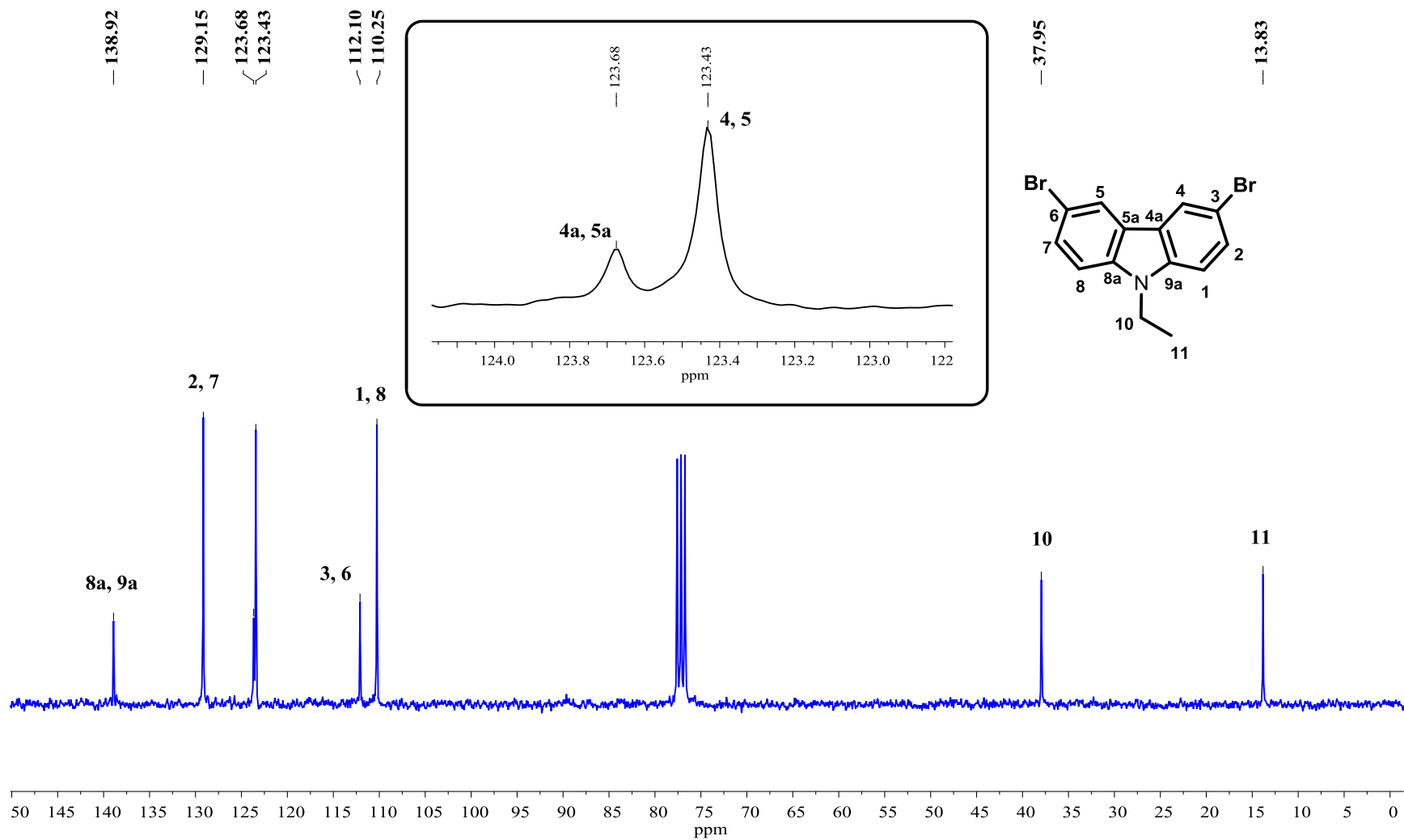


Figura 53. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 7 en CDCl_3 a 75 MHz.

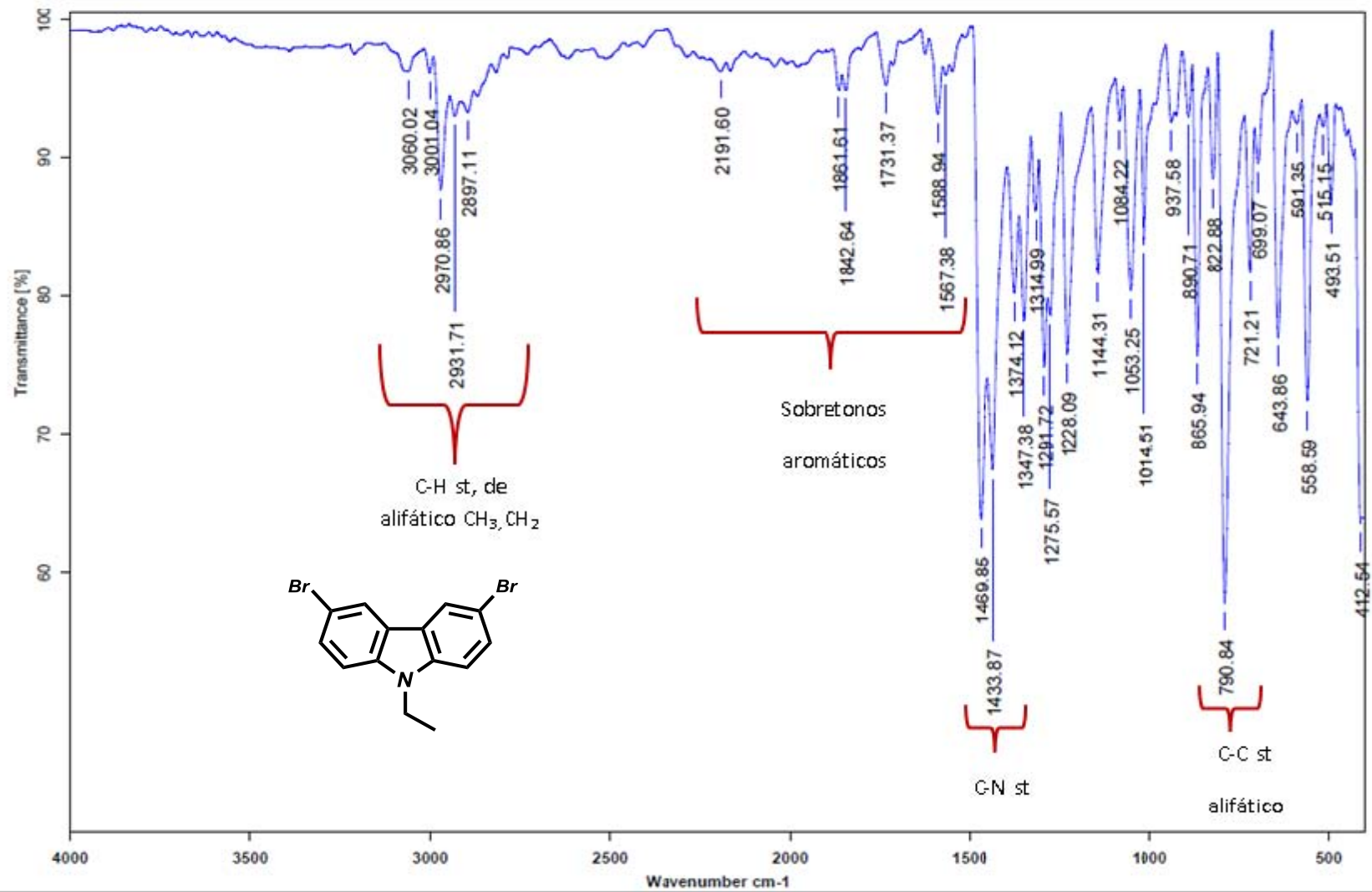


Figura 54. Espectro IR-FT del compuesto 7

Data:1040 AG-115

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio / Operador:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 2.1...

Acquired:3/17/2016 1:05:47 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/4/2016 11:03:53 AM

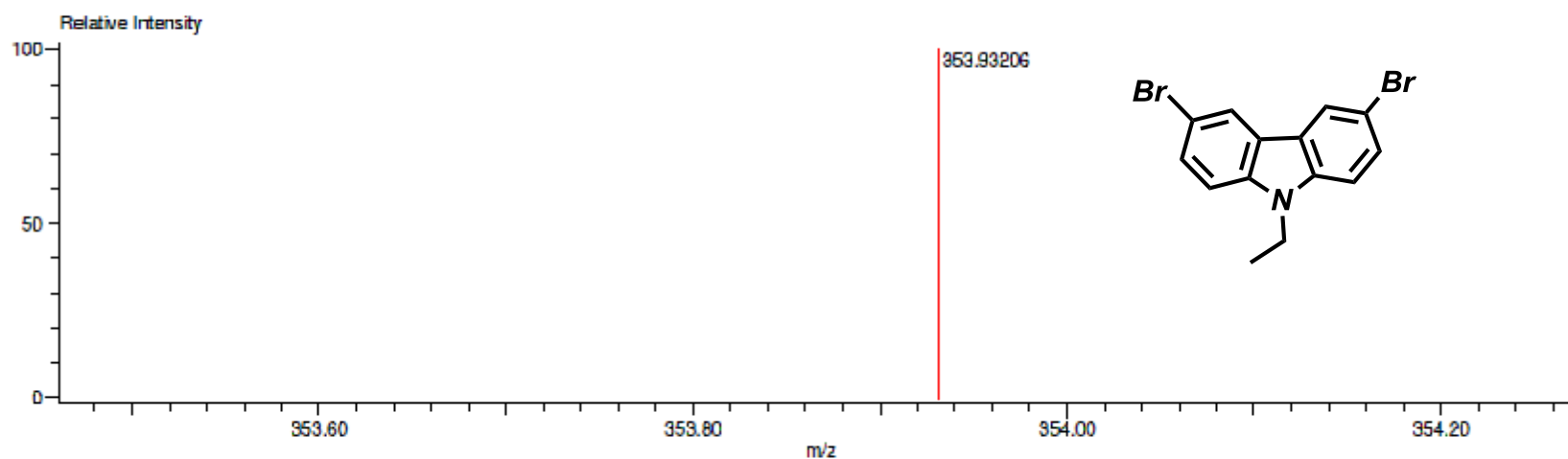
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0.. 20.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 40, ¹H:0 .. 40, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 1



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
353.93206	181899.75	353.93160	0.46	1.28	¹² C ₁₄ ¹ H ₁₂ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₁	8.5

Figura 55. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 7

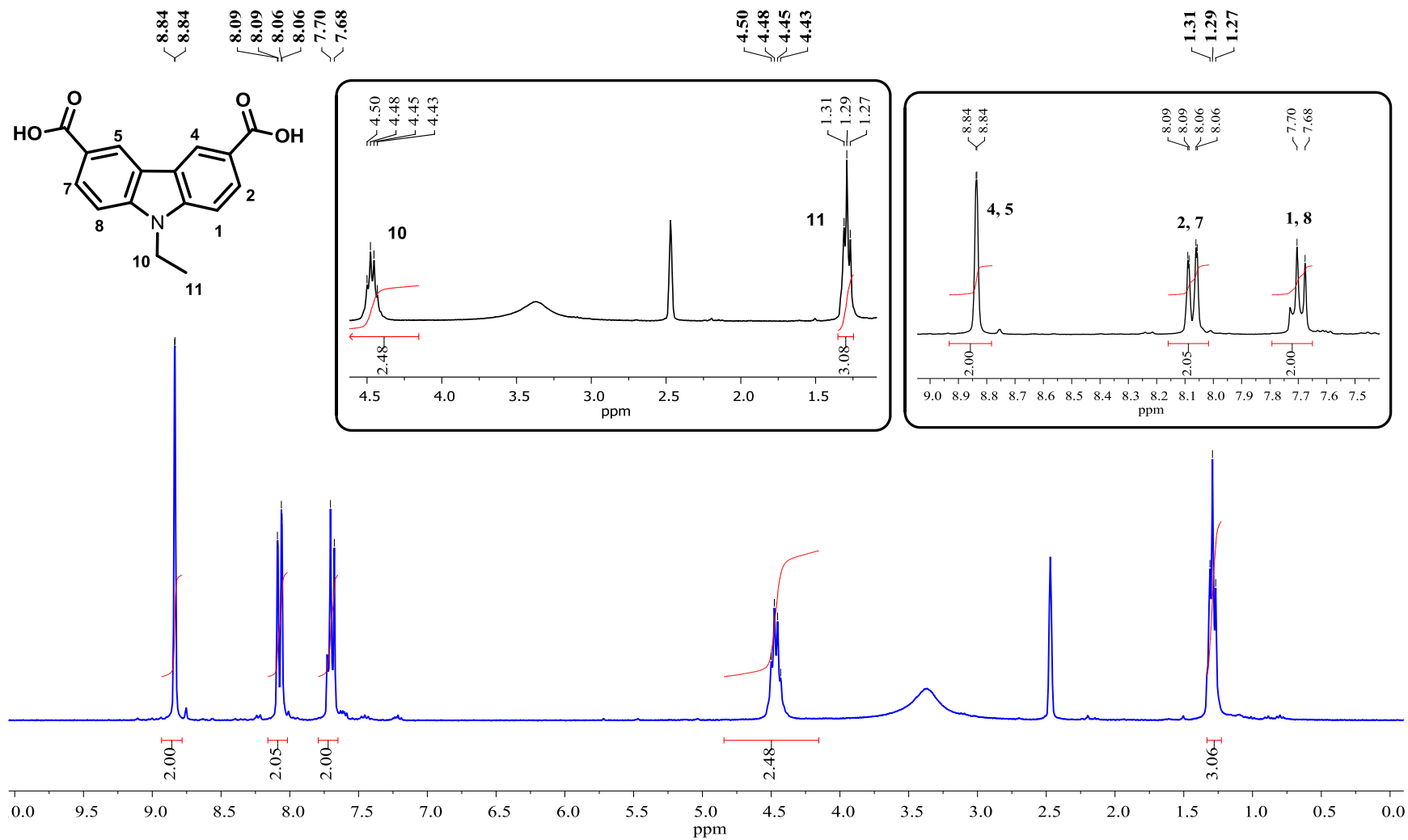


Figura 56. Espectro RMN-¹H del compuesto 8 en DMSO d₆ a 300 MHz.

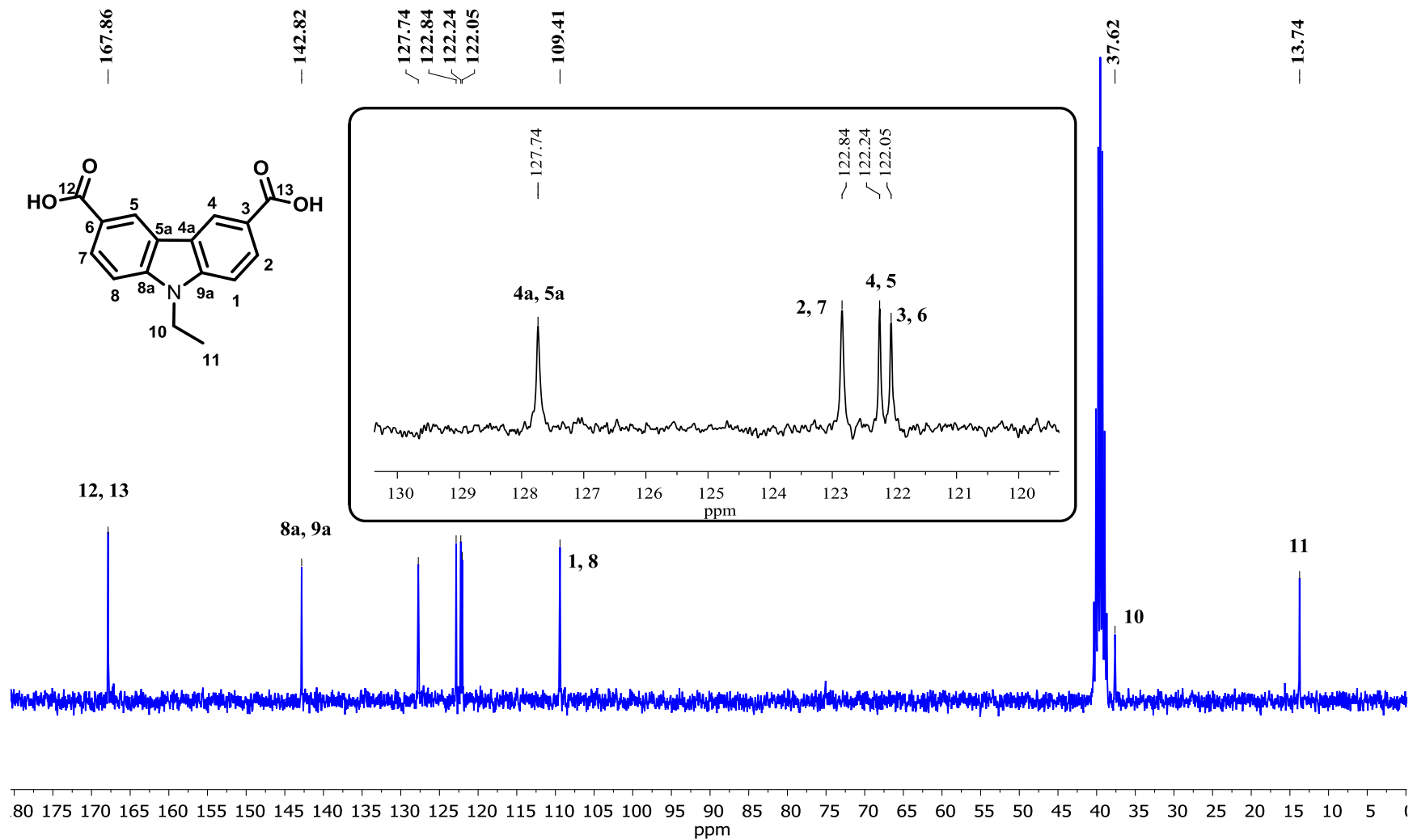


Figura 57. Espectro RMN-¹³C del compuesto 8 en DMSO d₆ a 75 MHz.

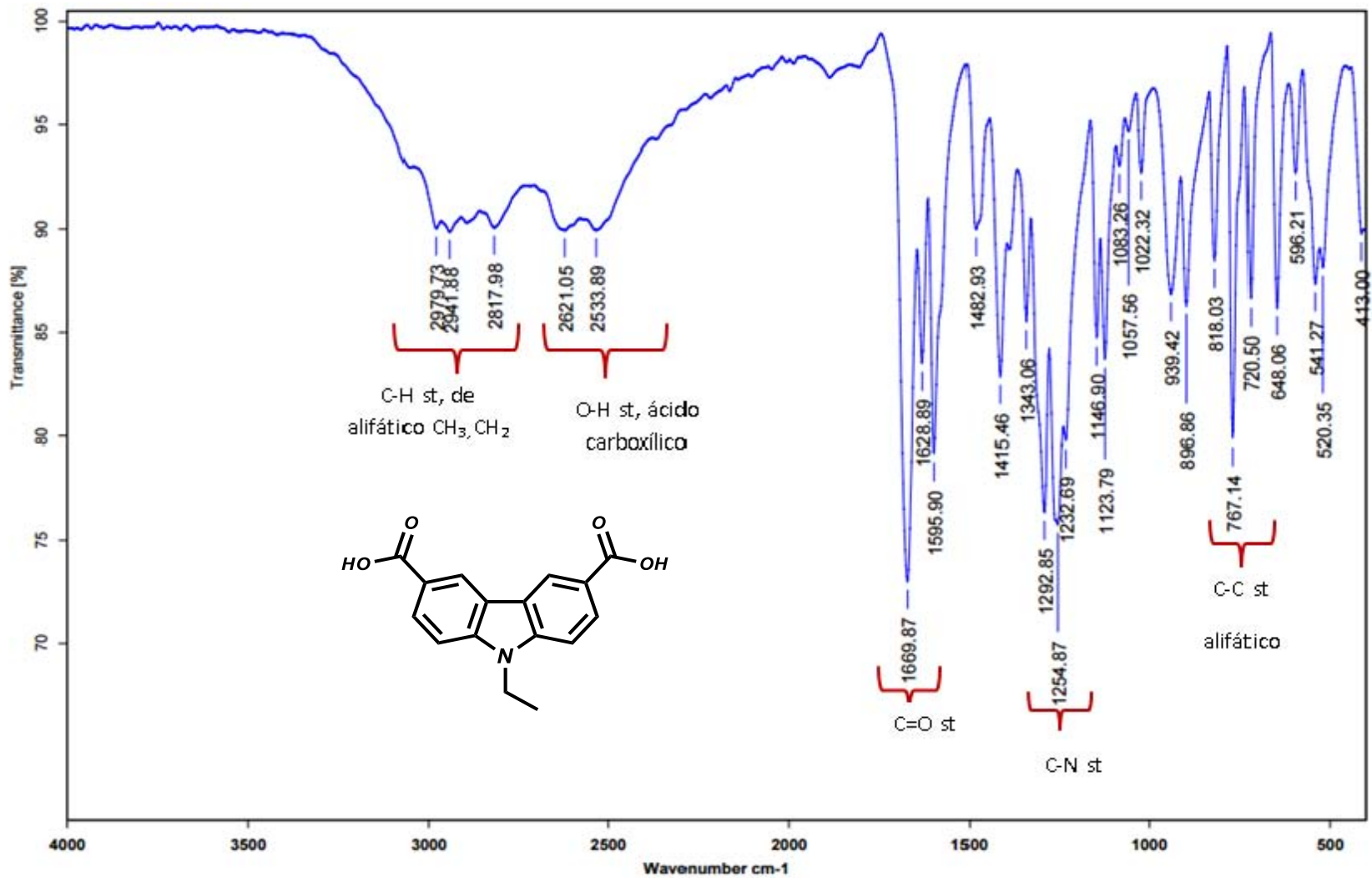


Figura 58. Espectro IR-FT del compuesto 8

Data:1215 JAL-37

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/Operador:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average[MS[1] 0.7...

Acquired:4/4/2016 4:23:55 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/18/2016 8:46:02 AM

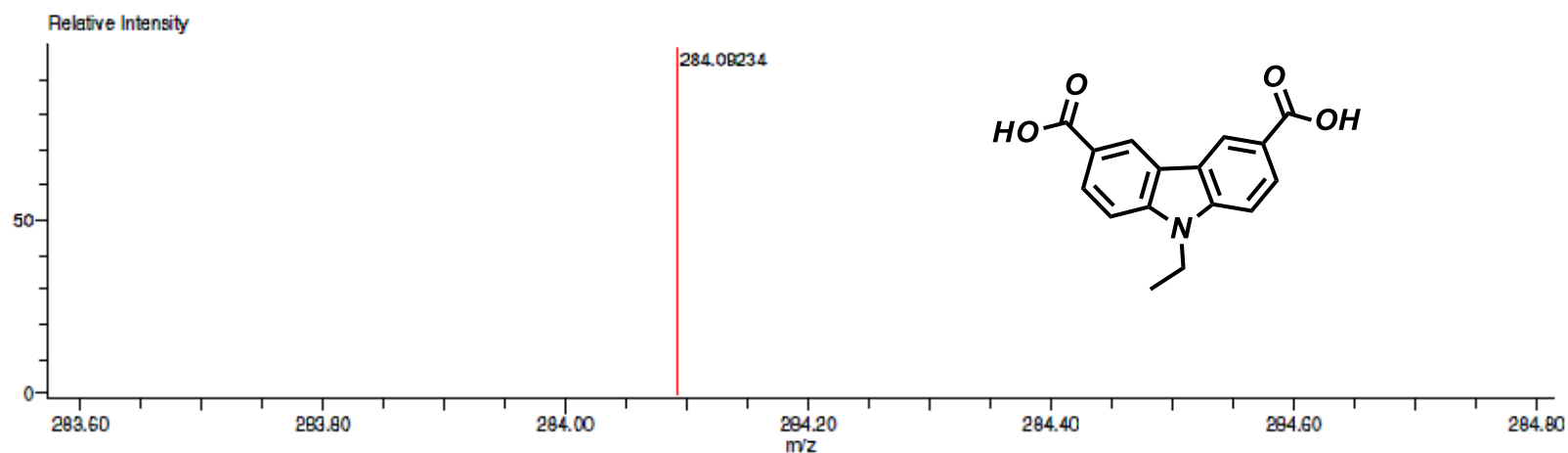
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 20, ¹H:0 .. 100, ¹⁴N:0 .. 1, ¹⁶O:2 .. 4



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
284.09234	16685.25	284.09228	0.06	0.22	¹² C ₁₆ ¹ H ₁₄ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₄	10.5

Figura 59. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 8

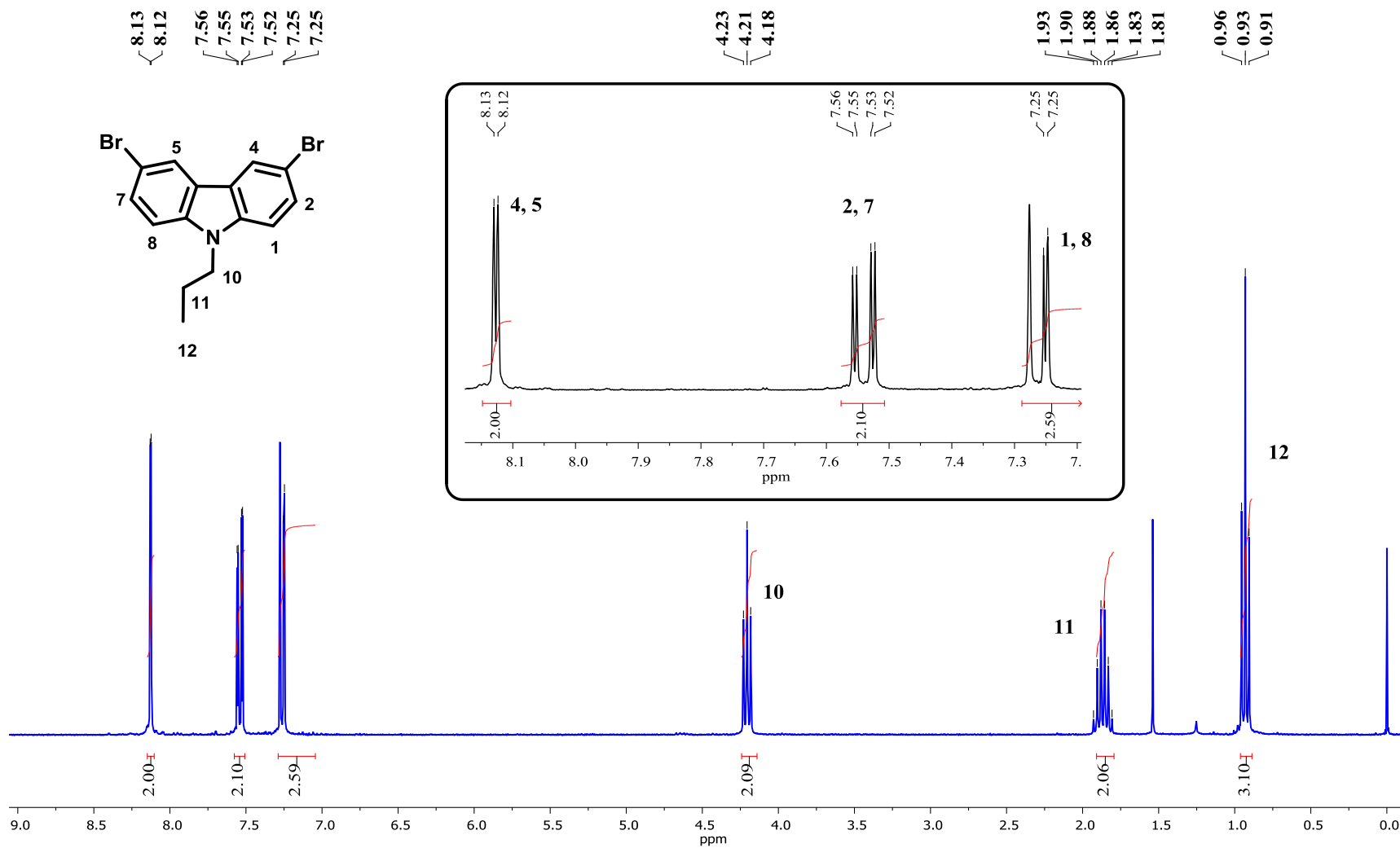


Figura 60. Espectro RMN-¹H del compuesto 9 en CDCl₃ a 300 MHz.

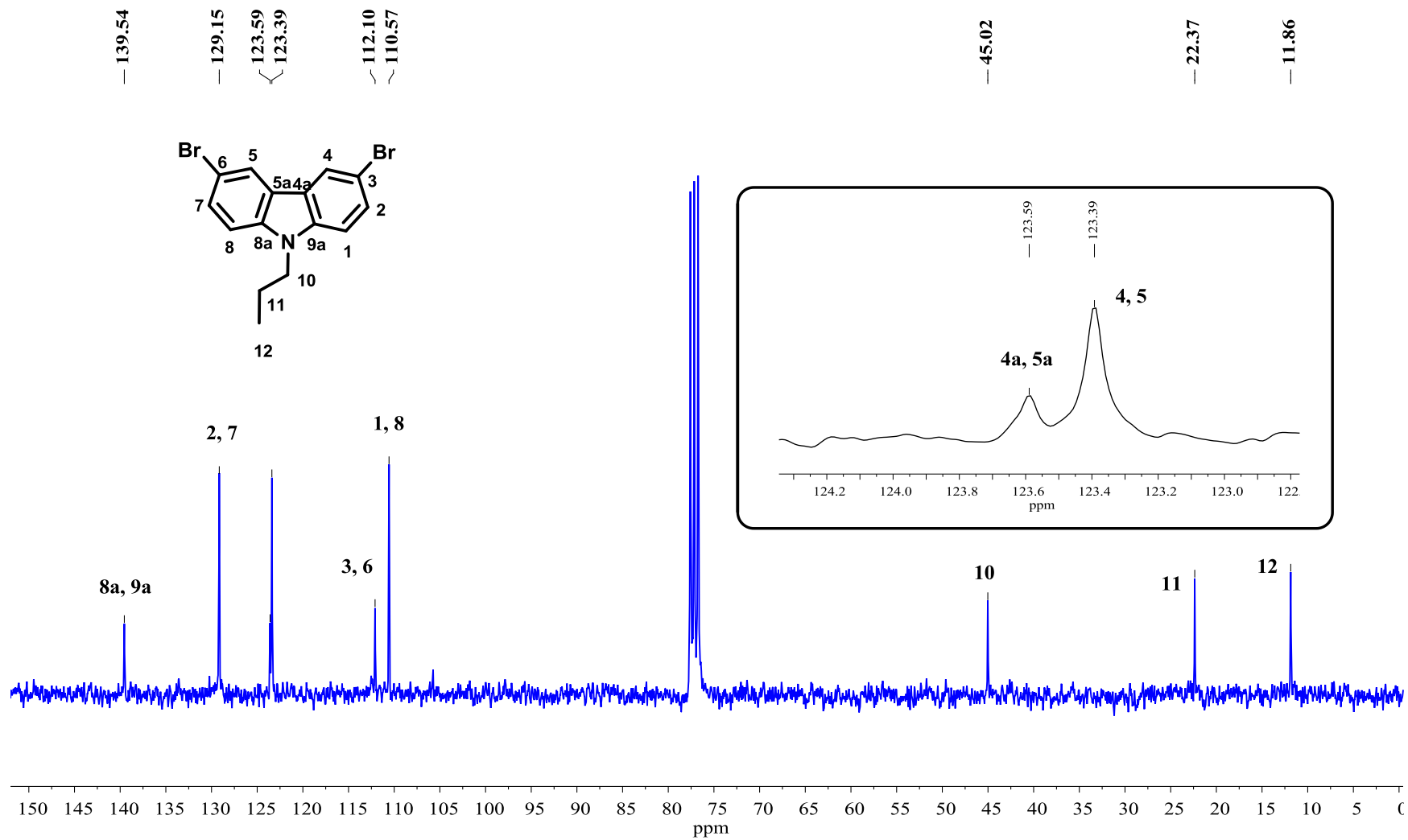


Figura 61. Espectro RMN-¹³C del compuesto 9 en CDCl₃ a 75 MHz.

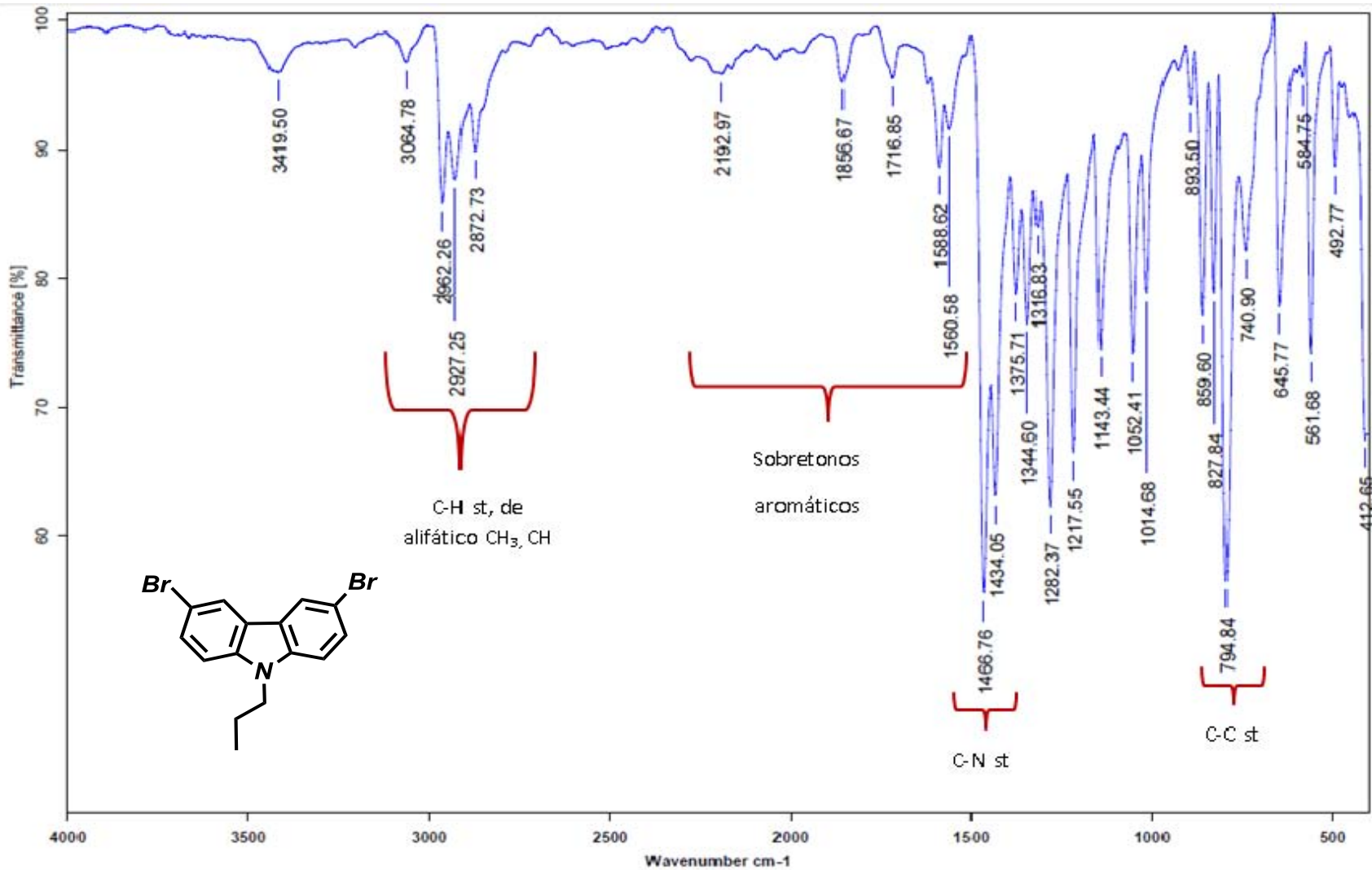


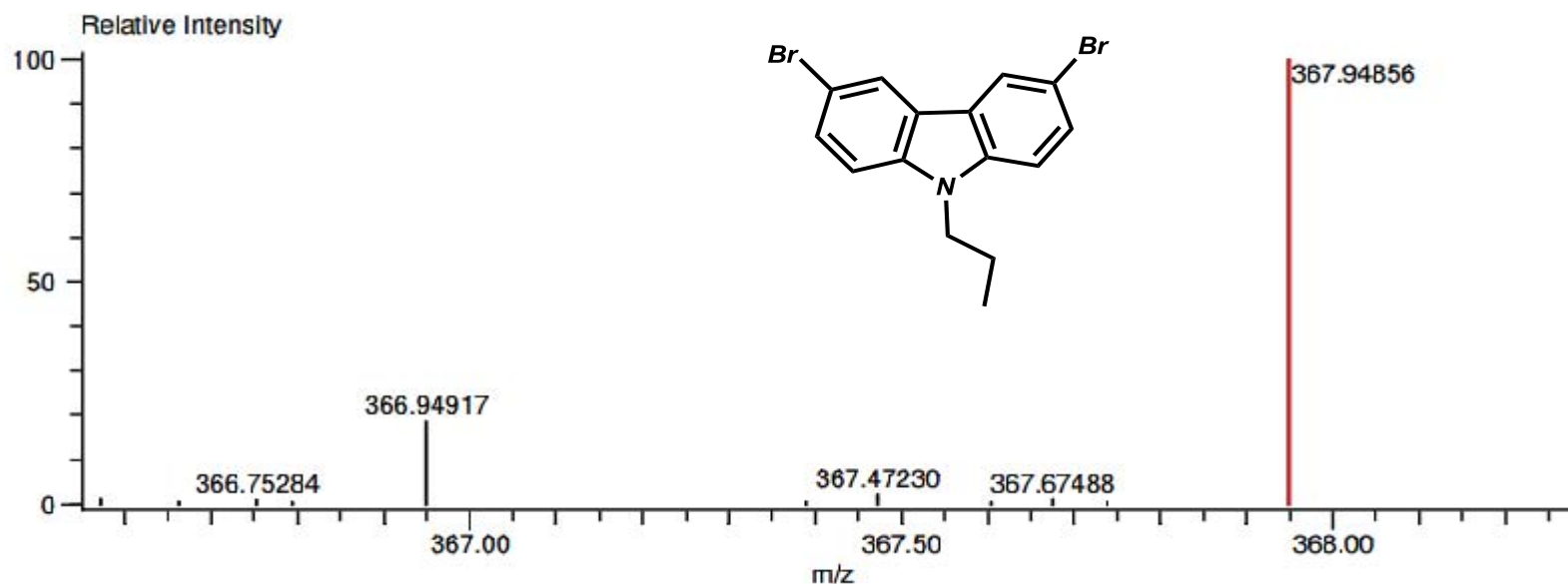
Figura 62. Espectro IR-FT del compuesto 9

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/ Operador:Carmen Garcia-Javier Perez
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correc...

Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:4/28/2016 9:13:40 AM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1
 Element:¹²C:0 .. 50, ¹H:0 .. 100, ⁷⁹Br:0 .. 1, ⁸¹Br:0 .. 1, ¹⁴N:0 .. 1
 Tolerance:5.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fracti...



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula
367.94856	8789.17	367.94725	1.30	3.54	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₄ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₁

Figura 63. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 9

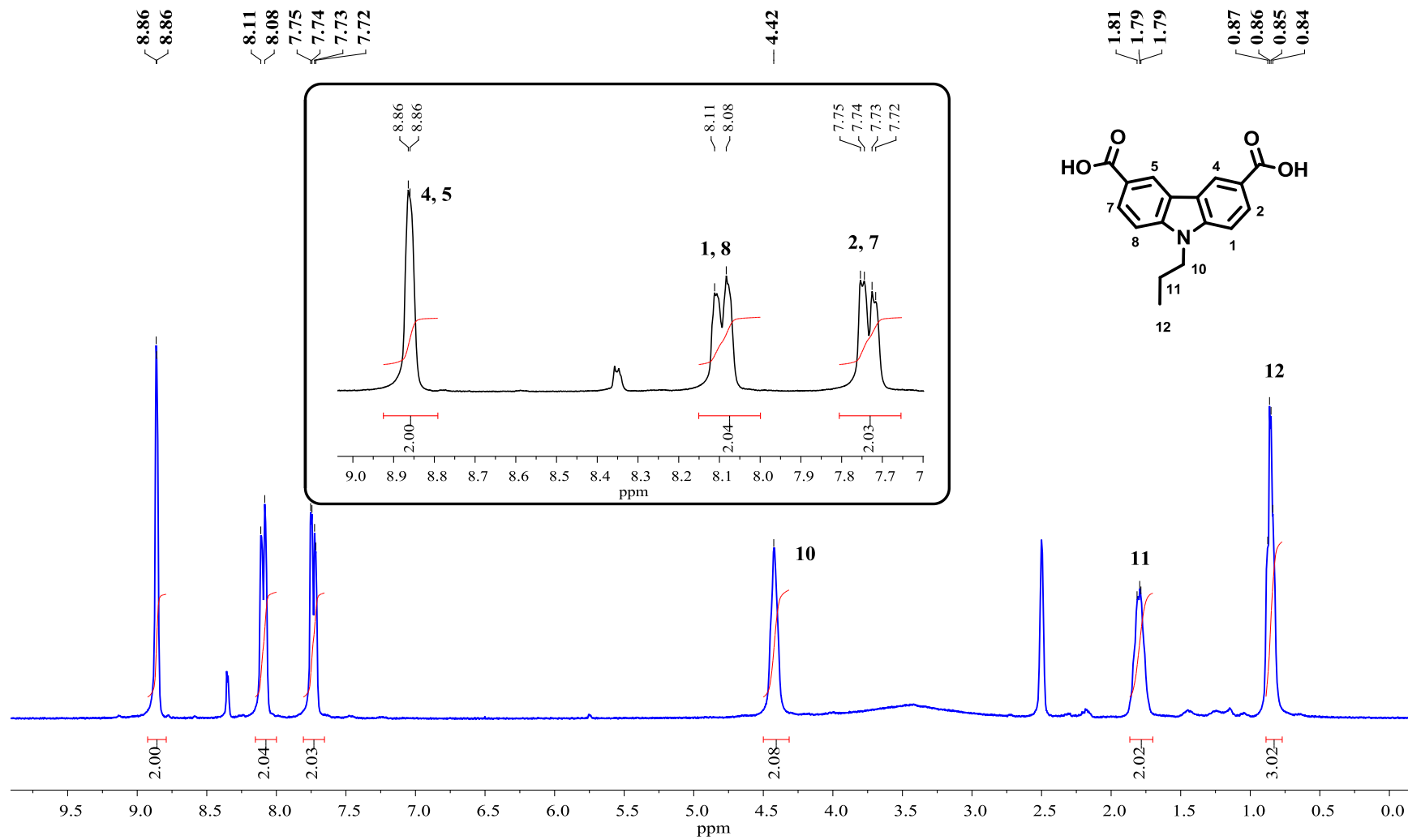


Figura 64. Espectro RMN- ^1H del compuesto 10 en DMSO-d_6 a 300 MHz.

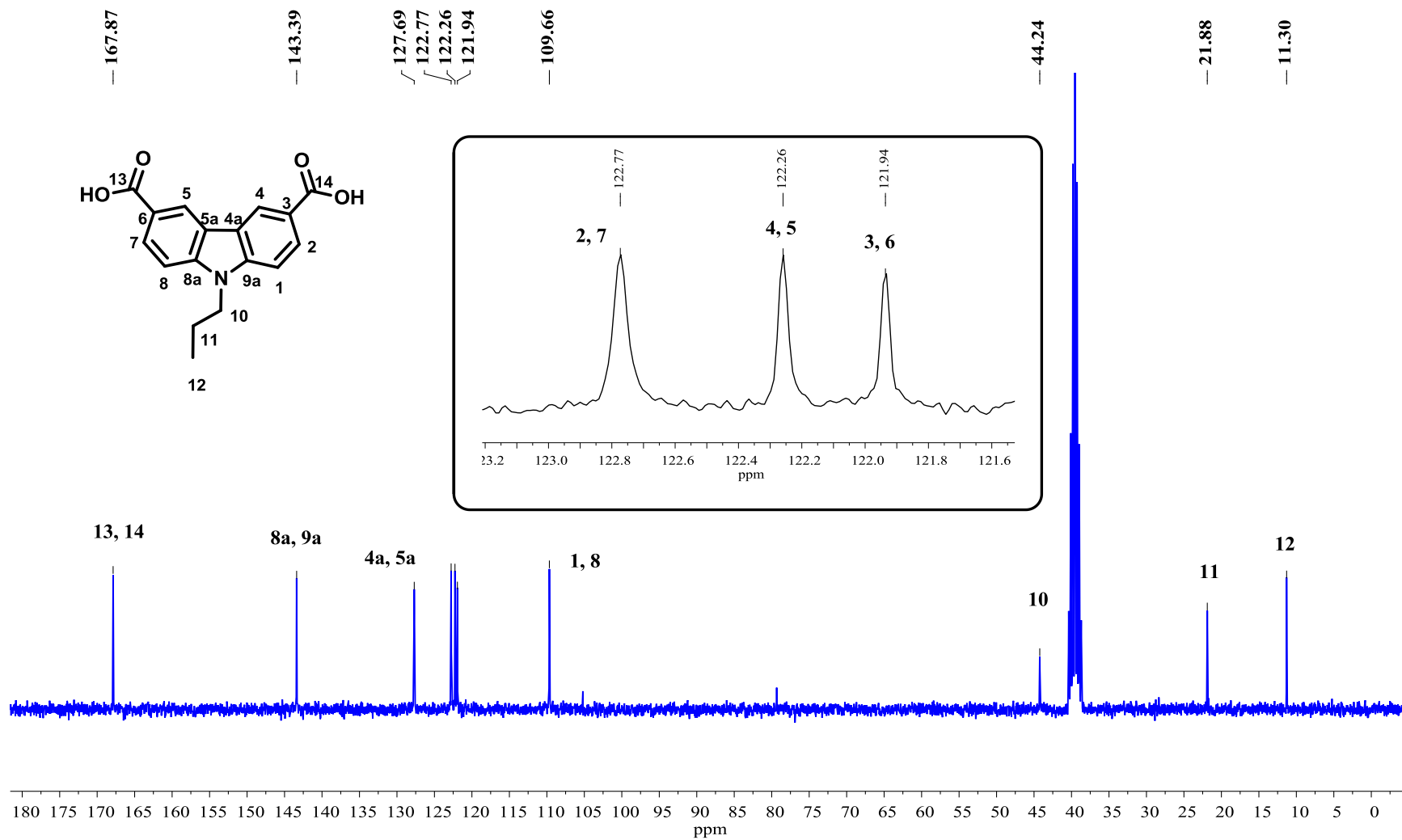


Figura 65. Espectro RMN-¹³C del compuesto 10 en DMSO d₆ a 75 MHz.

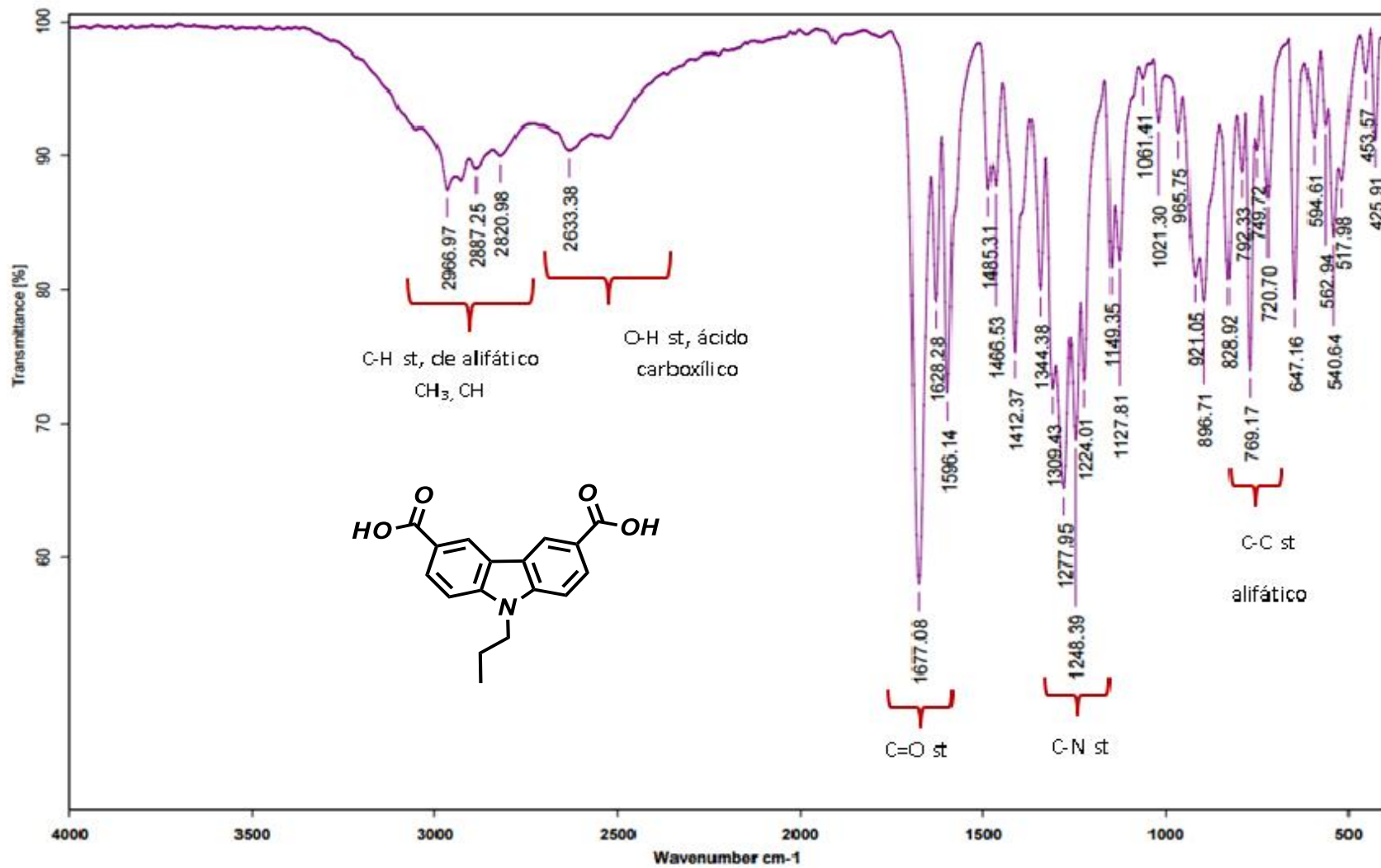


Figura 66. Espectro IR-FT del compuesto 10

Data:1216 JAL-38

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/Operador:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0.6...

Acquired:4/4/2016 4:26:01 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/15/2016 11:39:53 AM

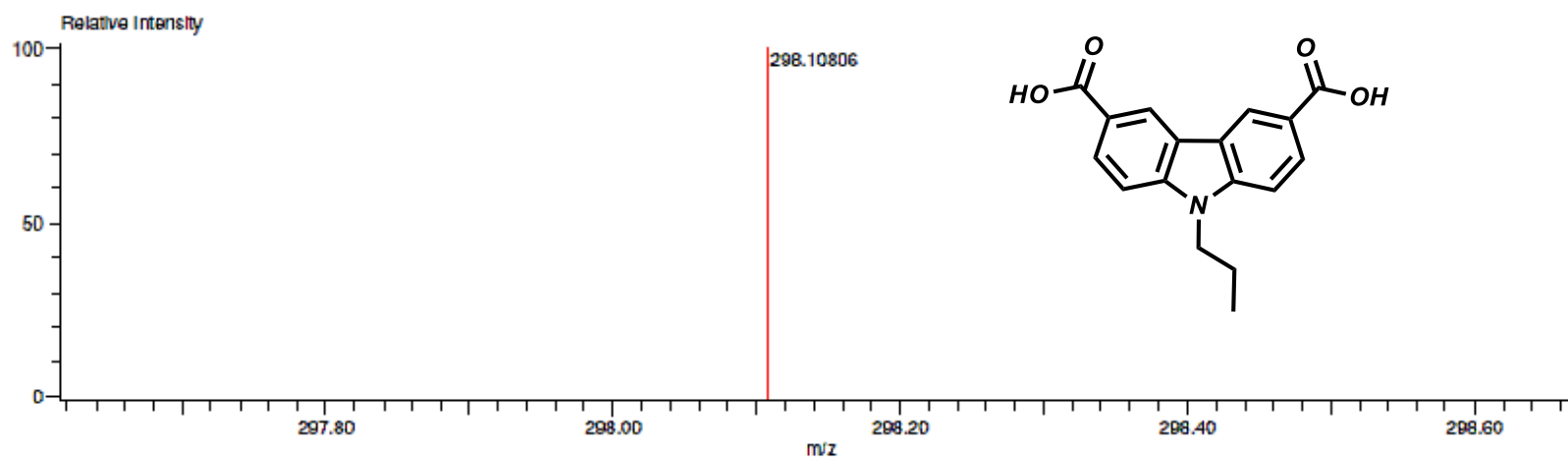
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 14.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 100, ¹H:0 .. 100, ¹⁴N:0 .. 2, ¹⁶O:0 .. 4



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
298.10806	51717.00	298.10793	0.12	0.42	¹² C ₁₇ ¹ H ₁₈ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₄	10.5

Figura 67. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 10

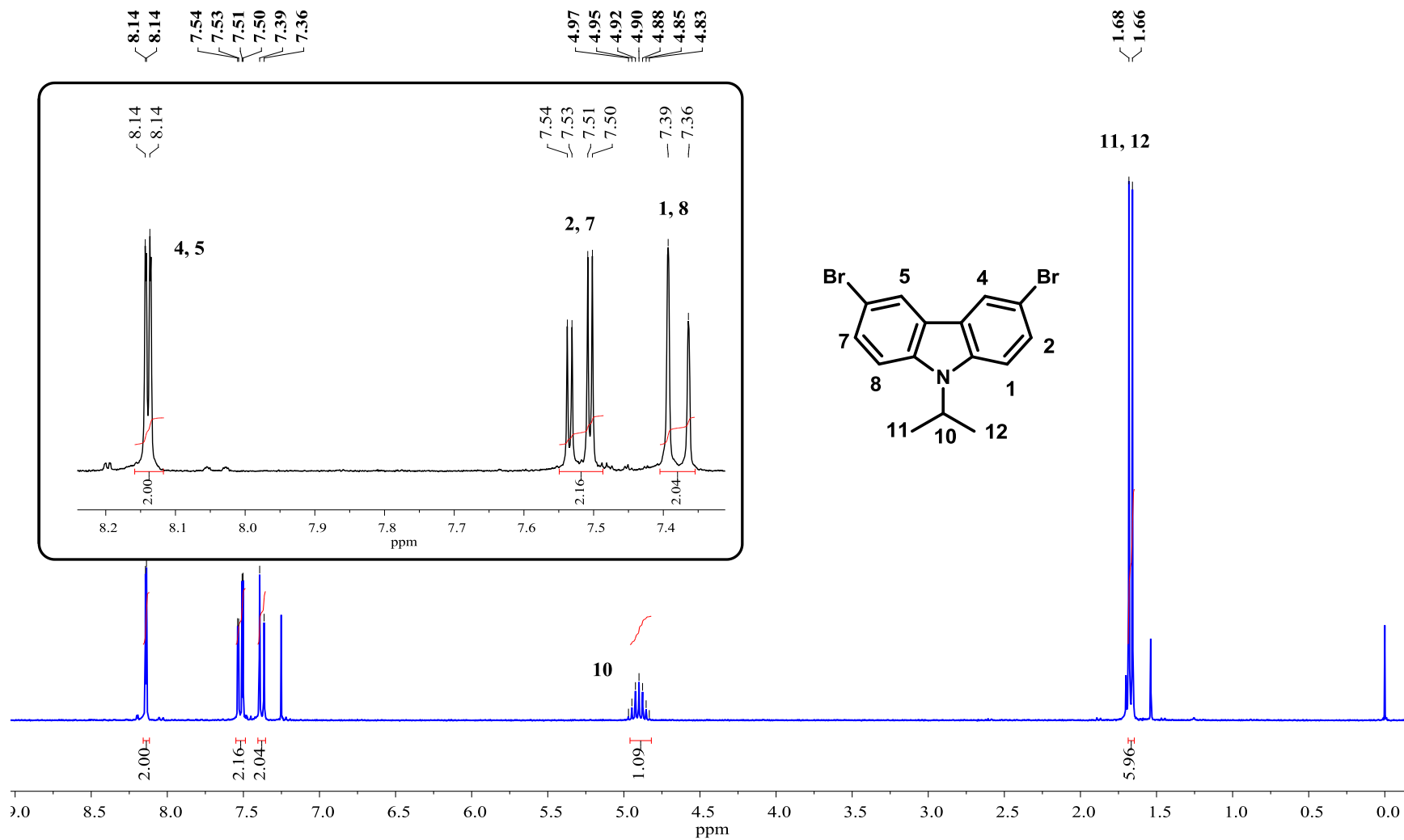


Figura 68. Espectro RMN- ^1H del compuesto 11 en CDCl_3 a 300 MHz.

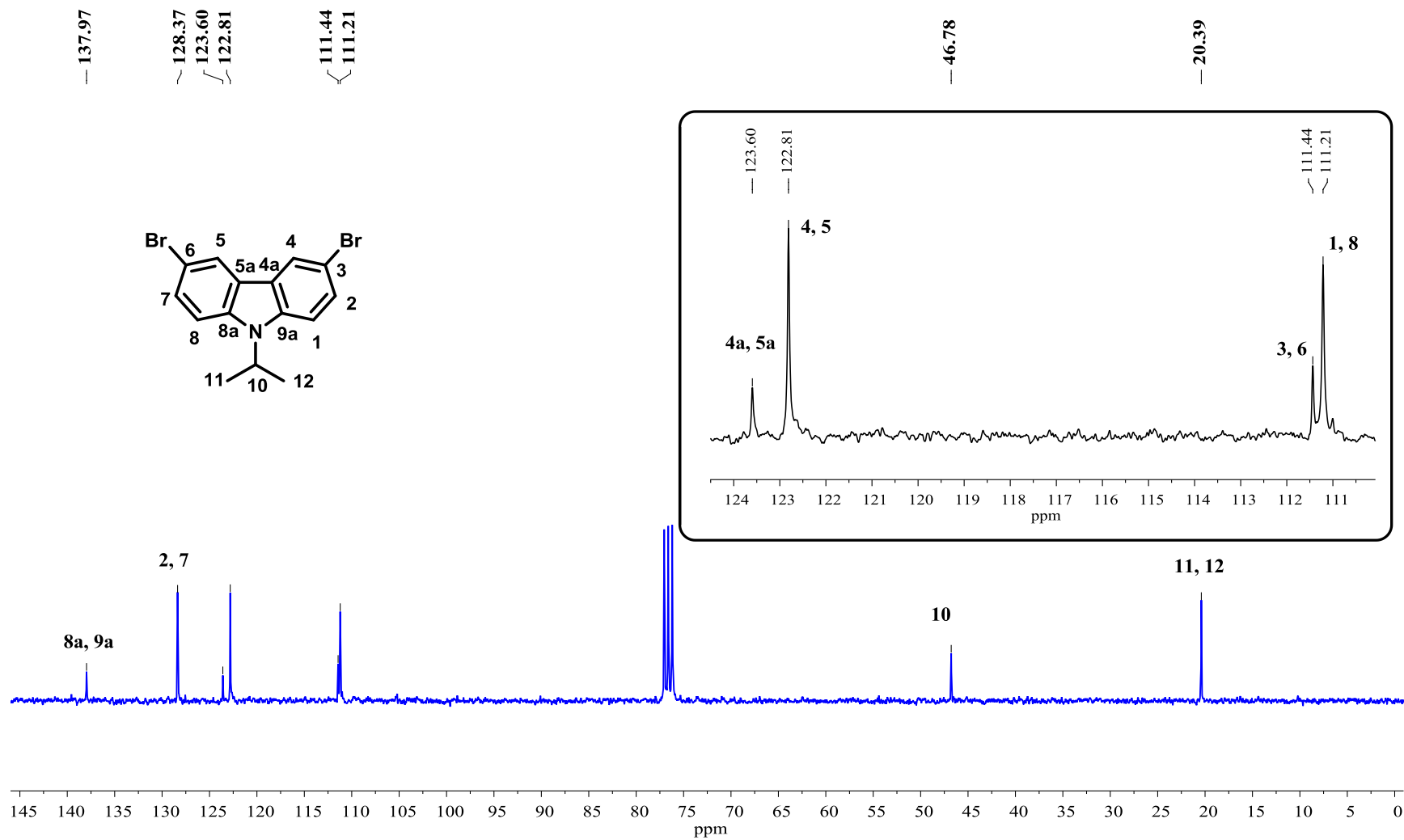


Figura 69. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 11 en CDCl_3 a 75 MHz.

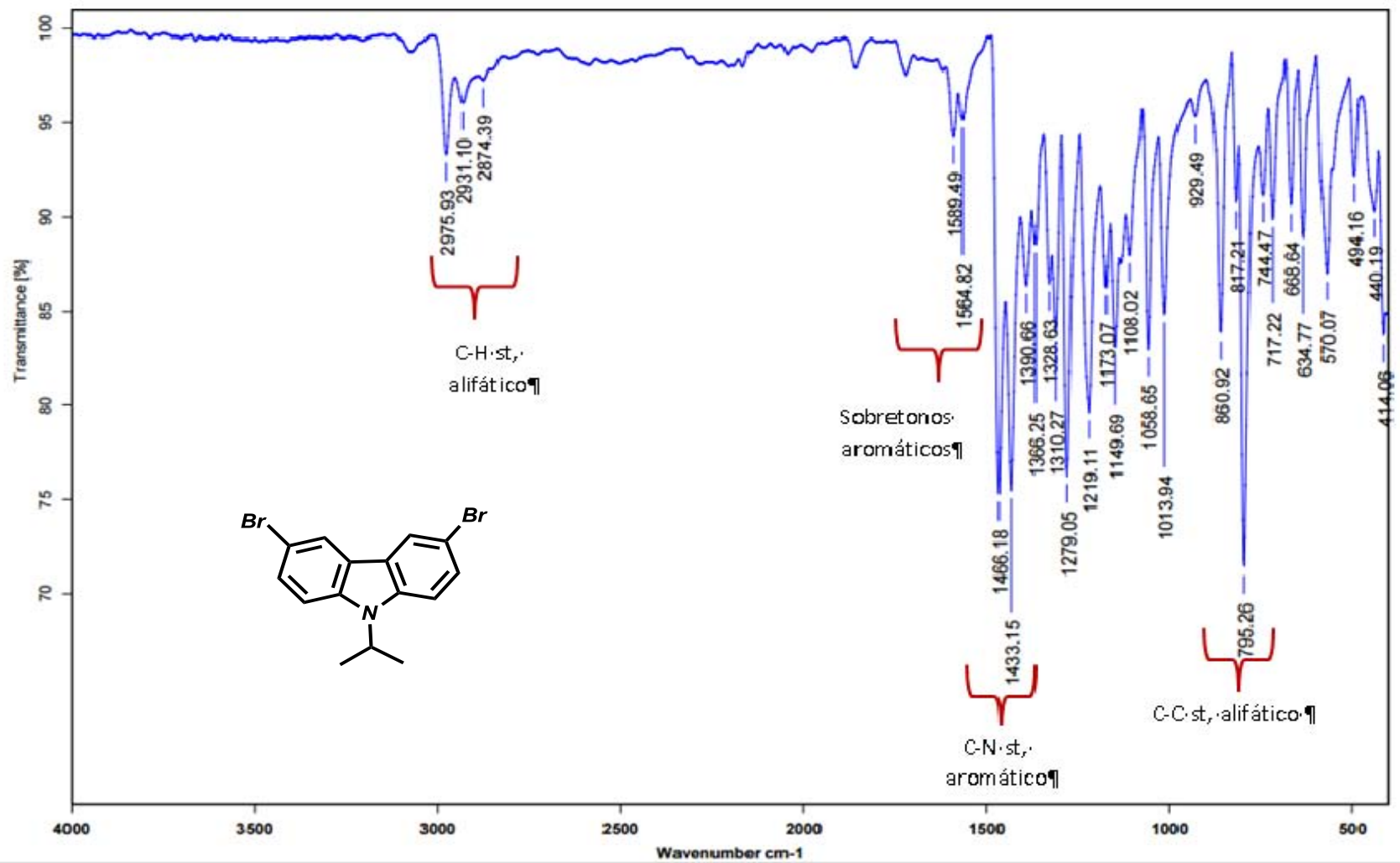


Figura 70. Espectro IR-FT del compuesto 11

Data:1042 AG-117

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio / Operator:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0.2...

Acquired:3/17/2016 1:11:56 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_500

Created:4/4/2016 1:08:10 PM

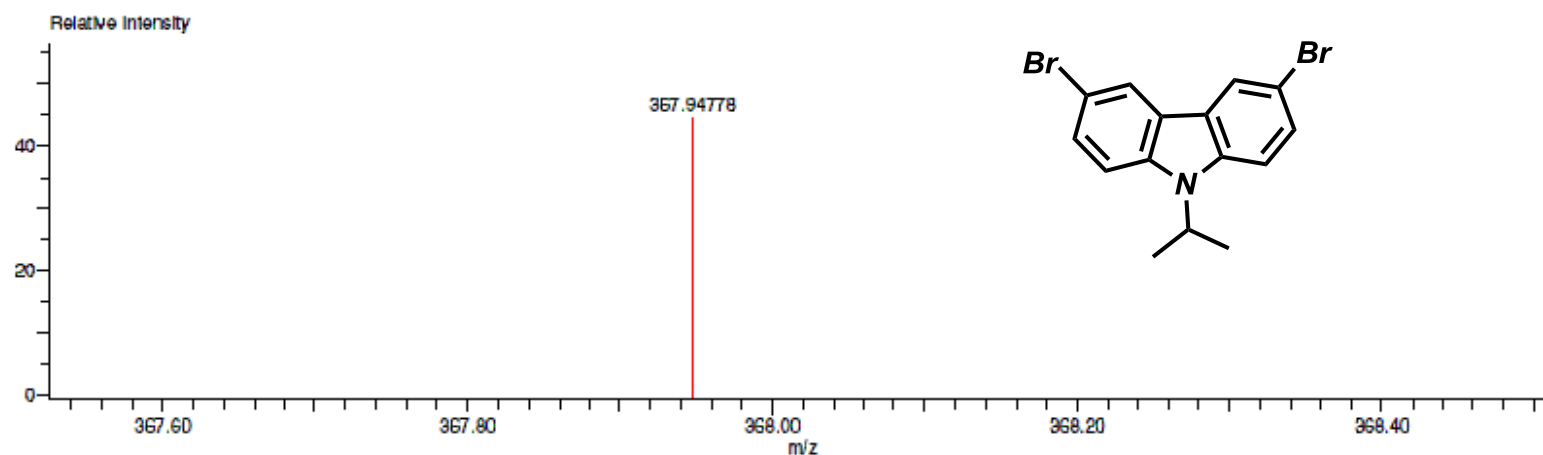
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 40, ¹H:0 .. 40, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 2



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
367.94778	39035.75	367.94725	0.52	1.42	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₄ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₁	8.5

Figura 71. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 11

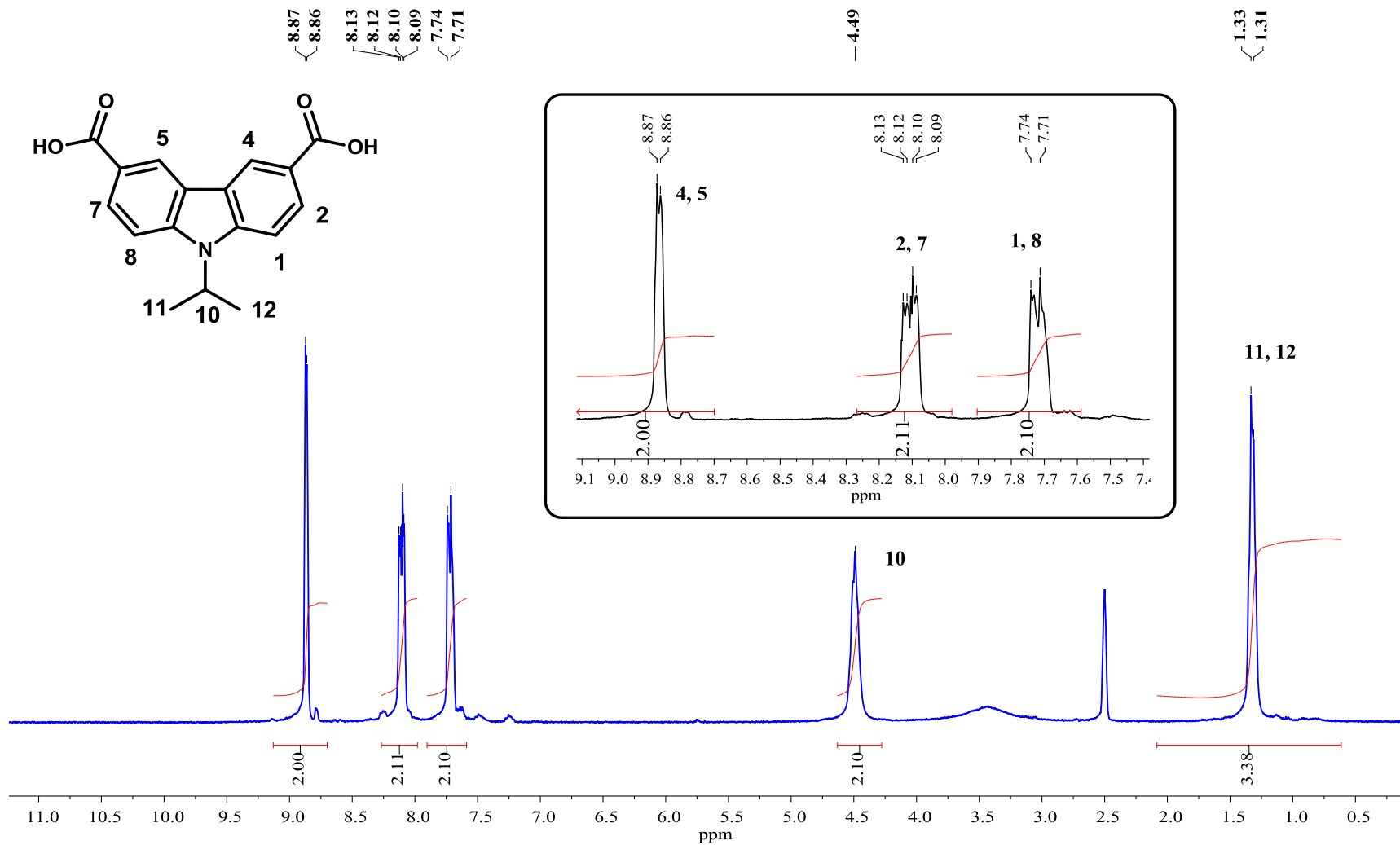


Figura 72. Espectro RMN-¹H del compuesto 12 en DMSO d₆ a 300 MHz.

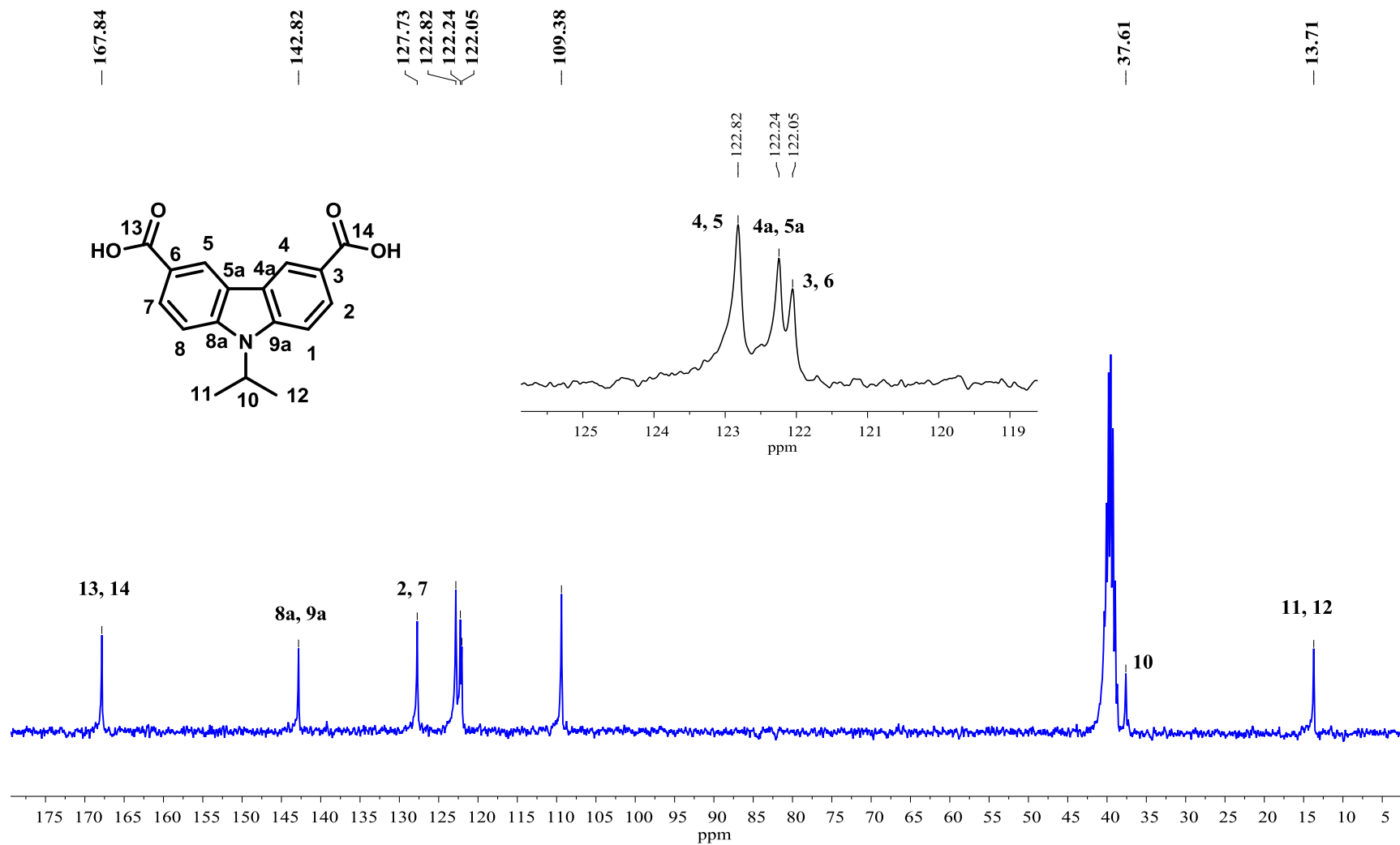


Figura 73. Espectro RMN-¹³C del compuesto 12 en DMSO d₆ a 75 MHz.

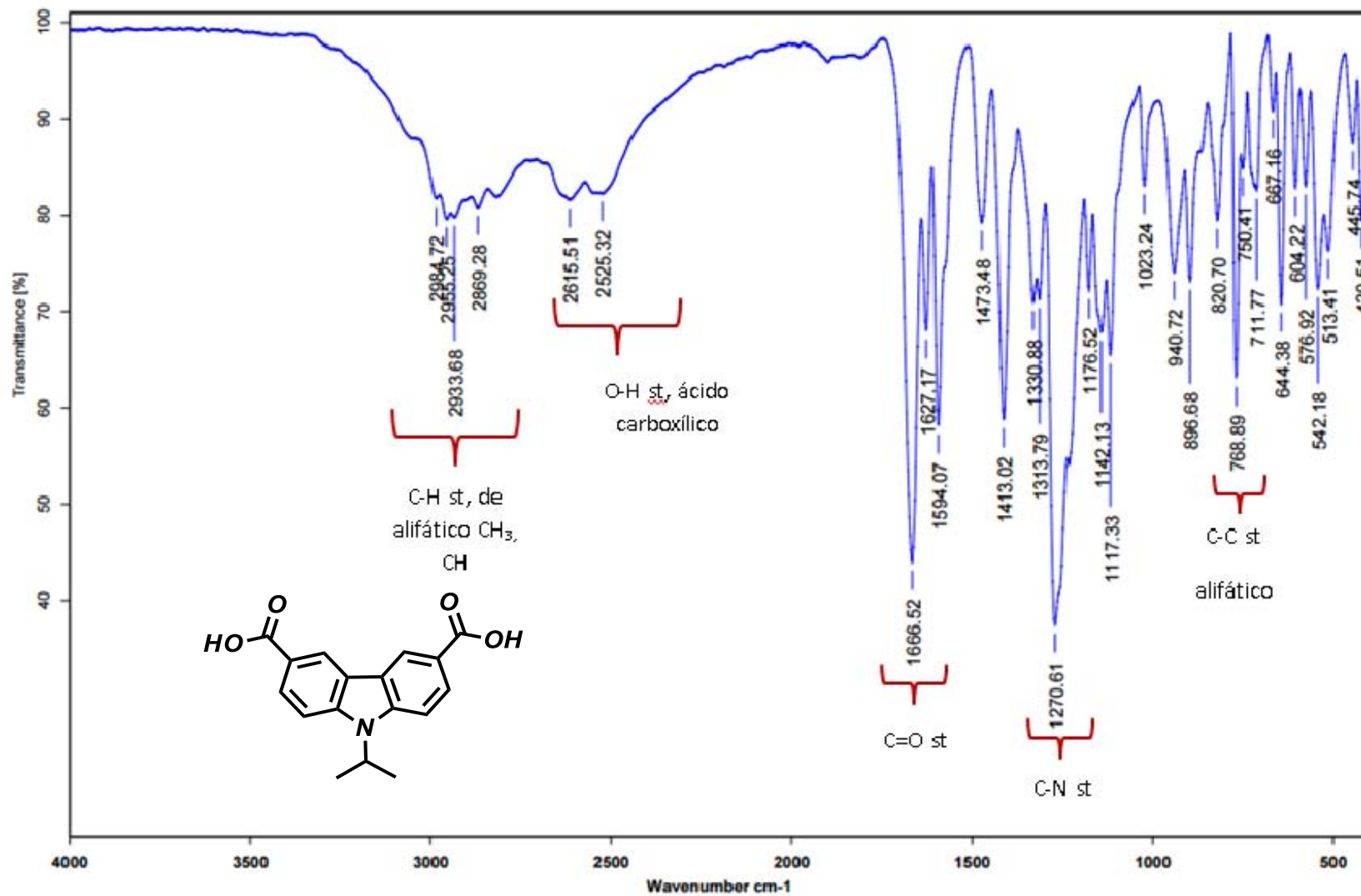


Figura 74. Espectro IR-FT del compuesto 12

Data:1319 JAL-39

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/ Operador:Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correc...

Acquired:4/15/2016 12:52:22 PM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/28/2016 9:21:57 AM

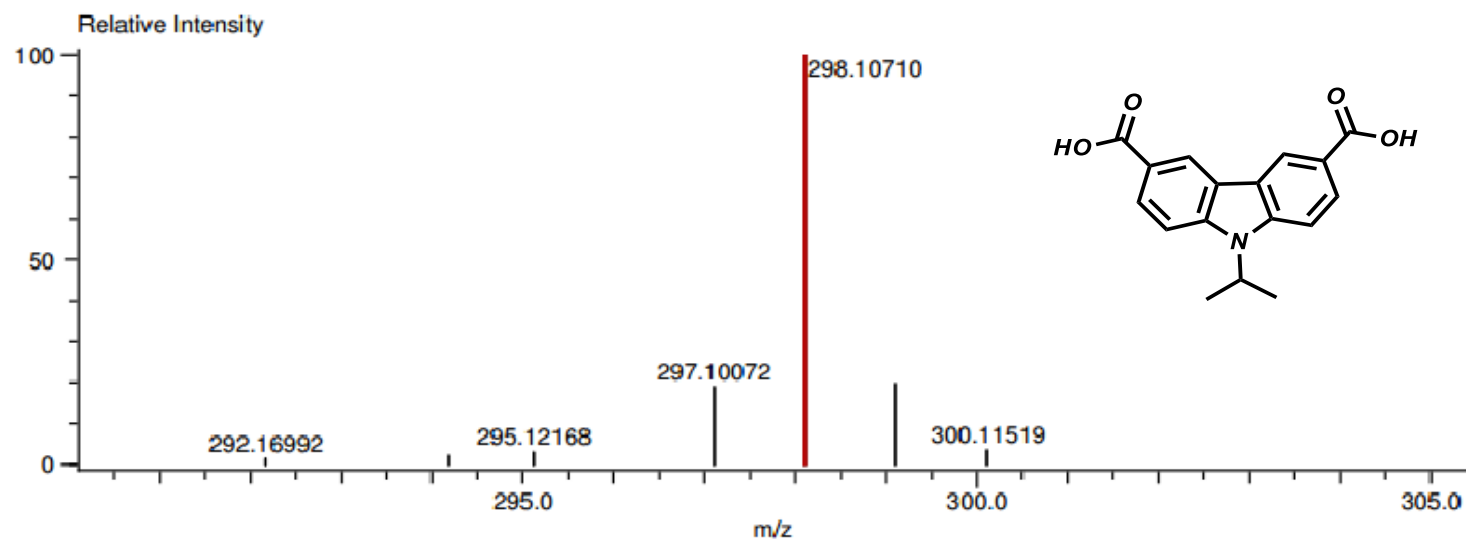
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:5.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fracti...

Element:¹²C:0 .. 50, ¹H:0 .. 100, ¹⁴N:0 .. 1, ¹⁶O:0 .. 10



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula
298.10710	110666.58	298.10793	-0.84	-2.80	¹² C ₁₇ ¹ H ₁₆ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₄

Figura 75. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 12

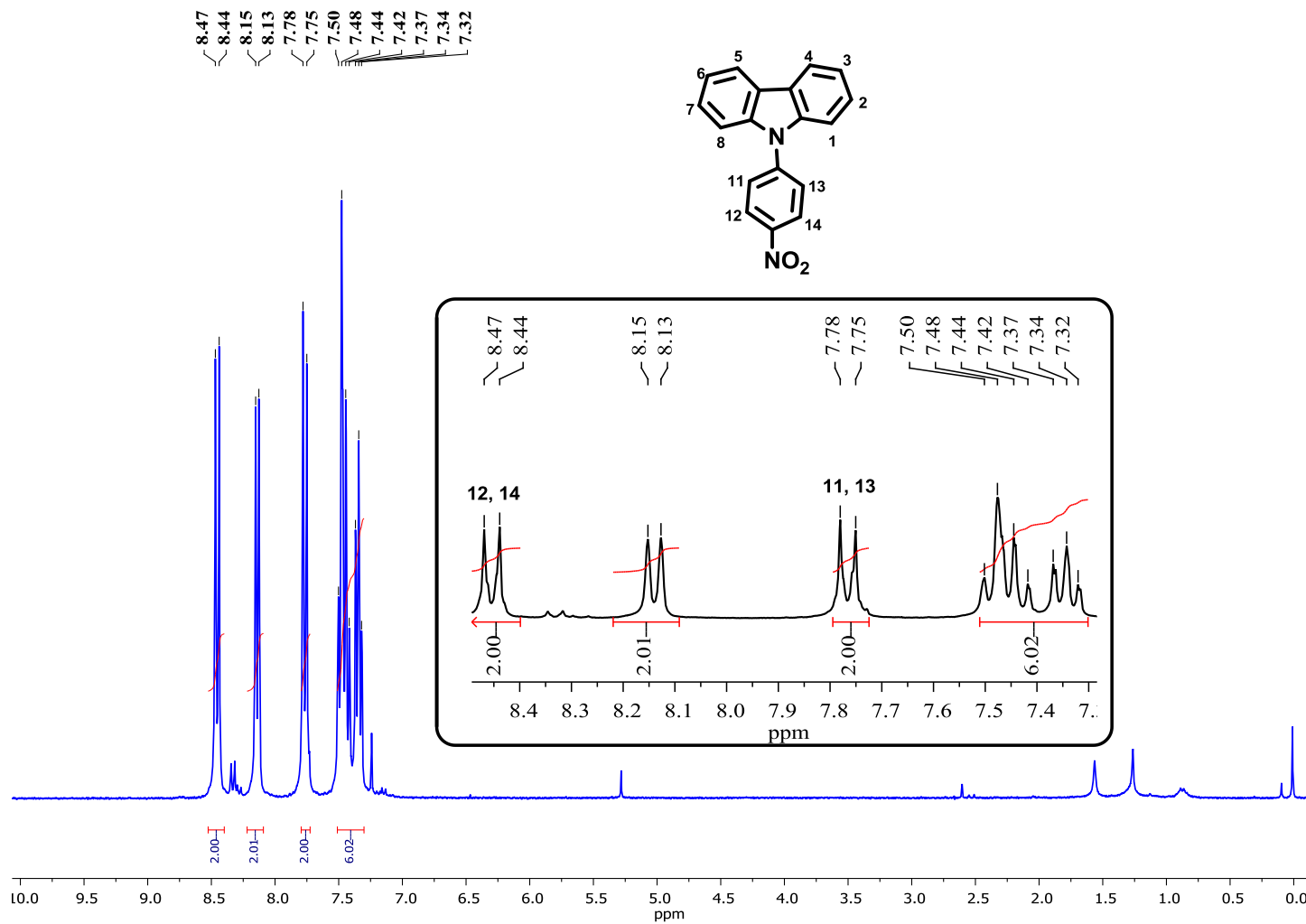


Figura 76. Espectro RMN-¹H del compuesto 13 en CDCl₃ a 300 MHz.

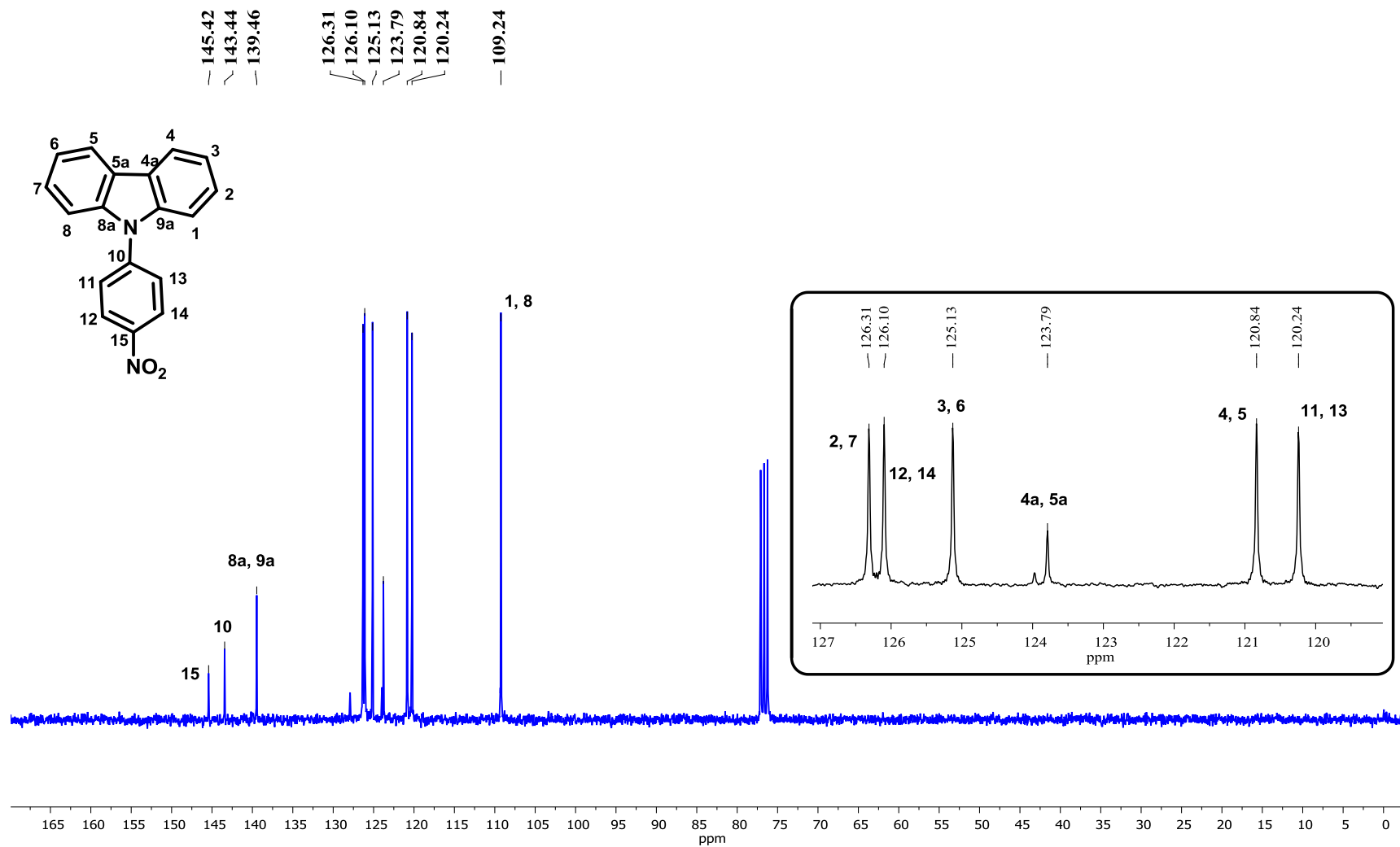


Figura 77. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 13 en CDCl_3 a 75 MHz.

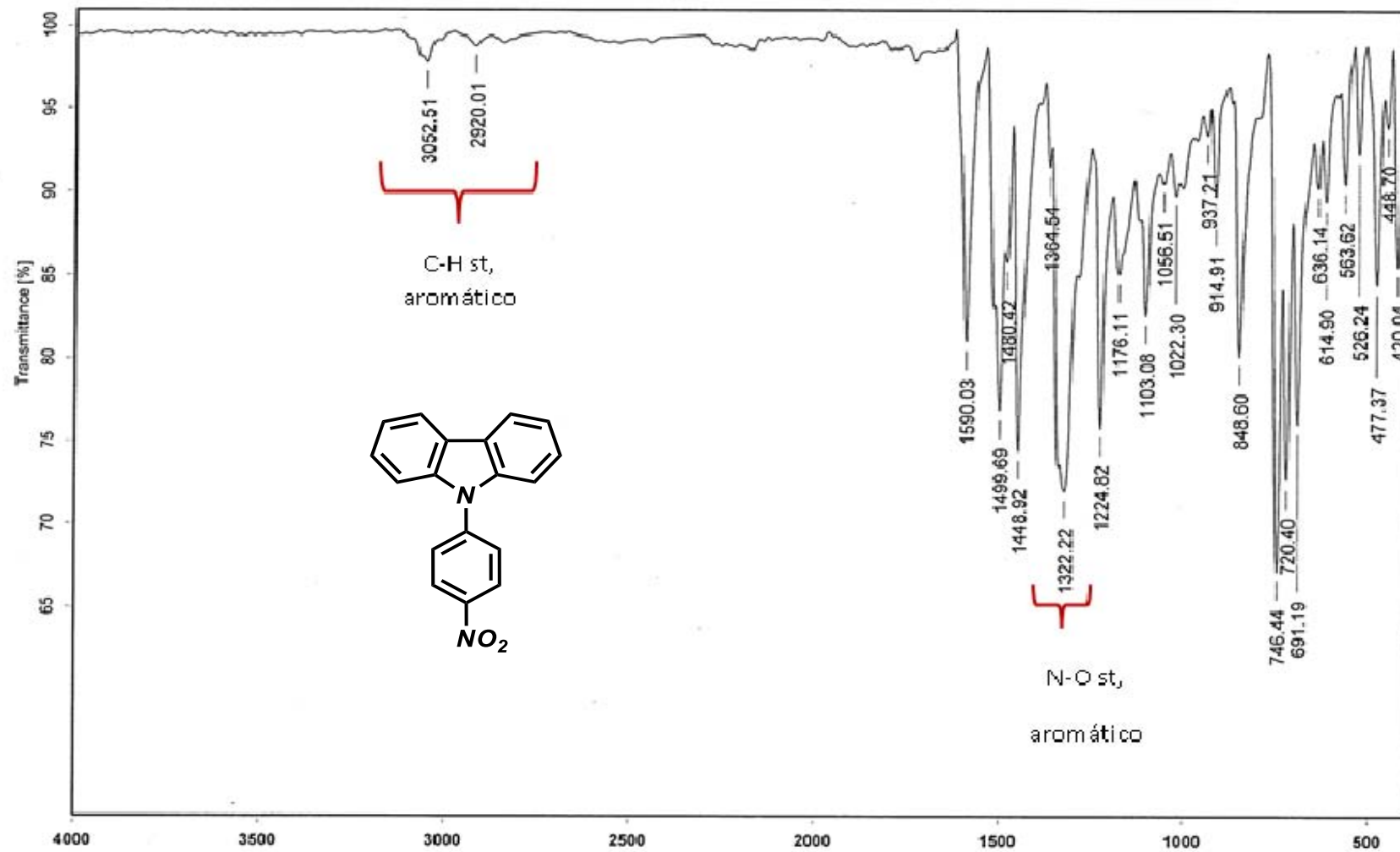


Figura 78. Espectro IR-FT del compuesto 13

Experiment Date/Time: 3/4/2016 1:14:38 PM
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1..1)
Comment: Dr Rodriguez Braulio

Acq. Data Name: 855 JAL-29
MS Tune Method Name:

Instrument Configuration: JMS-T100LC

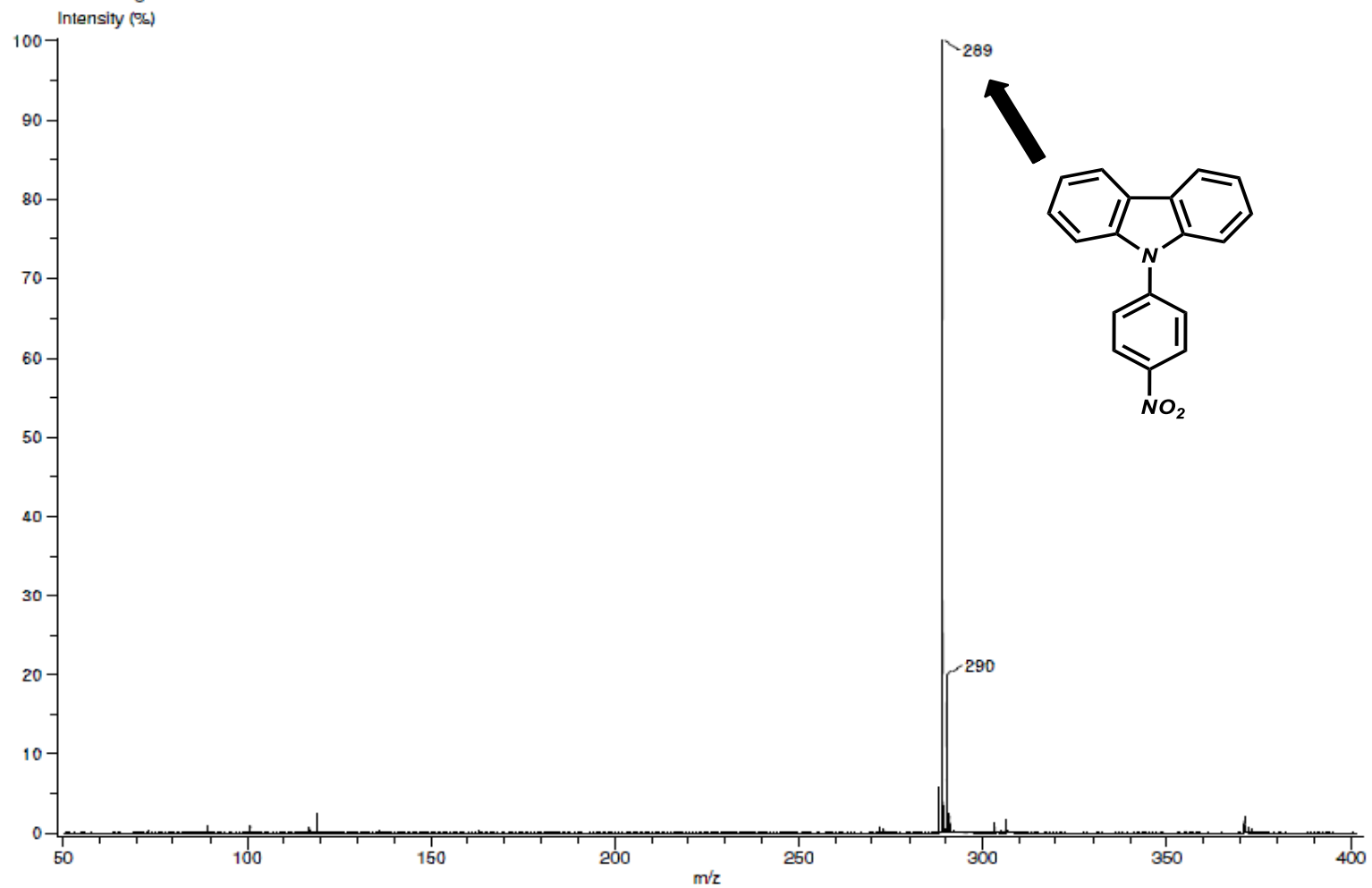


Figura 79. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 13

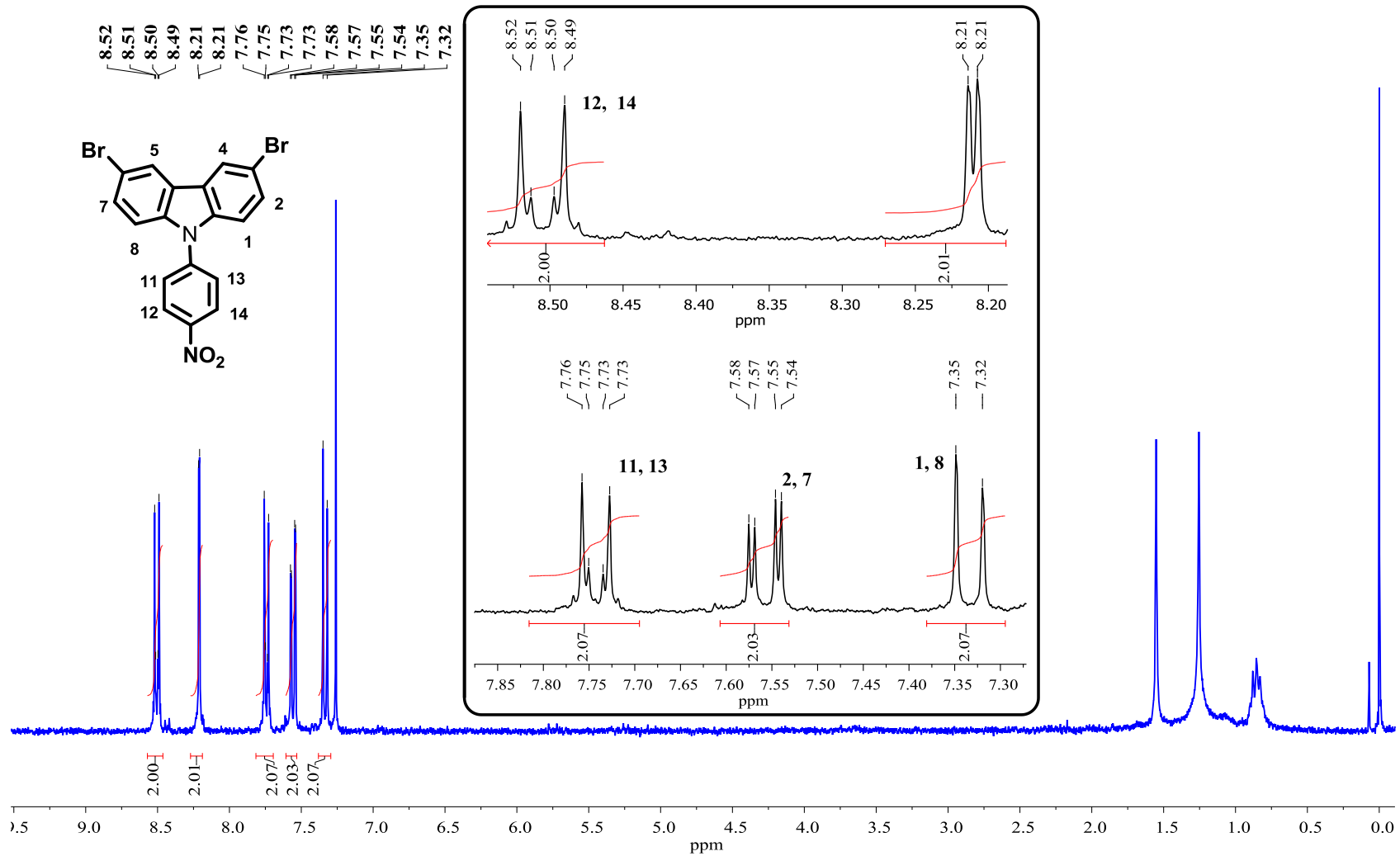


Figura 80. Espectro RMN-¹H del compuesto 14 en THF d₈ a 300 MHz.

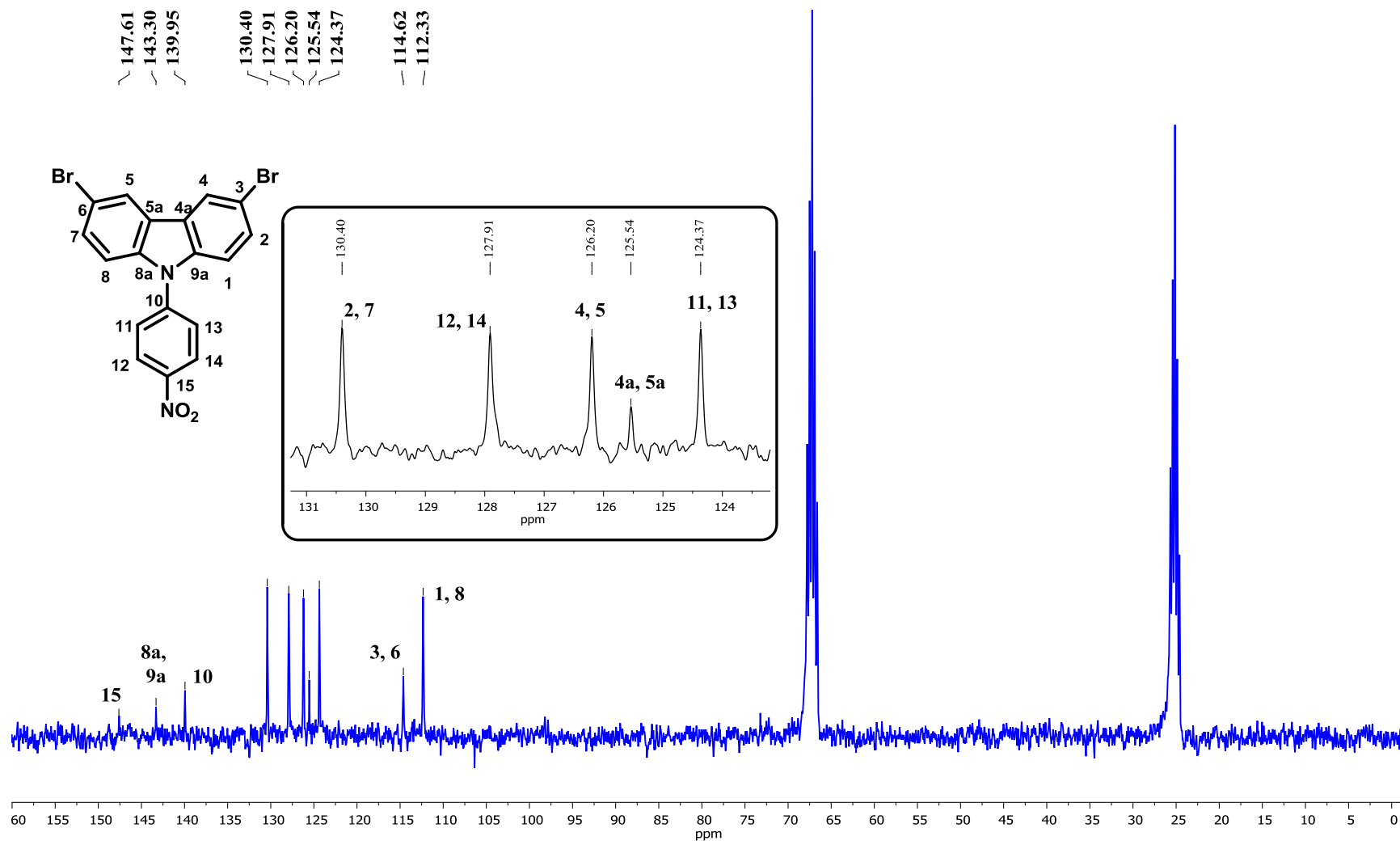


Figura 81. Espectro RMN-¹³C del compuesto 14 en THF d₈ a 75 MHz.

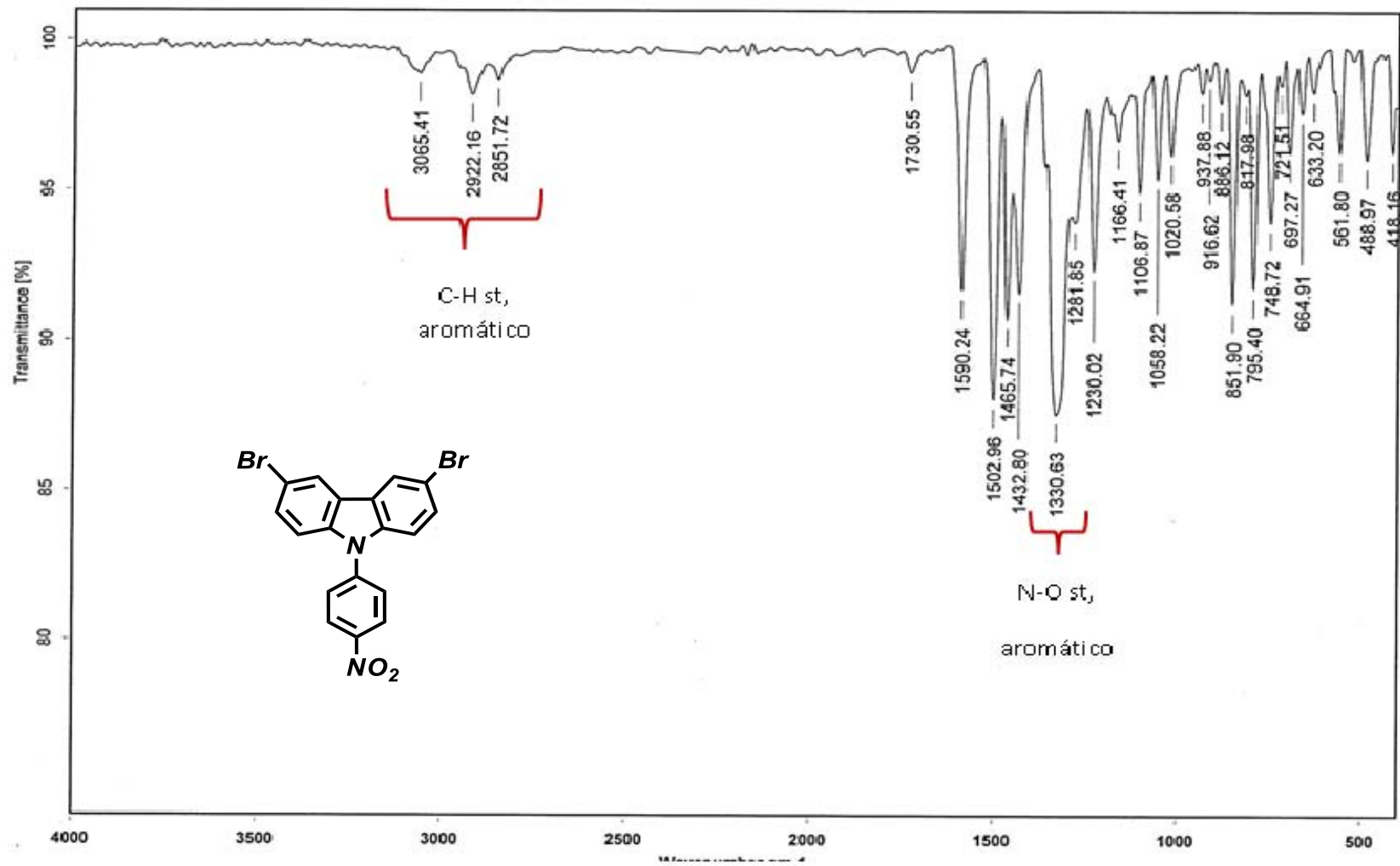


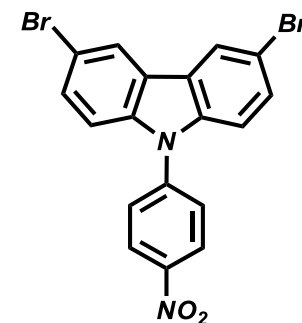
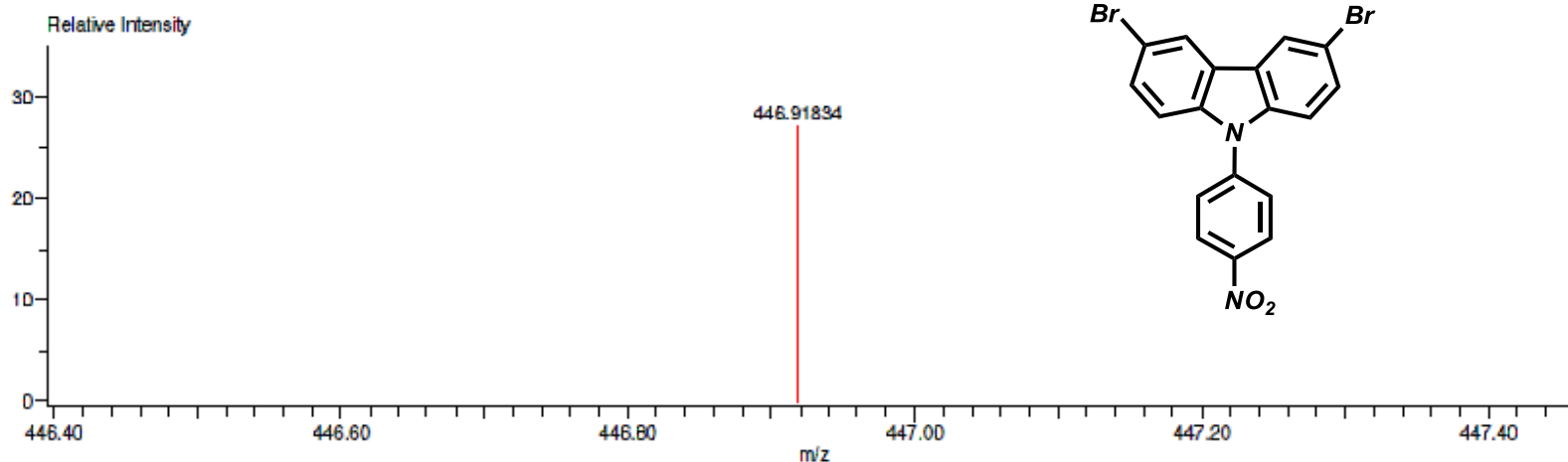
Figura 82. Espectro IR-FT del compuesto 14

Data:856 JAL-30
 Sample Name:Dr Rodriguez Braulio
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average[MS[1] 0.7...

Acquired:3/4/2016 1:24:51 PM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:4/18/2016 8:21:04 AM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1 Tolerance:3.00(mmu)
 Element:¹²C:0 .. 20, ¹H:0 .. 100, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 2, ¹⁶O:2 .. 2

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
446.91834	24605.39	446.91668	1.66	3.72	¹² C ₁₈ ¹ H ₁₁ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ₂	13.5

Figura 83. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 14

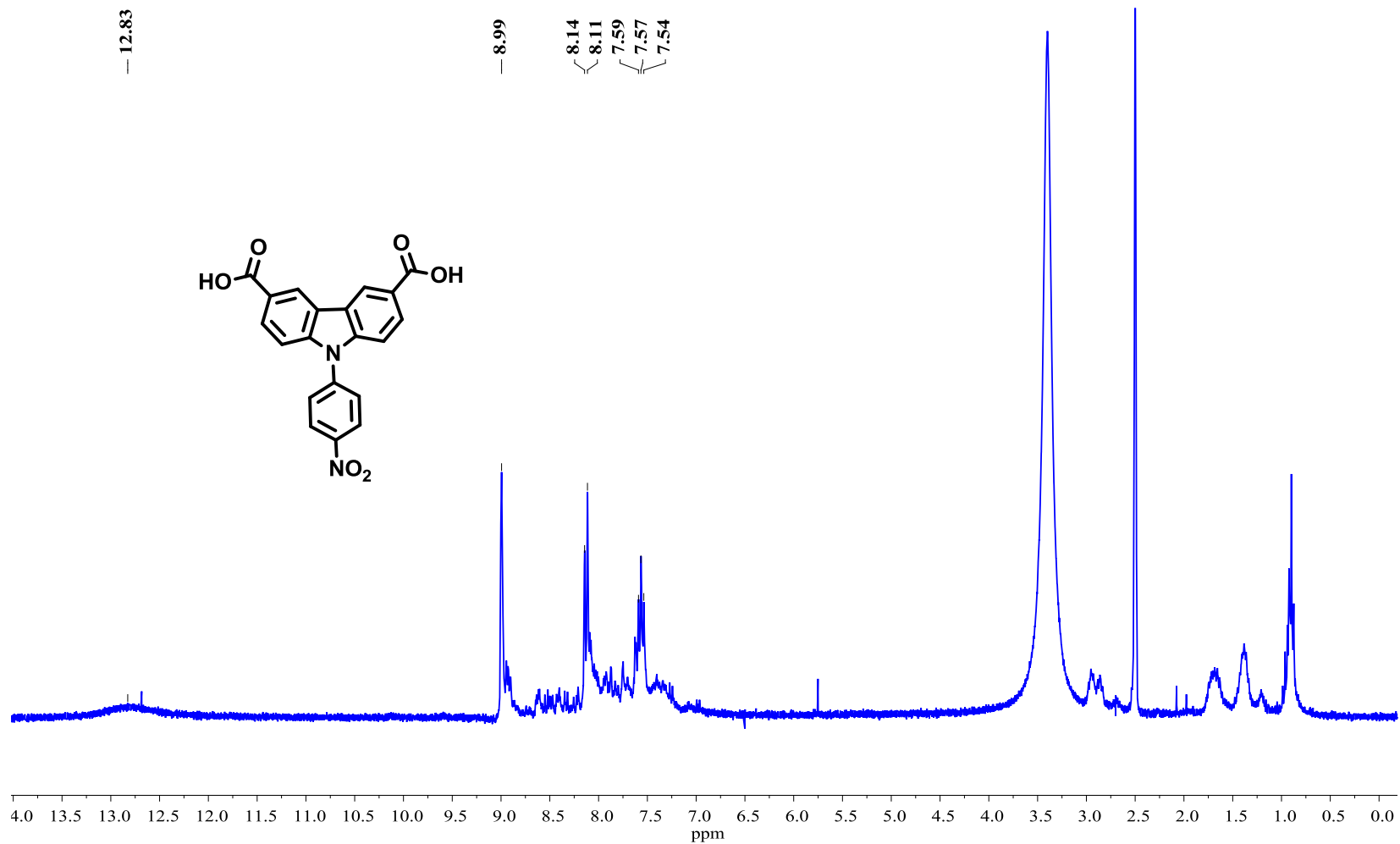


Figura 84. Espectro $\text{RMN-}^1\text{H}$ del compuesto 15 en $\text{DMSO } d_6$ a 300 MHz.

Experiment Date/Time: 3/11/2016 1:14:30 PM
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:5)
Comment: Dr. Braulio Rodriguez

Acq. Data Name: 946 JAL-31
MS Tune Method Name:

Instrument Configuration: JMS-T100LC

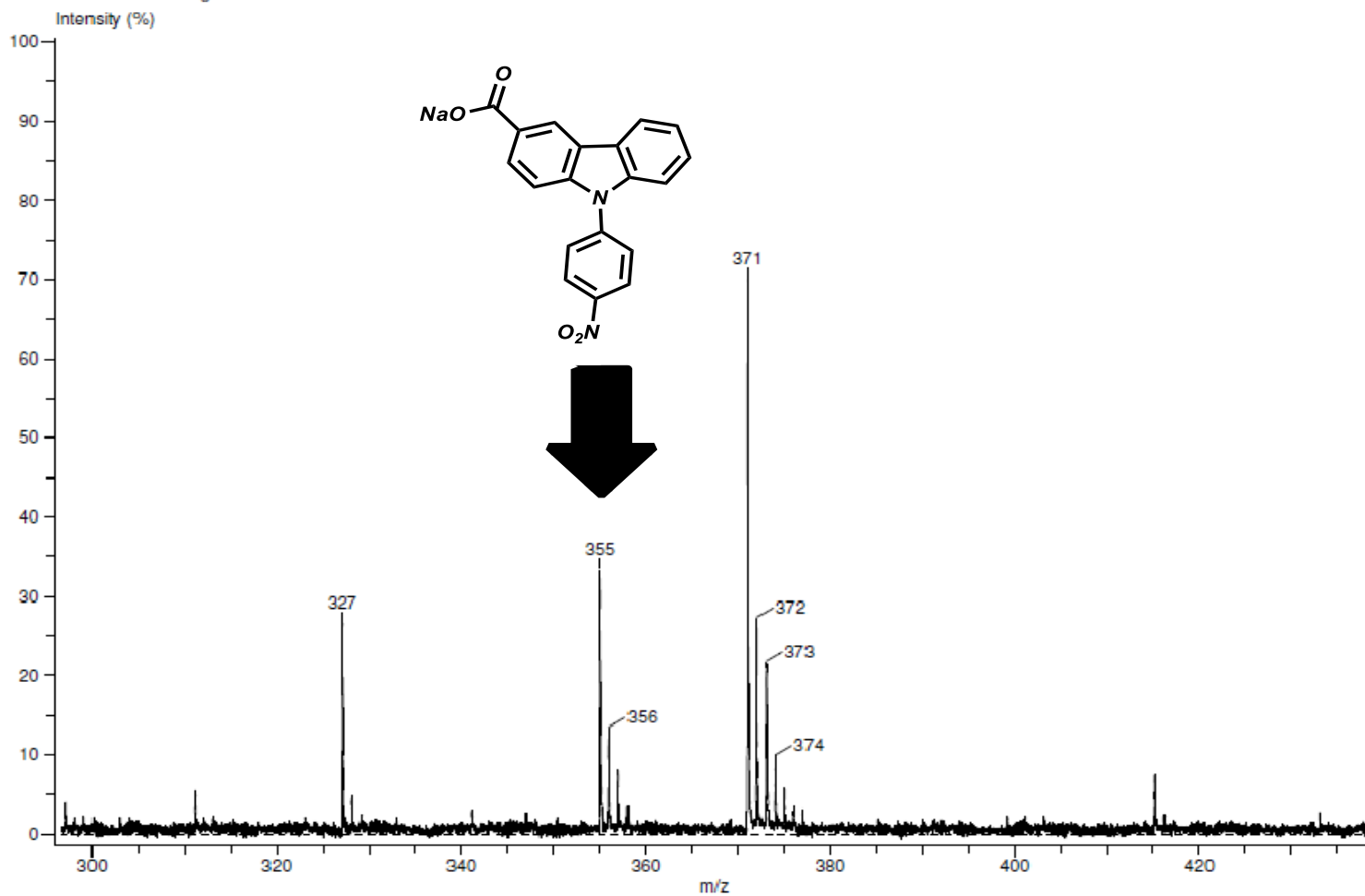


Figura 85. Espectro masas baja resolución (DART) del compuesto 15

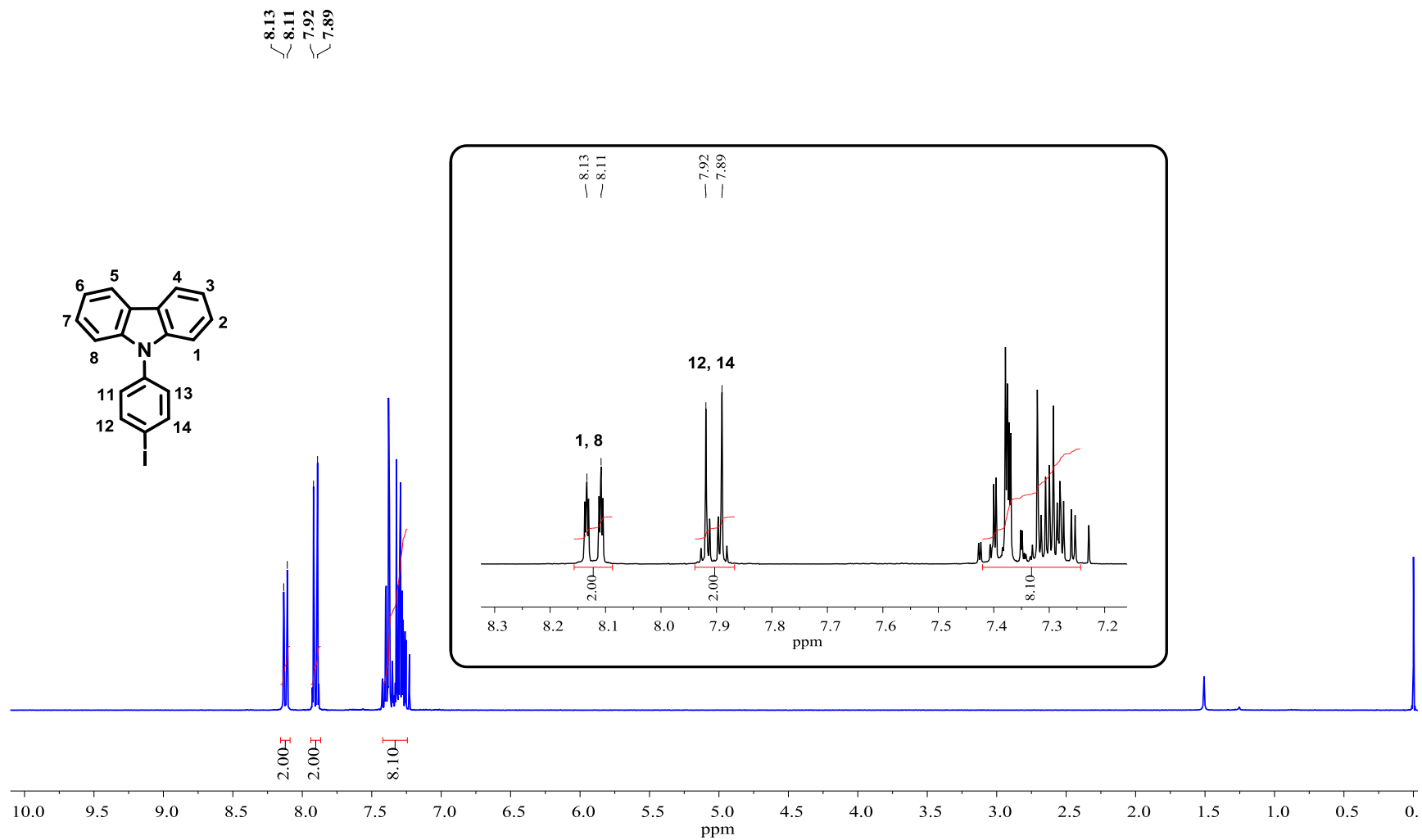


Figura 86. Espectro RMN- ^1H del compuesto 16 en CDCl_3 a 300 MHz

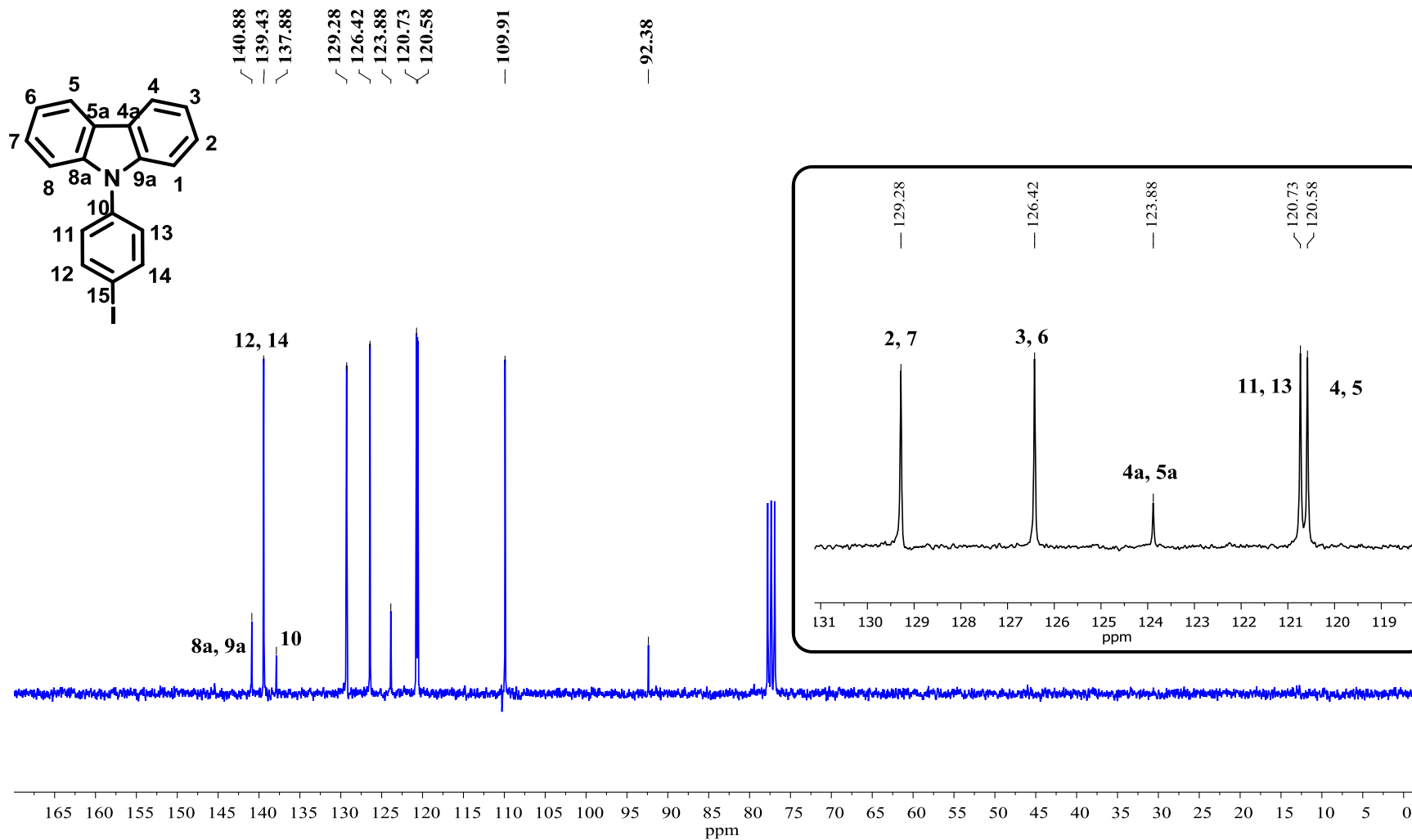


Figura 87. Espectro RMN-¹³C del compuesto 16 en CDCl₃ a 75 MHz.

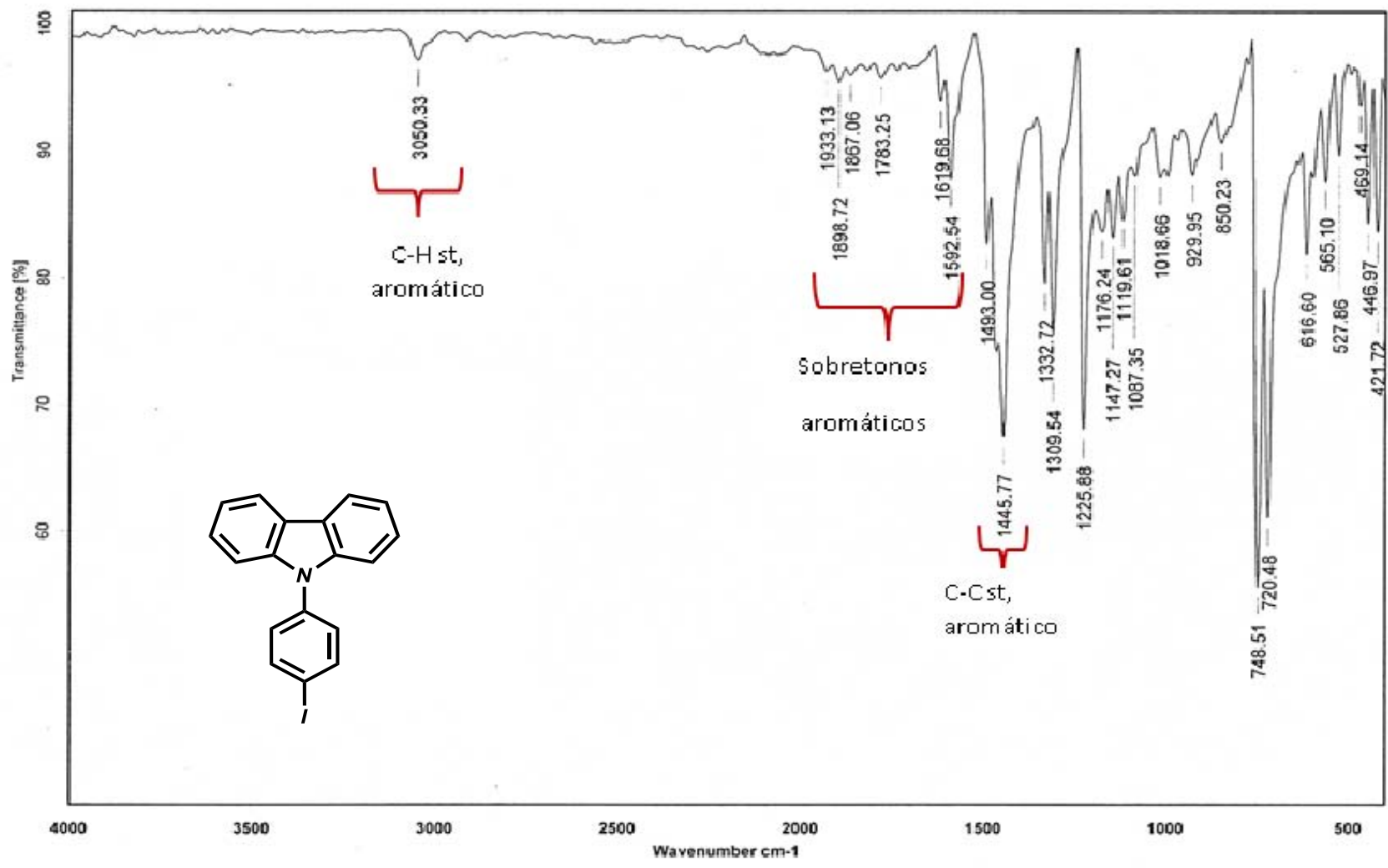


Figura 88. Espectro IR-FT del compuesto 16.

Data:951 AG-8

Sample Name:Dr Rodríguez Braulio

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0.4...

Acquired:4/8/2015 9:27:00 AM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Pag_600

Created:8/11/2015 6:31:58 PM

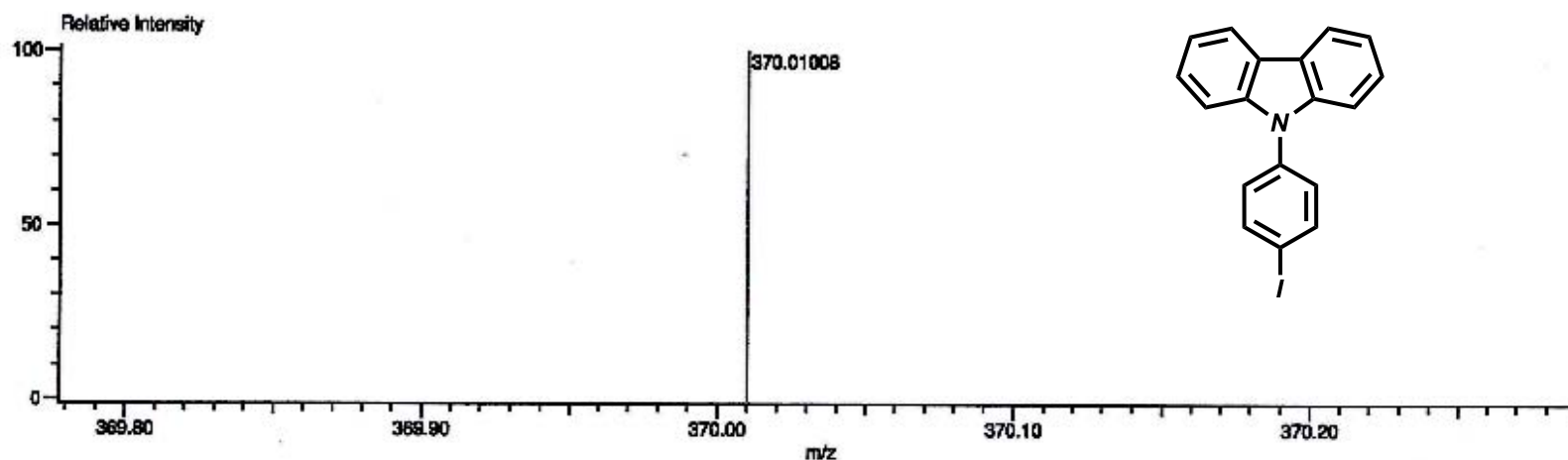
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 18.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 56, ¹H:0 .. 120, ¹⁵N:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 3



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
370.01008	129001.75	370.00927	0.82	¹² C ₁₆ ¹ H ₁₃ ¹²⁷ I ₁ ¹⁴ N ₁	12.5

Figura 89. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 16

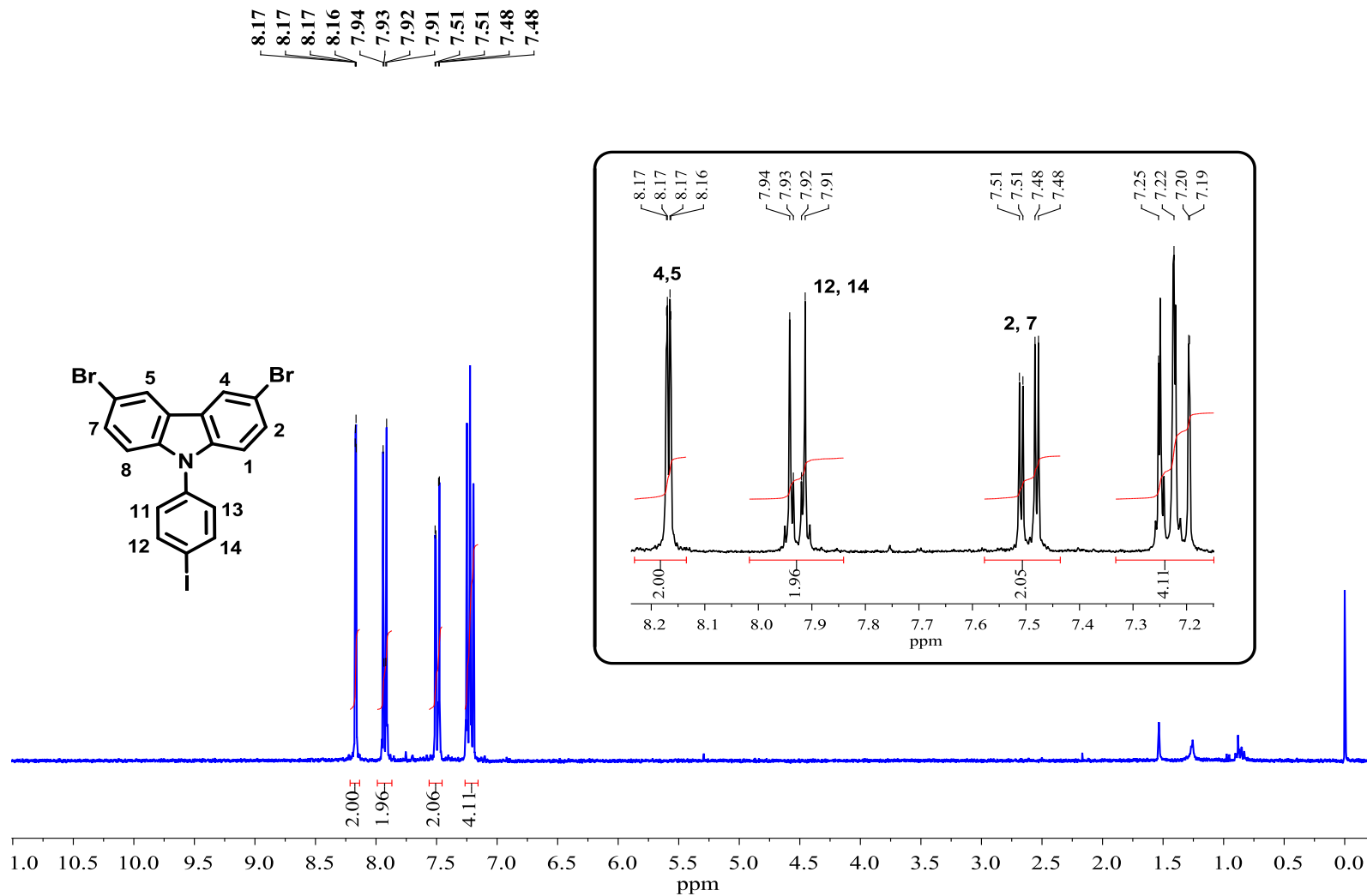


Figura 90. Espectro RMN-¹H del compuesto 17 en CDCl₃ a 300 MHz.

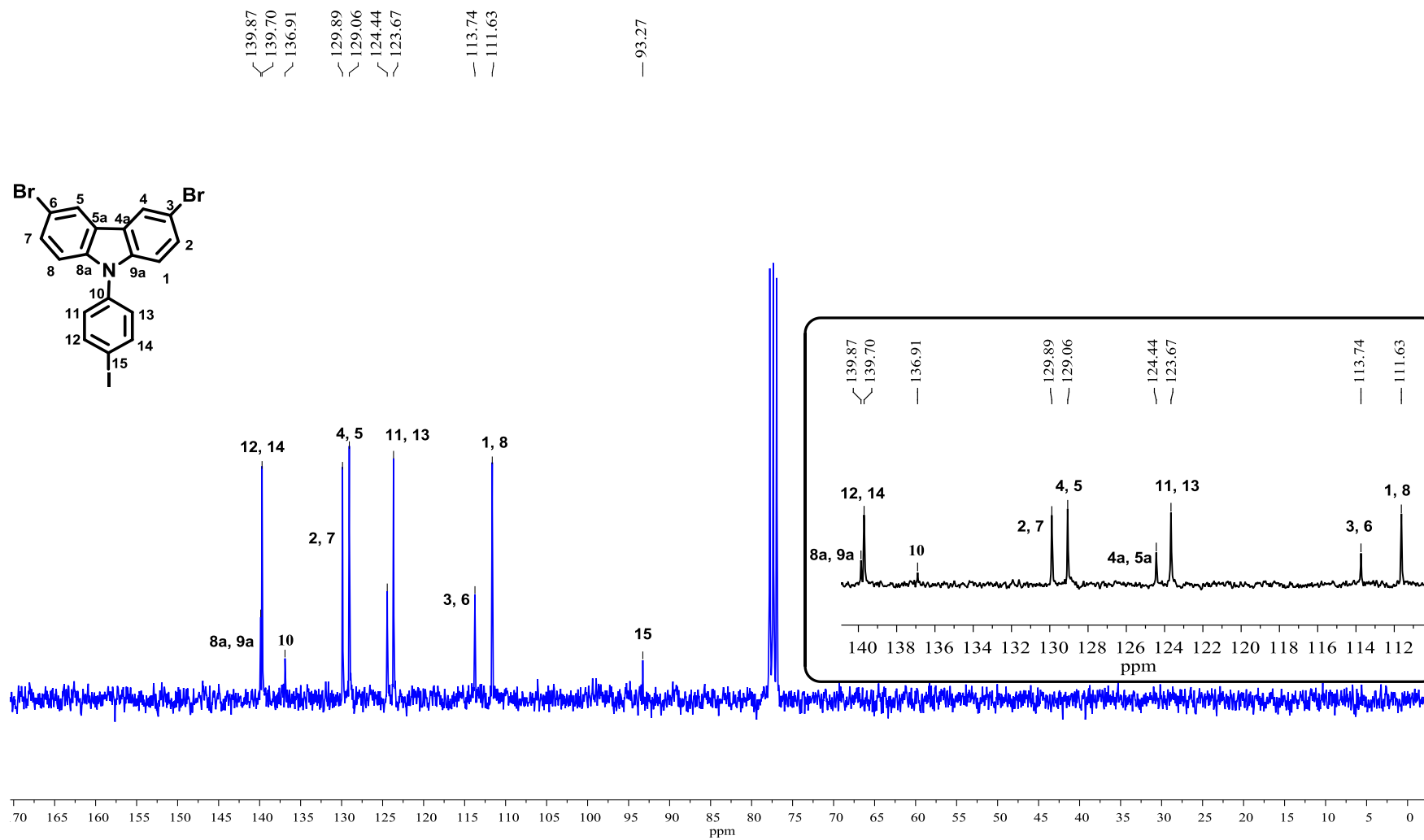


Figura 91. Espectro RMN- ^{13}C del compuesto 17 en CDCl_3 a 75 MHz.

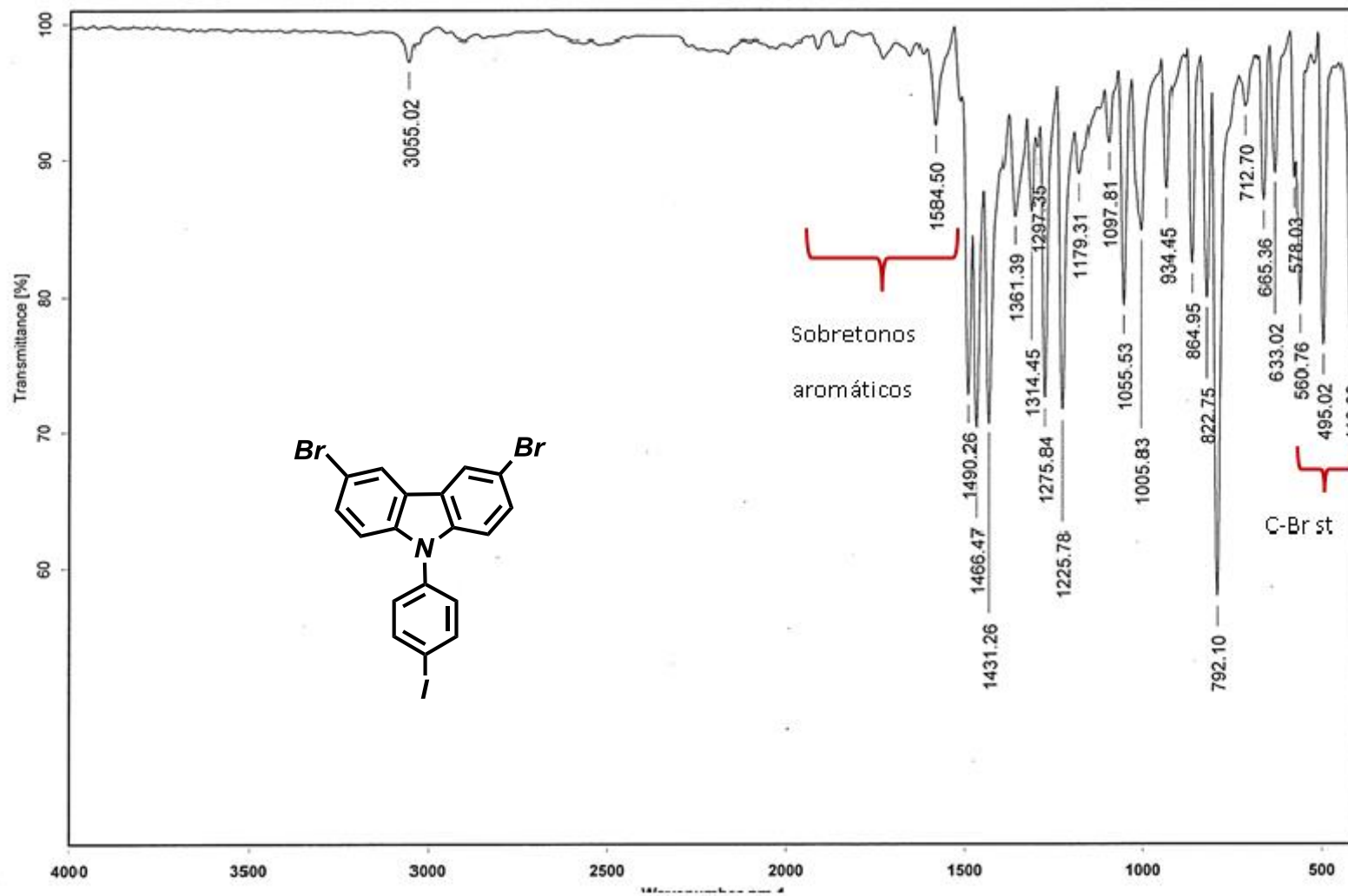


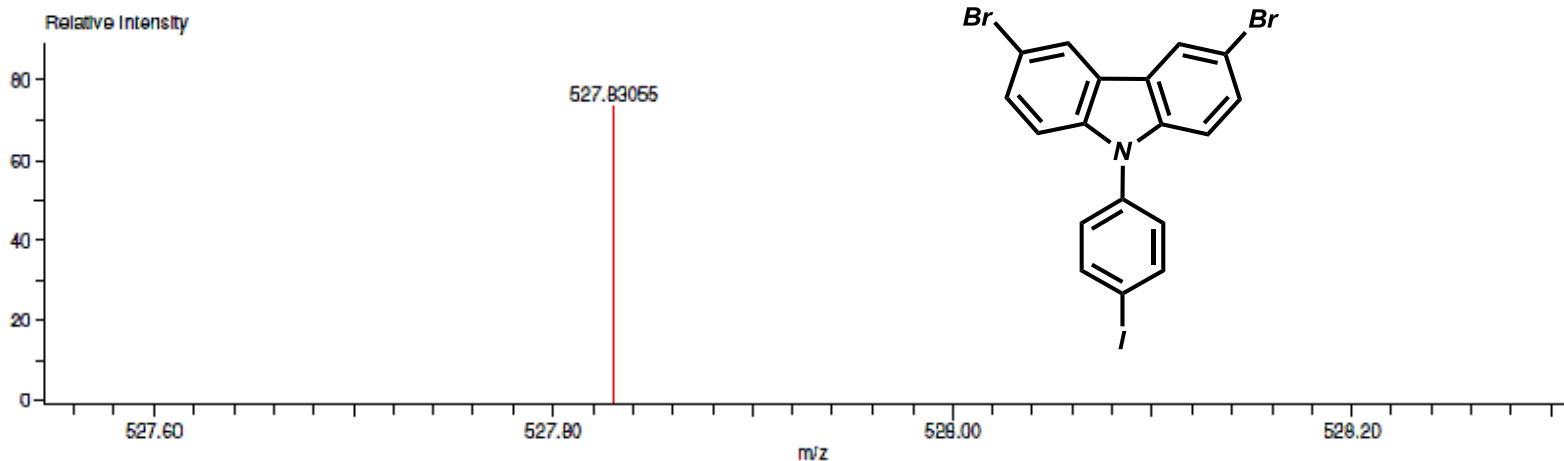
Figura 92. Espectro IR-FT del compuesto 17

Data:731 JAL_22
 Sample Name:Dr. Braulio R M
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0.2...

Acquired:2/25/2016 12:18:52 PM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:4/18/2016 8:32:50 AM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1 Tolerance:3.00(mmu)
 Element:¹²C:18 .. 20, ¹H:0 .. 100, ⁷⁹Br:0 .. 2, ⁸¹Br:0 .. 2, ¹²⁷I:0 .. 2, ¹⁴N:0 .. 2

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
527.83055	45562.00	527.82825	2.31	4.37	¹² C ₁₈ ¹ H ₁₁ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹²⁷ I ₁ ¹⁴ N ₁	12.5

Figura 93. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 17

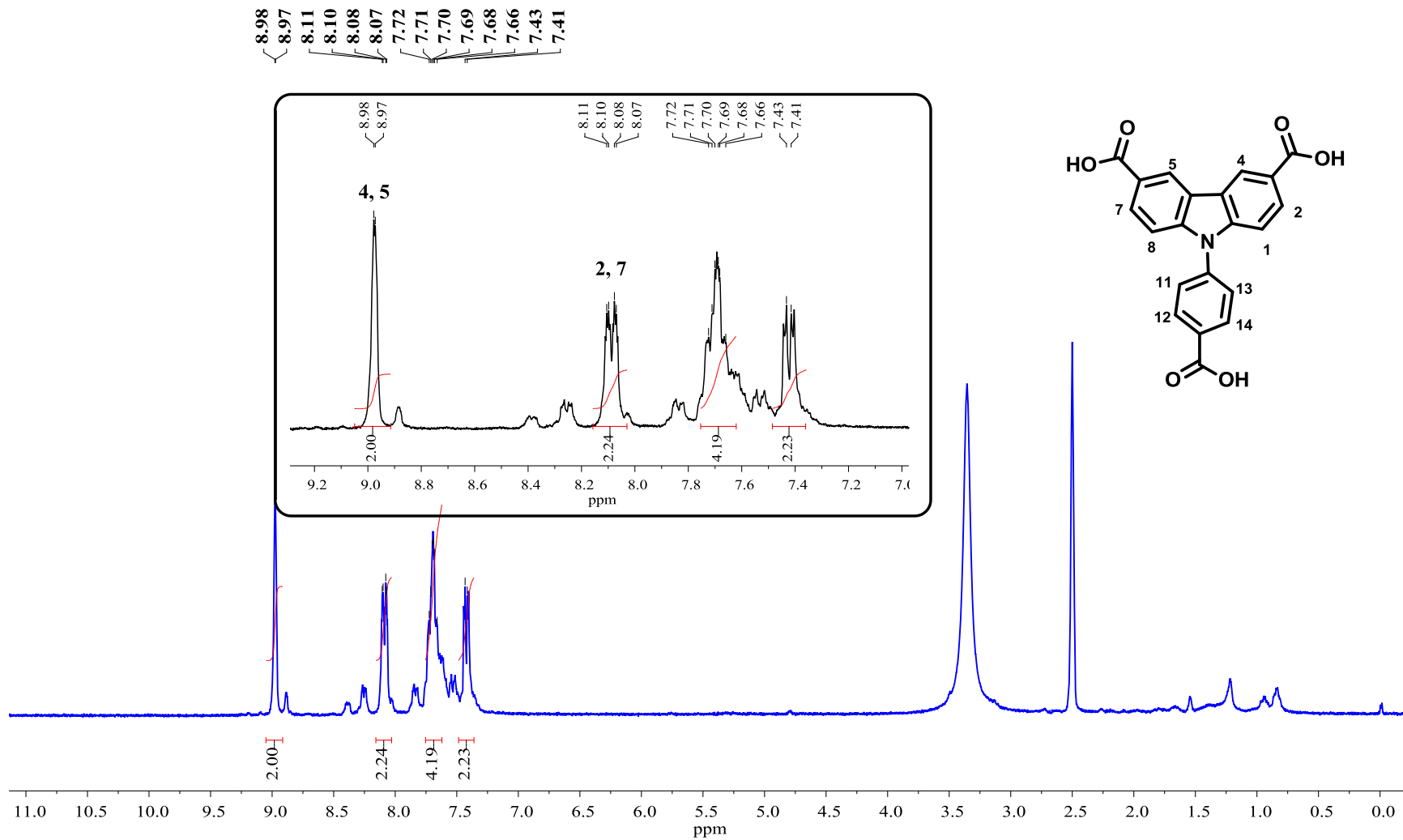


Figura 94. Espectro RMN- ^1H del compuesto 18 en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz.

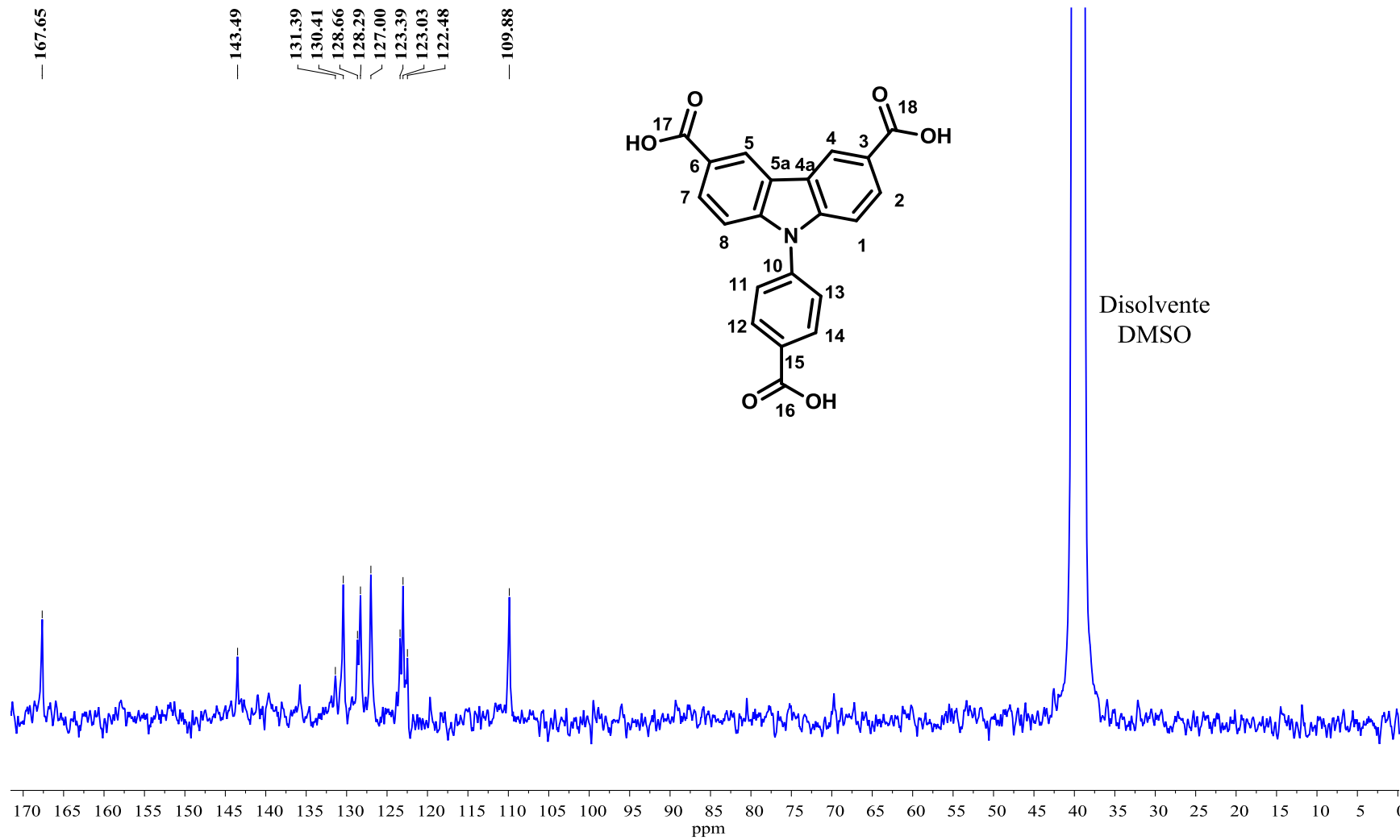


Figura 95. Espectro RMN-¹³C del compuesto 18 en DMSO d₆ a 75 MHz.

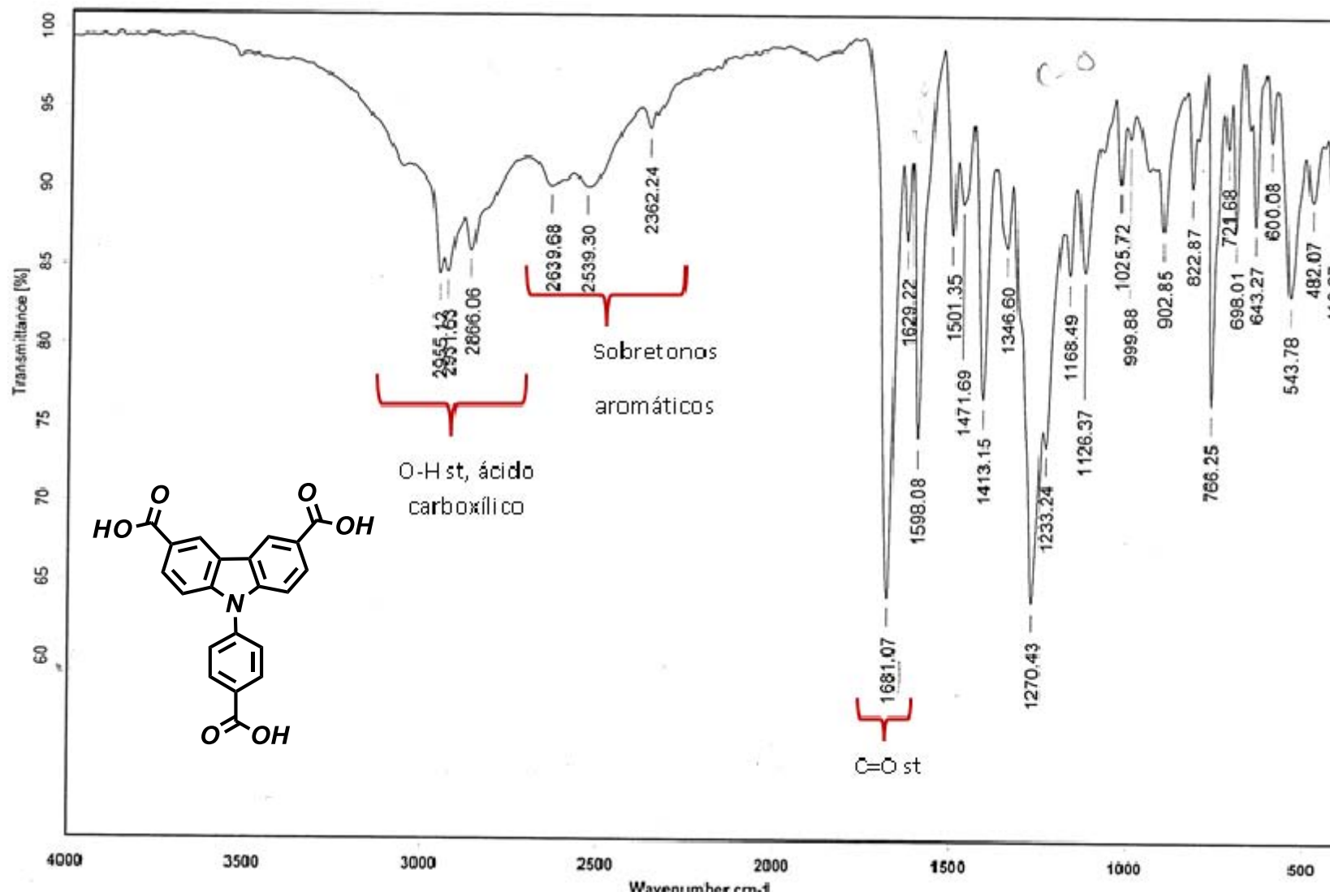


Figura 96. Espectro IR-FT del compuesto 18

Data:81 JAL-25

Sample Name:Dr Rodriguez Braulio/ Operador: Carmen Garcia-Javier Perez

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%]];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1.3...

Acquired:1/18/2016 11:10:33 AM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/18/2016 8:53:22 AM

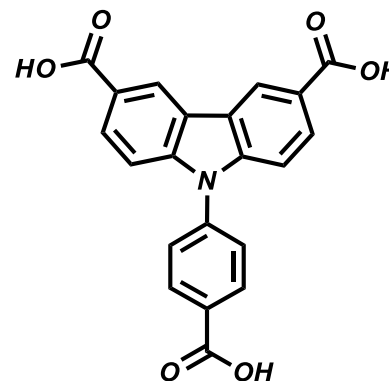
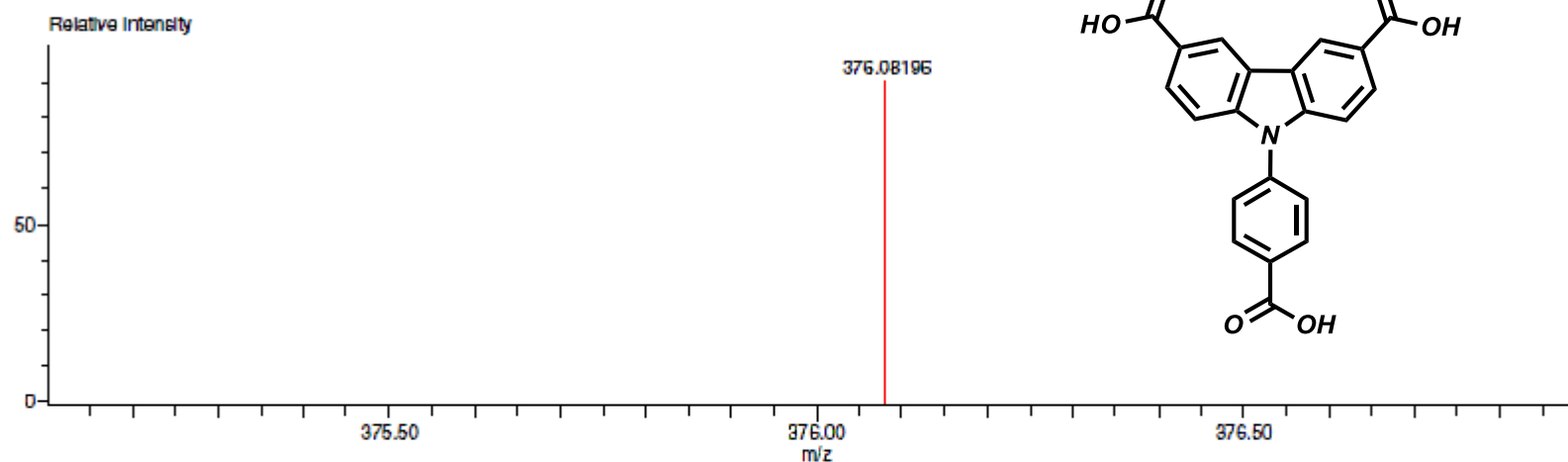
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 20.0 (Fraction:Both)

Element:¹²C:0 .. 21, ¹H:0 .. 100, ¹⁴N:0 .. 1, ¹⁶O:2 .. 8



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
376.08196	40400.30	376.08211	-0.16	-0.41	¹² C ₂₁ ¹ H ₁₄ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₆	15.6

Figura 97. Espectro masas alta resolución (DART) del compuesto 18

Referencias

Referencias

1. Schlichte, K.; Kratzke, T. *Microporous and Mesoporous Material*. **2004**, 73, 8.
2. Hu, A.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8940.
3. Gandara, F. *An. Quimi.* **2012**, 108, 190.
4. Xiao, S.; Tang, J.; Beetz, T.; Guo, X.; Tremblay, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10700.
5. Cramb, D. T.; Hill, J. M.; Shimizu, G. K. H. *Chem. Commun.* **2002**, 1900.
6. Dubinin, M. M. *Chem. Rev.* **1960**.
7. *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 577.
8. Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17998.
9. Gandara, F.; de Andres, A.; Gomez L. B.; Proserpio, D. M. *Cryst Growth Des.* **2008**, 8, 378.
10. Constable, E. C. *Coordination Polymers*, en *Supramolecular Chemistry from molecules to nanomaterials*. **2012**. John Wiley & Sons. U. K. 3073.
11. Kondo M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K., *Angew. Chem. Int.*, **1997**, 36, 1725.
12. Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8571.
13. a) Makal, T. A.; Li, J. R.; Lu, W. G.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7761. b) Torad, N. L.; Hu, M.; Imura, M.; Naito, M.; Yamauchi, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18261.
14. Zhao, D.; Yuan, D.; Zhou, H. *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 222.
15. Uemura, T.; Yanai, N.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1228.
16. Fernandez, M. I.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Chem Mater.* **2010**, 22, 1664.
17. Gavina, P.; Latorre, J.; soriano, C.; Verdejo, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5082.
18. Chen, B.; Xiang, S. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 293.
19. Zeng, M. H.; Wang, Q. X.; Kurmoo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2561.
20. Torregrosa, R.; Martínez, M.; Garrido, J.; Linares S. *Langmuir.* **1997**, 31, 7651
21. Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 37, 191.
22. Jiang, H.L.; Tatsu, Y.; Lu, H. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5586.
23. Eddaoudi, M.; Li, H.; Reineke, T. M.; Fehr, M.; Kelley, D. G.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. *Top. Catal.* **1999**, 9, 105.
24. Luo, F.; Zheng, J. M.; Batten, S. R. *Chem. Comm.* **2007**, 3744.
25. Ma, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13834.
26. Wang, X.-S.; Ma, S.; Sun, D.; Parkin, S.; Zhou, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16474.
27. Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11302.
28. Kitagawa, H. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 689.
29. Zhao, D.; Yuan, D.; Sun, D.; Zhou, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9186.
30. Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Kim, K. *Angew. Chem.* **2004**, 43, 5033.
31. Rao, S.; Natarajan, R.; Vaidyanathan, F. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1490.
32. Millange, F.; Loiseau, T.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13519.
33. Mulfort, K. L.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4912.
34. Heddy, R.; Li, J. *Angew. Chem.*, **2006**, 45, 616.
35. Parker, B.; Huang, X.; Olson, D. H.; Lee, J.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4180.
36. Qi, Y.; Luo, F.; Che, Y. *Crystal Growth & Design.* **2008**, 8, 607.
37. Pan, L.; Adams, Wang, X.; Zheng, C.; Kaneko, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3062.
38. Banglin, C.; Shengqian, Ma.; Fronczek, F. R. *Inorganic Chemistry.* **2007**, 46, 1233.
39. Quian, g.; Chen, B.; Yang, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4377.
40. Kraskiewicz, L. M.; Sosnowski, M. *Synthesis*, **2006**, 119 1199.
41. Tanemura, K.; Suzuki, T.; Nishida, Y. *Chem. Letter.* **2003**, 32, 932.

42. Sambiagio, C.; McGowan, P. C. *Chem Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525.