



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**EVALUACIÓN DE DERIVADOS DE SALICILALDEHÍDOS HALOGENADOS PARA  
MODIFICACIONES POST-SINTÉTICAS (PSM) EN MOFs DE Zr.**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QUÍMICO JORGE ANTONIO ESPINOSA ROCHA

DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX., NOVIEMBRE 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

EVALUACIÓN DE DERIVADOS DE SALICILALDEHÍDOS HALOGENADOS PARA  
MODIFICACIONES POST-SINTÉTICAS (PSM) EN MOFs DE Zr.

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JORGE ANTONIO ESPINOSA ROCHA

DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA  
INSTITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, noviembre 2022

## JURADO

Presidente	Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Marcos Hernández Rodríguez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Alfonso Ramón García Vázquez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Salvador Pérez Estrada	UAE-Hidalgo
Secretario	Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla	Facultad de Química, UNAM

Lugar donde se desarrolló el proyecto:

Laboratorio 1-6 edificio A, Instituto de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Tutor:

Dr. Braulio Rodríguez Molina

Sustentante:

Jorge Antonio Espinosa Rocha

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Programa de Posgrado en Ciencias Químicas y al Instituto de Química, instituciones que me han permitido desarrollarme en el ámbito académico a través de formación e infraestructura.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento del proyecto de Ciencia Básica A1-S-32820; así como por la beca de Maestría otorgada (CVU: 1101043).

Al financiamiento por parte del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT IN207222).

Al Dr. Braulio Rodríguez Molina por ser un gran soporte para poder continuar por este camino en la química.

A todos los miembros del Jurado por sus valiosas aportaciones y correcciones destinados al mejoramiento de este trabajo.

Al Dr. José Luis Belmonte por sus consejos y guía en el laboratorio y su disposición a ayudar.

A los técnicos de académicos, Q. María de los Ángeles Peña Ortiz y M. en C. Elizabeth Huerta Salazar por la capacitación en el manejo de los equipos de Resonancia Magnética Nuclear; a la Dra. María del Carmen García González por los espectros de masas; a la Dra. Adriana Romo Pérez por los experimentos de FT-ATR y al Dr. Uvaldo Hernández Balderas y la M. en C. Melina Tapia Tapia del Centro Conjunto de Investigación de Química Sustentable CCQIS por los experimentos de difracción de Rayos X de polvos.

A los integrantes del laboratorio 1-6, cuyo apoyo, compañía y amistad me han brindado gran apoyo en el desarrollo de este proyecto.

## Contenido

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b> .....	<b>1</b>
	Estructuras metal-orgánicas.....	1
	Serie de MOFs UiO.....	2
	Modificaciones postsintéticas (PSM) .....	4
	ANTECEDENTES .....	6
	Estabilidad de las bases de Schiff .....	7
<b>2</b>	<b>PROPUESTA Y JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>10</b>
	Objetivos particulares.....	10
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>11</b>
	Síntesis de las iminas derivadas del éster DBFDC-NH <sub>2</sub> .....	11
	Síntesis de los MOFs UiO-NH <sub>2</sub> .....	17
	Modificaciones postsintéticas .....	21
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>24</b>
<b>8</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
	REACTIVOS Y DISOLVENTES.....	25
	CARACTERIZACIÓN .....	25
	PROCEDIMIENTOS GENERALES DE SÍNTESIS.....	27
	8.1.1 Procedimiento general: Síntesis de iminas.....	27
	8.1.2 Procedimiento general 2: Síntesis solvotérmica de estructuras metal-orgánicas.....	30
	8.1.3 Procedimiento general 3: Reacción de funcionalización postsintética .....	30
<b>9</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>31</b>

<b>Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (RMN <math>^1\text{H}</math>)</b> .....	<b>31</b>
<b>Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de carbono (RMN <math>^{13}\text{C}</math>)</b> .....	<b>33</b>

# 1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

## Estructuras metal-orgánicas

Durante casi tres décadas, las estructuras metal orgánicas (**MOFs** por sus siglas en inglés) han sido una clase de materiales ampliamente estudiados alrededor del mundo. Los MOFs son sólidos cristalinos, cuya estructura es altamente porosa, constituida por cúmulos de iones u óxidos metálicos unidos por ligantes orgánicos di, tri, tetra o politópicos.<sup>1</sup> En términos generales, muestran buena estabilidad térmica.<sup>2</sup> Una de las razones por las que los MOFS (*Esquema 1*) permanecen en el foco de interés, es debido a sus potenciales aplicaciones, tales como la captura y almacenamiento de gases,<sup>3</sup> uso como sensores,<sup>4</sup> catálisis,<sup>5</sup> absorción de contaminantes,<sup>6</sup> entre varias aplicaciones más.

El desarrollo de nuevos ligantes orgánicos es uno de los objetivos más importantes al momento de diseñar MOFs, ya que, en gran medida, las propiedades y aplicaciones que este pueda tener dependen de la naturaleza de la parte orgánica del material.<sup>7</sup>

---

1 Li, B.; Wen, H.-M.; Cui, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819–8860.

2 Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review on Contemporary Metal–Organic Framework Materials. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 61–74.

3 Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline Metal–Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function. *Acta Crystallographica Section B* **2014**, *70*, 3–10

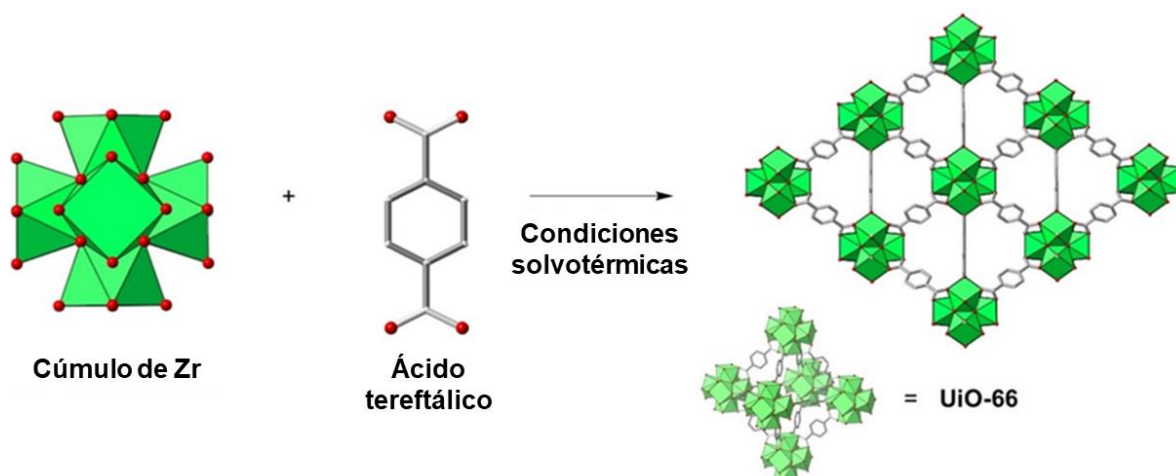
4 Yang, G.-L.; Jiang, X.-L.; Xu, H.; Zhao, B. Applications of MOFs as Luminescent Sensors for Environmental Pollutants. *Small* **2021**, *17*, 2005327.

5 Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem Rev* **2020**, *120*, 8468–8535.

6 Dhaka, S.; Kumar, R.; Deep, A.; Kurade, M. B.; Ji, S.-W.; Jeon, B.-H. Metal–Organic Frameworks (MOFs) for the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environments. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 330–352.

<sup>7</sup> Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.





*Esquema 1 Unidad de construcción inorgánica con fórmula  $[Zr_6(OH)_4O_4]L_{12}$  (SBU por sus siglas en inglés) formada por seis iones  $Zr^{4+}$  (antiprismas cuadrados verdes) así como átomos de oxígeno (bolas rojas) pertenecientes al cúmulo inorgánico, así como al ligante ácido tereftálico, los cuáles permiten formar un MOF a través de una síntesis solvotérmica. Figura adaptada de la referencia 11.*

Una estrategia para evaluar los efectos que provoca la estructura de un nuevo ligante en las propiedades de los MOFs es emplear un MOF arquetipo. Esto permite partir de una síntesis conocida, para así trabajar con una estructura que tenga una alta estabilidad reportada, con una conectividad bien establecida.<sup>8</sup>

### Serie de MOFs UiO

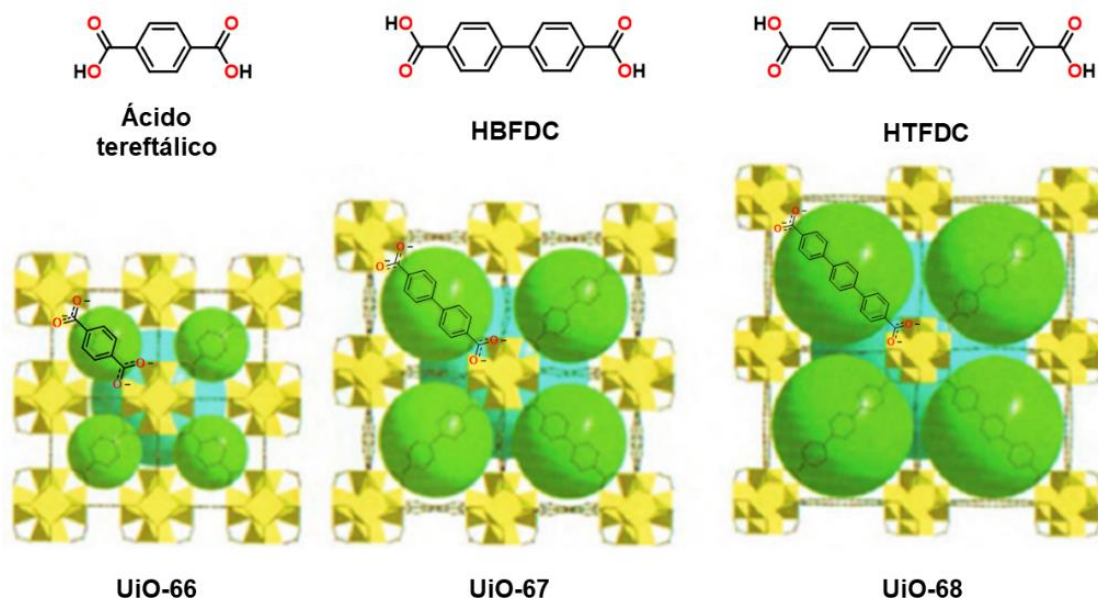
Dentro del conjunto de MOFs arquetipo se encuentra la serie **UiO** (Universitat it Oslo). Esta familia de MOFs derivados del **UiO-66**, desarrollado en la Universidad de Oslo por Lillerud y su grupo<sup>9</sup>, se caracterizan por ser estructuras formadas por un cúmulo inorgánico formado por átomos de zirconio y oxígeno; así como ligantes lineales ditópicos, particularmente el ácido tereftálico (*Esquema 1*).<sup>10</sup>

<sup>8</sup> Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; Ye, L.; Wang, C.; Liu, J.; Mu, B. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20*, 1347–1362

<sup>9</sup> Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.

<sup>10</sup> Ru, J.; Wang, X.; Wang, F.; Cui, X.; Du, X.; Lu, X. UiO Series of Metal-Organic Frameworks Composites as Advanced Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions: Synthesis, Applications and Adsorption Mechanism. *Ecotoxicol Environ Saf* **2021**, *208*, 111577.

Los **MOFs** de esta serie se obtienen por una síntesis relativamente sencilla, poseen una gran estabilidad termodinámica del enlace coordinado, una gran resistencia a condiciones ácidas y buena resistencia mecánica.<sup>8</sup> Por lo anterior, representan una excelente plataforma para probar nuevas rutas de modificación de los ligantes orgánicos, enfocando los esfuerzos en el estudio de los efectos que dichas modificaciones tienen sobre las propiedades del **MOF**.

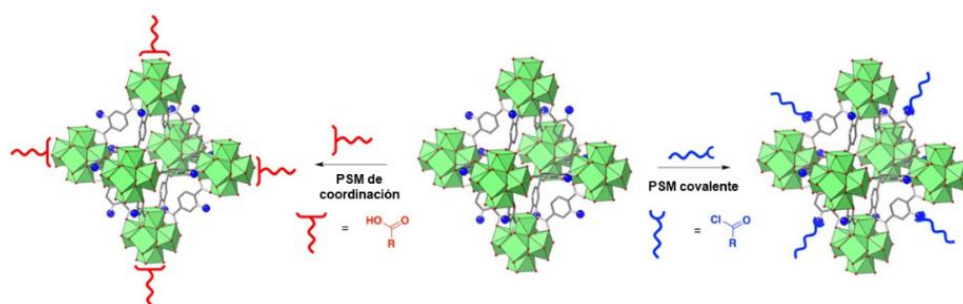


*Figura 1. Ácidos dicarboxílicos utilizados como ligantes para sintetizar los MOFs isoreticulares UiO-66, UiO-67 y UiO-68. Figura adaptada de la referencia 10.*

Una de las vías de para obtener derivados del MOF **UiO-66** es utilizar una estrategia de síntesis isoreticular; es decir, generar nuevos MOFs con tamaños de poro distintos o diferentes funcionalizaciones a partir de la misma unidad de construcción secundaria (**SBU**) gracias al uso de los cúmulos de metal y la coordinación del ligante.<sup>8</sup> La síntesis isoreticular, ha permitido acceder a MOFs con poros más grandes; por ejemplo, el **UiO-67** y **UiO-68**. Estos se obtienen al utilizar ligantes más elongados como el ácido 1,1'-bifenil-4,4'-dicarboxílico (HBFDC) y el ácido 1,1',4',1''-terfenil-4-4''-dicarboxílico (HTFDC), respectivamente (*Figura 1*). Otra opción para llevar a cabo cambios sobre los ligantes es realizar una modificación post-sintética. Esta estrategia se describe en la siguiente sección.

## Modificaciones postsintéticas (PSM)

Las modificaciones postsintéticas (**PSM** por sus siglas en inglés) forman parte de una serie de procesos denominados ingeniería de poro, los cuáles producen una serie de cambios en los poros de una estructura metal orgánica.<sup>11</sup> En particular, las **PSM** consisten en reacciones que se realizan después de sintetizar el MOF, cumpliendo algunos requisitos como evitar la degradación el material; manteniendo las propiedades de cristalinidad y porosidad. Dichas reacciones pueden ser realizadas en los enlaces covalentes o de coordinación, realizando fusiones, divisiones, ampliaciones y funcionalizaciones del poro, con el objetivo de mejorar las propiedades iniciales como porosidad, selectividad, o sensibilidad a un cierto huésped (*Figura 2*). Gracias a esta estrategia, se pueden incorporar a los MOFs grupos o ligantes que no puedan incluirse de forma presintética.<sup>12,13</sup>



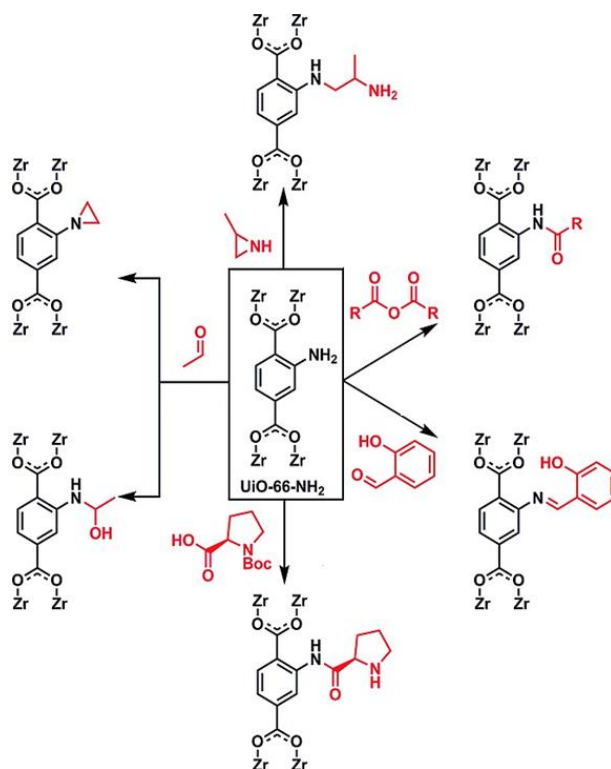
**Figura 2** Modificaciones postsintéticas (PSM) de coordinación y covalentes. *Figura modificada de la referencia 11.*

<sup>11</sup> Feng, Liang.; Day, Gregory S.; Wang, Kun-Yu.; Yuan, Shuai.; Zhou, Hong-Cai. Strategies for Pore Engineering in Zirconium Metal-Organic Frameworks. *Chem* **2020**, *6*, 2451–9294.

<sup>12</sup>Kalaj, M.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification: An Enabling Technology for the Advancement of Metal–Organic Frameworks. *ACS Central Science* **2020**, *6*, 1046–1057.

<sup>13</sup> Mandal, S.; Natarajan, S.; Mani, P.; Pankajakshan, A. Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2006291.

Una de las **PSM** más estudiadas es la funcionalización covalente, que se lleva a cabo sobre el ligante orgánico, el cual ya contiene un grupo funcional que permite la reacción posterior a la formación del MOF, empleando un reactivo adicional (*Esquema 2*).<sup>11,14,15,16,17</sup>



**Esquema 2.** Diferentes funcionalizaciones reportadas sobre el ligante con el grupo amino del MOF UiO-66- NH<sub>2</sub>.<sup>14,15,16,17,18</sup>. Figura adaptada de la referencia 10.

<sup>14</sup> Morris, W.; Doonan, C. J.; Yaghi, O. M. Postsynthetic Modification of a Metal–Organic Framework for Stabilization of a Hemiaminal and Ammonia Uptake. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6853–6855.

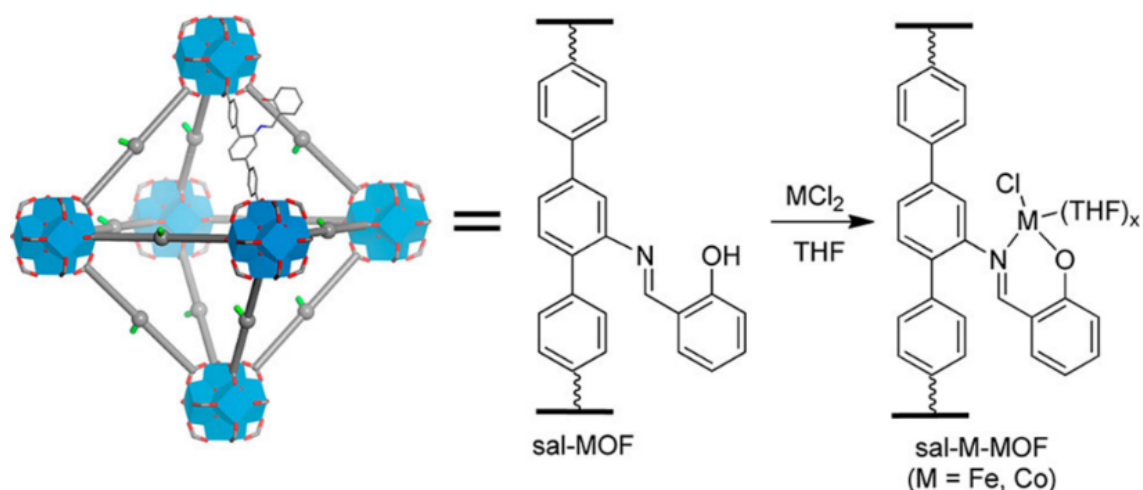
<sup>15</sup> Hintz, H.; Wuttke, S. Solvent-Free and Time Efficient Postsynthetic Modification of Amino-Tagged Metal–Organic Frameworks with Carboxylic Acid Derivatives. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6722–6728.

<sup>16</sup> Luan, Y.; Qi, Y.; Gao, H.; Andriamitantoa, R. S.; Zheng, N.; Wang, G. A General Post-Synthetic Modification Approach of Amino-Tagged Metal–Organic Frameworks to Access Efficient Catalysts for the Knoevenagel Condensation Reaction. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 17320–17331.

<sup>17</sup> Bonnefoy, J.; Legrand, A.; Quadrelli, E. A.; Canivet, J.; Farrusseng, D. Enantiopure Peptide-Functionalized Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9409–9416.

## ANTECEDENTES

La síntesis de iminas o bases de Schiff en MOFs fue de particular interés para este proyecto de investigación. Entre los precedentes más relevantes en estas estructuras porosas se encuentra el reporte hecho por Servalli y colaboradores en 2012,<sup>18</sup> el cual reporta el uso de salicilaldehído para hacer una modificación en fase vapor (**VP-PSM**, por sus siglas en inglés) el cual permitió funcionalizar el MOF **UiO-66**, con apenas un rendimiento de conversión del 29 %. En otro reporte de 2014,<sup>19</sup> también se menciona el uso de salicilaldehído, en esta ocasión de manera pre-sintética funcionalizando el **UiO-68**, sin embargo, se menciona una pérdida de alrededor del 20% de los grupos imina formados debido a la síntesis solvotérmica (*Figura 3*).



*Figura 3. UiO-68 modificado con salicilaldehído (sal-MOF). Debido a las propiedades de coordinación del grupo imina, también se reportó una metalación con iones de Fe y Co para una posible aplicación posterior en catálisis. Figura adaptada de la referencia 18.*

<sup>18</sup> Servalli, M.; Ranocchiar, M.; Van Bokhoven, J. A. Fast and High Yield Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks by Vapor Diffusion. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1904–1906.

<sup>19</sup> Manna, K.; Zhang, T.; Carboni, M.; Abney, C. W.; Lin, W. Salicylaldehyde-Based Metal–Organic Framework Enabling Highly Active Olefin Hydrogenation with Iron and Cobalt Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13182–13185.

Otro ejemplo de 2019 por parte Li y colaboradores reporta la reacción postsintética del **UiO-66** con el salicilaldehído, con el fin de dopar el material con iones secundarios de Zn, Co y Cu para formar disoluciones sólidas con el ZrO<sub>2</sub> mediante pirólisis.<sup>20</sup>

### **Estabilidad de las bases de Schiff**

Como se mencionó en la sección anterior, en los MOFs se han hecho reaccionar los aldehídos con los grupos NH<sub>2</sub> de los ligantes, esto con el fin de obtener iminas. Este último tipo de compuestos, también llamados bases de Schiff, en honor a Hugo Schiff, son el resultado de una reacción de condensación entre una amina primaria con un grupo carbonilo (aldehídos o cetonas).<sup>21</sup> Las bases de Schiff pueden ser utilizadas para coordinar iones de metales de transición, debido a la naturaleza básica del átomo de nitrógeno en el grupo.<sup>22</sup> Adicionalmente, se ha reportado que estos compuestos presentan interesantes propiedades como termocromismo, el cual se define como el cambio reversible de coloración por parte de una misma especie química provocada por el calentamiento o enfriamiento de un material,<sup>23</sup> o el fotocromismo, definido como el cambio reversible de coloración por parte de una misma especie química por la acción la luz.<sup>24</sup> Sin embargo, una de las principales desventajas de estos compuestos es que la reacción es un equilibrio y enlace doble N=C puede sufrir una hidrólisis.<sup>22</sup>

---

<sup>20</sup> Li, W.; Wang, K.; Huang, J.; Liu, X.; Fu, D.; Huang, J.; Li, Q.; Zhan, G. MxOy–ZrO<sub>2</sub> (M = Zn, Co, Cu) Solid Solutions Derived from Schiff Base-Bridged UiO-66 Composites as High-Performance Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 33263–33272.

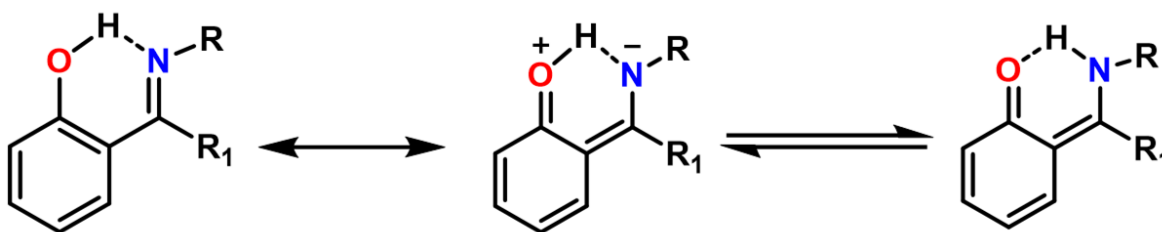
<sup>21</sup> Raczuk, E.; Dmochowska, B.; Samaszko-Fierstek, J.; Madaj, J. Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification. *Molecules* **2022**, *27*.

<sup>22</sup> Fabbrizzi, L. Beauty in Chemistry: Making Artistic Molecules with Schiff Bases. *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, *85*, 12212–12226.

<sup>23</sup> Day, J. H. Thermochromism. *Chem Rev* **1963**, *63*, 65–80.

<sup>24</sup> Hadjoudis, E.; Mavridis, I. M. Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State: Structural Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 579–588.

Una manera de limitar su hidrólisis es que las iminas sean termodinámicamente más estables que los reactivos, para desplazar el equilibrio hacia los productos. Una estrategia para alcanzar lo anterior consiste en unir un grupo hidroxilo en posición orto al grupo carbonilo, como se observa en el salicilaldehído. Estos derivados favorecen la formación de la imina, a través de la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular, el cual se encuentra estabilizado por resonancia. Dicha estabilización es atribuida a la deslocalización parcial de los electrones  $\pi$  en un sistema conjugado.<sup>25</sup> Además, dicho puente intramolecular genera un nuevo equilibrio a través de una transferencia intramolecular de protón, dando paso a un equilibrio tautomérico (*Esquema 3*).<sup>26</sup> Ambas contribuciones aumentan la estabilidad de la imina, ya sea por resonancia o por competencia con la reacción de hidrólisis.



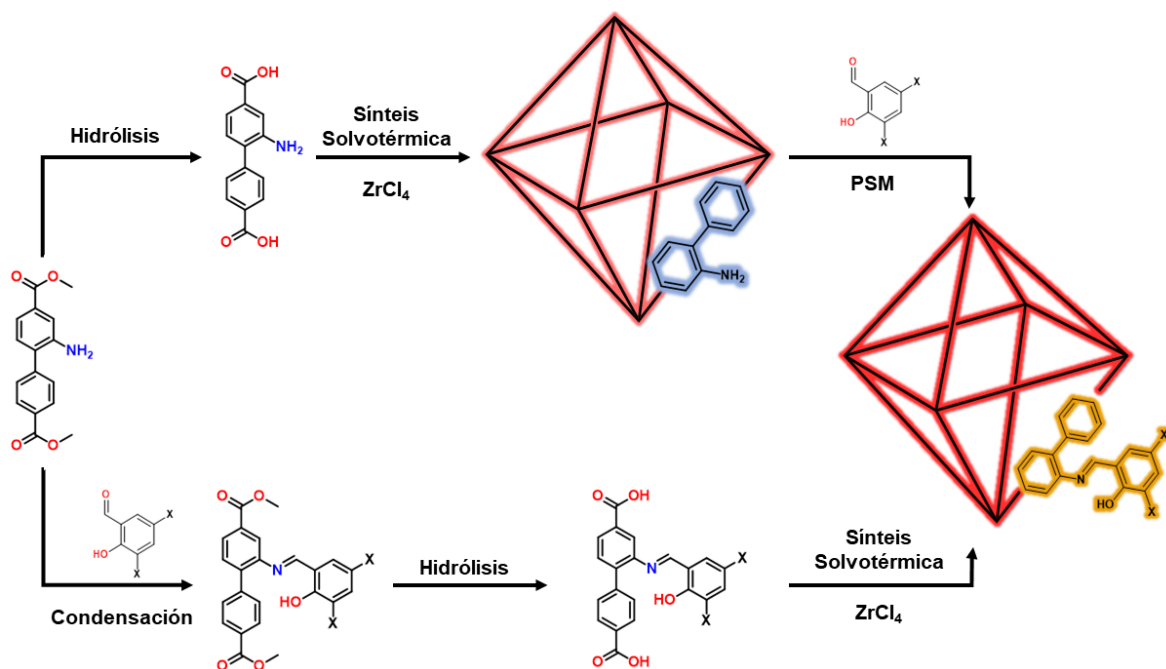
*Esquema 3 Formación de enlace de hidrógeno intramolecular y equilibrio cetoenamino-enolimino de bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos*

<sup>25</sup> Martínez, R. F.; Matamoros, E.; Cintas, P.; Palacios, J. C. Imine or Enamine? Insights and Predictive Guidelines from the Electronic Effect of Substituents in H-Bonded Salicylimines. *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, *85*, 5838–5862.

<sup>26</sup> Król-Starzomska, I.; Filarowski, A.; Rospenk, M.; Köll, A.; Melikova, S. Proton Transfer Equilibria in Schiff Bases with Steric Repulsion. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2131–2138.

## 2 PROPUESTA Y JUSTIFICACIÓN

Considerando los antecedentes descritos previamente, en el presente trabajo se propuso expandir el alcance de la estrategia de síntesis de nuevos ligantes con salicilaldehídos.<sup>18,19</sup> Para ello, se planteó utilizar una serie de salicilaldehídos dihalogenados, con el fin de explorar el efecto que tienen estos sustituyentes en la reacción de condensación sobre el diéster dimetil-2-amino-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>). Adicionalmente, gracias a trabajos previos<sup>18,20</sup> donde se menciona la funcionalización del MOF con salicilaldehído de forma postsintética, se planteó la evaluación de esta estrategia con estos derivados halogenados. Para lograrlo, la plataforma elegida fue un MOF de la serie **UiO**, el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>**, el cual tiene buena estabilidad reportada (*Esquema 4*).<sup>11</sup>



*Esquema 4. Rutas de funcionalización del MOF UiO-67-NH<sub>2</sub> con bases de Schiff.*



### 3 HIPÓTESIS

Es posible sintetizar iminas estabilizadas por un enlace de hidrógeno intramolecular mediante una condensación entre el diéster dimetil-2-amino-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>) con derivados dihalogenados de salicilaldehídos. También será posible explorar su incorporación en el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>**, mediante una modificación postsintética (**PSM**).

### 4 OBJETIVO

Llevar a cabo la síntesis de salicilideniminas a través de una reacción de condensación con salicilaldehídos dihalogenados y un diéster de anilina, evaluar la potencial modificación postsintética (**PSM**) sobre el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>** para funcionalizarlo con grupos imina o bases de Schiff, y caracterizar los MOFs obtenidos en estado sólido.

#### Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar una serie de iminas con derivados dihalogenados del salicilaldehído y el dimetil-2-amino-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>), para evaluar y optimizar la reacción de condensación entre ambos grupos funcionales.
- Sintetizar y caracterizar el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>** mediante técnicas de IR y difracción de Rayos X de polvos (**DRXP**)
- Realizar la evaluación de la reacción postsintética sobre el grupo anilina del MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>** y caracterizar el material resultante

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

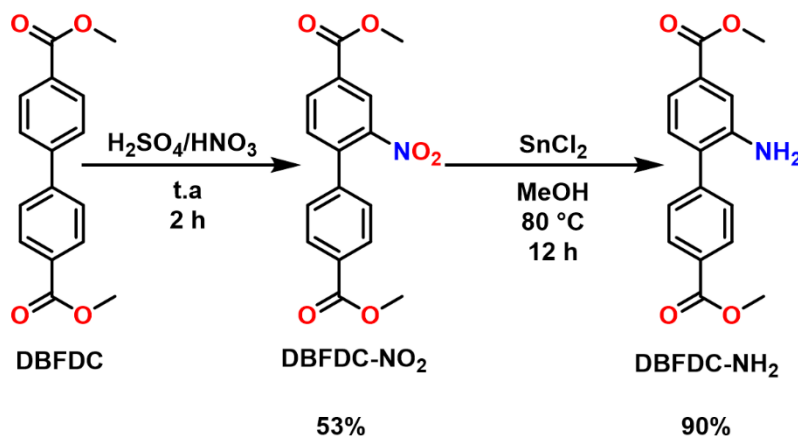
### Síntesis de las iminas derivadas del éster DBFDC-NH<sub>2</sub>

El proyecto se inició planteando la formación de las bases de Schiff a partir del éster del ligante bidentado con el grupo amino (dimetil-2-amino-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato, (DBFDC-NH<sub>2</sub>). Lo anterior, para evaluar si la reacción de condensación planteada procede con este ligante y poder extrapolar posteriormente esta reactividad sobre los ligantes al interior del MOF.

En ese sentido, se propuso utilizar derivados de salicilaldehído dihalogenados en las posiciones 3 y 5. Las razones para elegir estos precursores son su disponibilidad en el laboratorio, la presencia de un hidroxilo con el cuál se pueda formar un enlace intramolecular de hidrógeno y sustituyentes electroattractores en las posiciones orto- y para- respecto al hidroxilo cuyo efecto es aumentar la acidez de protón del OH buscando un puente de hidrógeno más fuerte.<sup>25</sup>

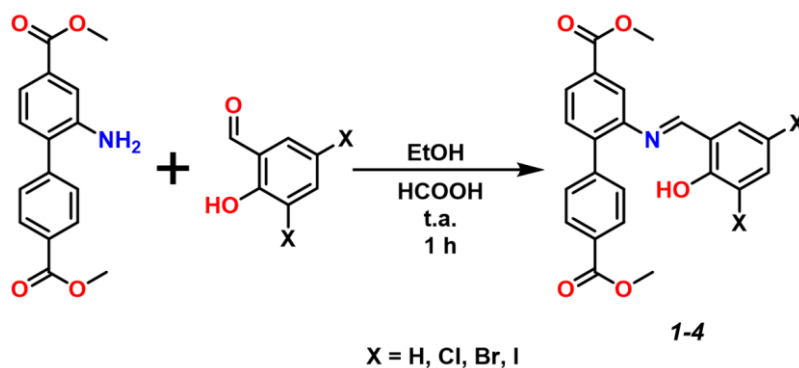
Para verificar lo anterior, el primer paso consistió en la síntesis del ligante con el grupo amino a partir del dimetil-1,1'-bifenil-4,4'-dicarboxilato (DBFDC) realizando una nitración en mezcla sulfonítrica a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó una reducción con SnCl<sub>2</sub> en MeOH en 80 °C por 12 h, para posteriormente obtener el producto puro por cromatografía en columna (85:15 Hexanos/AcOEt)

Esquema 5.



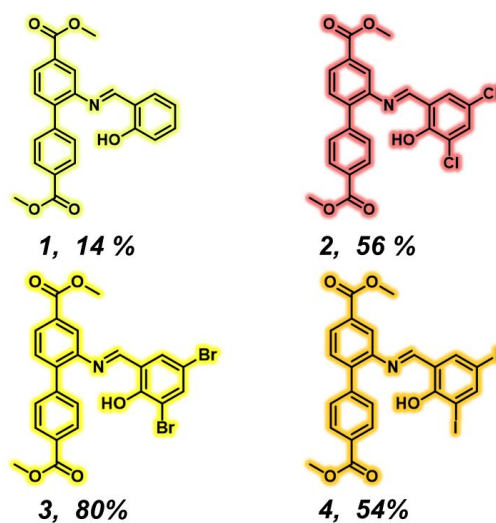
Esquema 5. Síntesis del ligante DBFDC-NH<sub>2</sub>.

Una vez obtenido el ligante DBFCD-NH<sub>2</sub>, se prosiguió con la síntesis de iminas siguiendo el 8.1.1 *Procedimiento general: Síntesis de iminas*, que consiste en disolver el DBFDC en MeOH y agregar el aldehído correspondiente. Posteriormente se adicionaron unas gotas de HCOOH y se dejó la reacción a t. a. hasta la aparición de un precipitado, que se filtró y lavó con EtOH y agua *Esquema 6*.



*Esquema 6. Síntesis de iminas a partir de salicilaldehídos sustituidos.*

Mediante esta metodología se lograron sintetizar cuatro iminas con rendimientos de bajos a buenos (*Figura 4*). Todas las iminas precipitaron en el medio de reacción, debido a su baja solubilidad en **EtOH**. Los sólidos resultantes fueron filtrados al vacío y recristalizados con distintas técnicas y disolventes.



*Figura 4. Bases de Schiff sintetizadas y sus rendimientos de reacción.*

Todas las iminas fueron completamente caracterizadas por técnicas espectroscópicas (**RMN** y **FT-IR**) y espectrometría de masas. Debido a la estructura similar de estas iminas, se utilizará como ejemplo de la caracterización una sola imina. Debido a que la imina derivada de salicilaldehído ya ha sido descrita en un reporte previo<sup>18</sup>, utilizaremos el derivado diclorado **2**.

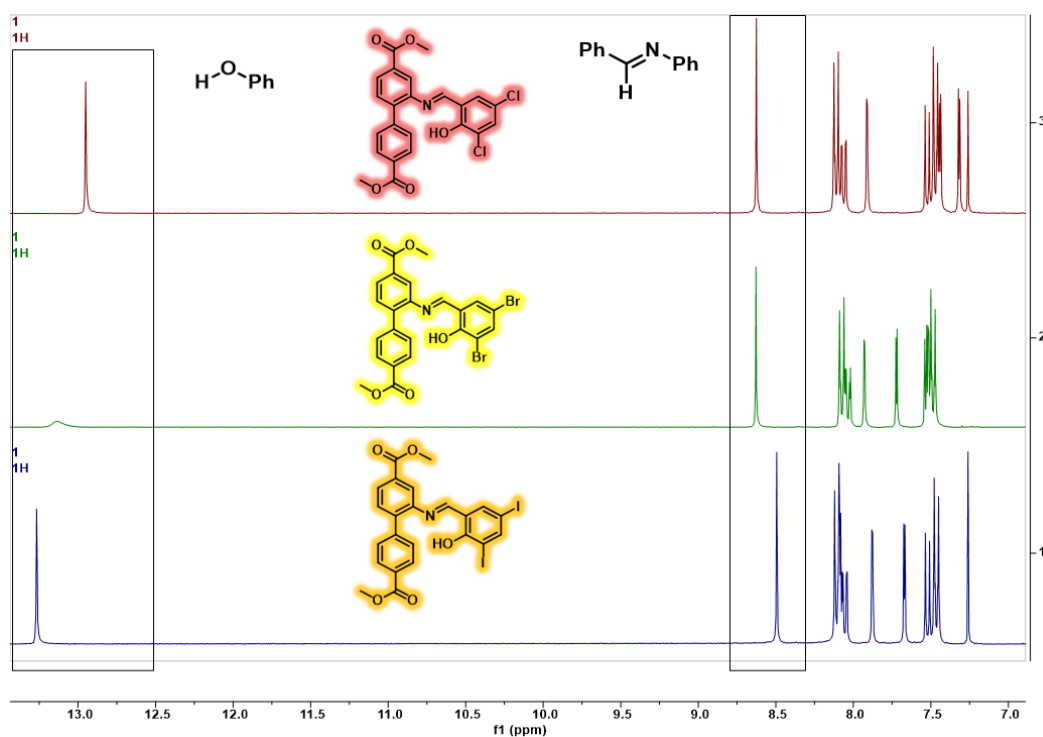
El compuesto **2** fue recristalizado de acetonitrilo (**ACN**), dando como resultado un sólido con apariencia opaca y un color ligeramente naranja. En el espectro de espectroscopia infrarrojo (**IR-ATR**) se observa una banda ancha y débil entre 3100 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace O-H del hidroxilo, lo cual indicaría la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular. En esa misma región también se aprecian bandas en 2949 y en 2845  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al estiramiento C-H de los metilos del éster. Para los enlaces C=O y C=N se observa una señal en 1720  $\text{cm}^{-1}$  y 1610  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Por otro lado, en espectrometría de masas (**DART**) se observó el pico del ión  $M^+$  en 458 m/z. Adicionalmente, el patrón que se observa en las señales alrededor del ion molecular coincide con el esperado por la isotopía del cloro (<sup>35</sup>Cl y <sup>37</sup>Cl) mostrando otra señal en 459 y 460 m/z. En modo de alta resolución (**FAB+**) se observó un valor de 450.0553 m/z para un estimado 458.0562 para un error de  $|\Delta m/z|$  (ppm): -2.0.

En Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (**RMN** <sup>1</sup>H) se observa una señal en 12.95 ppm que es un singulete asignado al hidrógeno del grupo fenol. Otra señal importante se observa en 8.62 ppm con las mismas características (singulete e integra para un protón) que corresponde al hidrógeno del carbono que forma el doble enlace con el nitrógeno. De acuerdo con reportes previos,<sup>28</sup> los desplazamientos químicos y las formas de estas señales indican que en disolución; la forma tautomérica predominante es la de la imina.

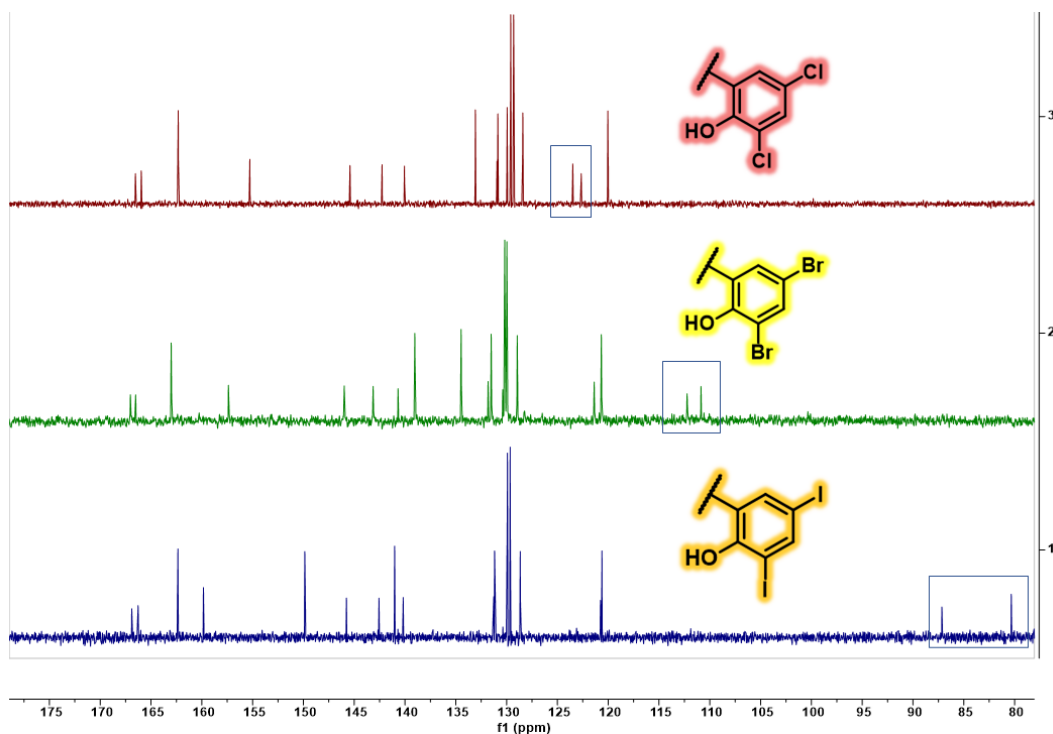
Por último, en **RMN** de  $^{13}\text{C}$ , las primeras señales que indican que se trata de la imina **2** aparecen en 167 y 166 ppm, respectivamente. Estas señales son asignadas a los carbonilos del grupo éster. Posteriormente, en 162 ppm se observa otra señal que corresponde al carbono del grupo imina y continuando hacia el campo alto, hay otra señal en 155 ppm asignada el carbono base de fenol. En la zona alifática, se observan la señal del grupo metilo del éster en 52 ppm.

Las iminas restantes presentan espectros de **IR** similares debido a que la estructura es muy parecida, por ejemplo, las bandas estiramiento O-H y C=N presentan números de onda similares lo que sugiere una fuerza de enlace de hidrógeno similar. La similitud también sucede con **RMN**  $^1\text{H}$ , donde los cambios más notables son los desplazamientos químicos ya que las formas y multiplicidades de señales son muy parecidas (*Figura 5*)



**Figura 5.** Espectros de  $^1\text{H}$  de las iminas **2** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz), **3** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz) y **4** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) en la zona de 7 a 14 ppm, donde se observan las señales del protón del hidroxilo y el de la imina.

Para  $^{13}\text{C}$  se muestra un cambio en las señales de carbonos enlazados a los halógenos sufren (*Figura 6*). Este desplazamiento hacia desplazamientos químicos más bajos se debe a el efecto protección de átomo pesado en un átomo ligero, en consecuencia, los halógenos más pesados realizan una mejor protección de su carbono correspondiente.<sup>27</sup>

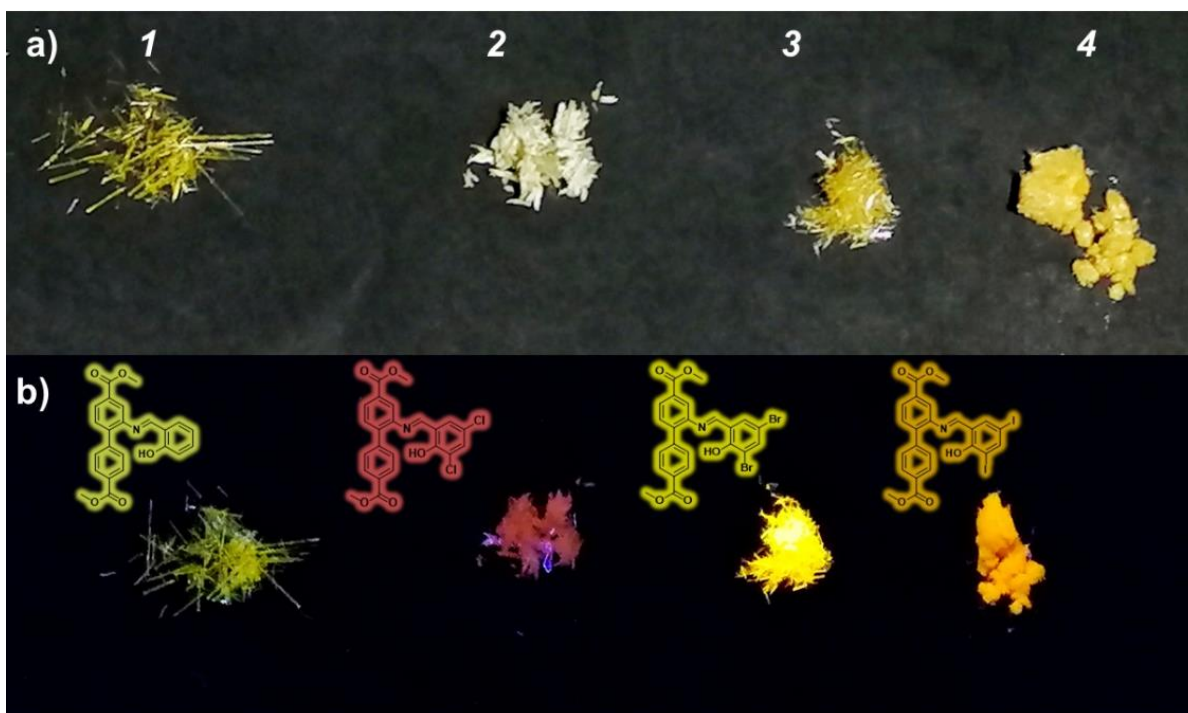


*Figura 6. Espectros de  $^{13}\text{C}$  de las iminas 2 ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz), 3 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 75 MHz) y 4 ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) en la zona de 80 a 175 ppm donde se resaltan las señales asignadas a los carbonos del anillo aromático enlazados a los átomos de halógeno correspondiente.*

Para finalizar con el estudio de las iminas formadas, se pudo observar que estas tienen propiedades de fluorescencia. Al ser expuestas a la luz de la lámpara de **UV** de onda corta (254 nm), la mayor parte de las iminas presentaron fluorescencia en estado sólido, pero no en disolución (*Figura 7*). Lo anterior podría indicar un comportamiento emisión inducida por agregación (**AIE**) por sus siglas en inglés.<sup>28</sup>

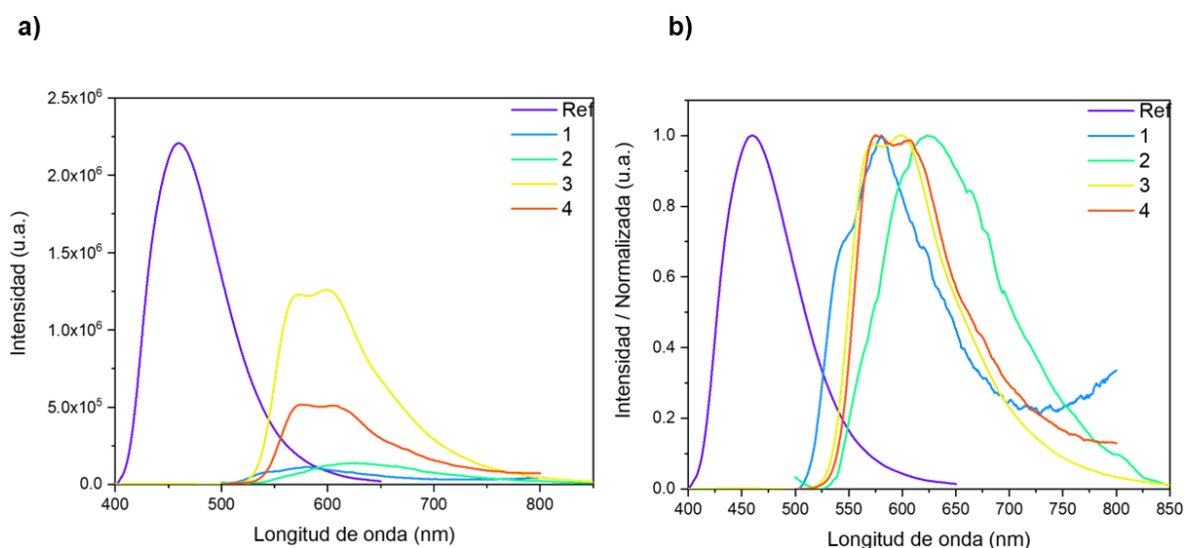
<sup>27</sup> Vícha, J.; Novotný, J.; Komorovsky, S.; Straka, M.; Kaupp, M.; Marek, R. Relativistic Heavy-Neighbor-Atom Effects on NMR Shifts: Concepts and Trends Across the Periodic Table. *Chem Rev* **2020**, *120*, 7065–7103.

<sup>28</sup> Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5361–5388.<sup>28</sup>



**Figura 7. a) Iminas 1, 2, 3 y 4 bajo luz natural. b) Iminas 1, 2, 3 y 4 bajo luz UV de longitud de 254 nm.**

Posteriormente, se obtuvieron los espectros de emisión en estado sólido de estas moléculas. También se obtuvo el espectro del precursor DBFDC-NH<sub>2</sub> como referencia de la emisión de las bases de Schiff sintetizadas.

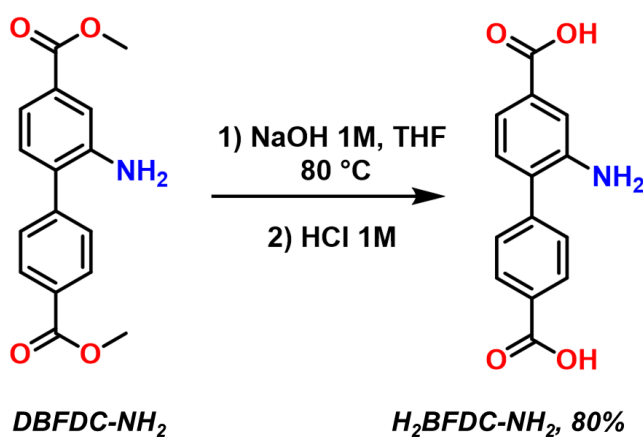


**Figura 8. Espectros de emisión en estado sólido de las Bases de Schiff sintetizadas. a) Intensidad relativa. b) Intensidad normalizada.**

El espectro de emisión de la referencia presenta un solo máximo alrededor de 460 nm, por otro lado, las iminas en general presentaron intensidades menores y sus máximos de emisión aparecen a longitudes de onda mayores. De manera particular, los compuestos **1** y **2** presentan una intensidad de emisión muy baja, apenas perceptible a simple vista, sin embargo, el compuesto **2** es el que muestra un mayor desplazamiento de su máximo de emisión hacia longitudes mayores. En el caso de los compuestos **3** y **4**, se puede observar perfiles similares en la forma del espectro, siendo apreciables dos máximos uno aproximadamente en 560 nm y otro en 610 nm; pero las intensidades relativas son la principal diferencia siendo el compuesto **3** el que presenta una mayor emisión de todas las bases de Schiff (*Figura 8 a y b*)

### Síntesis de los MOFs UiO-NH<sub>2</sub>

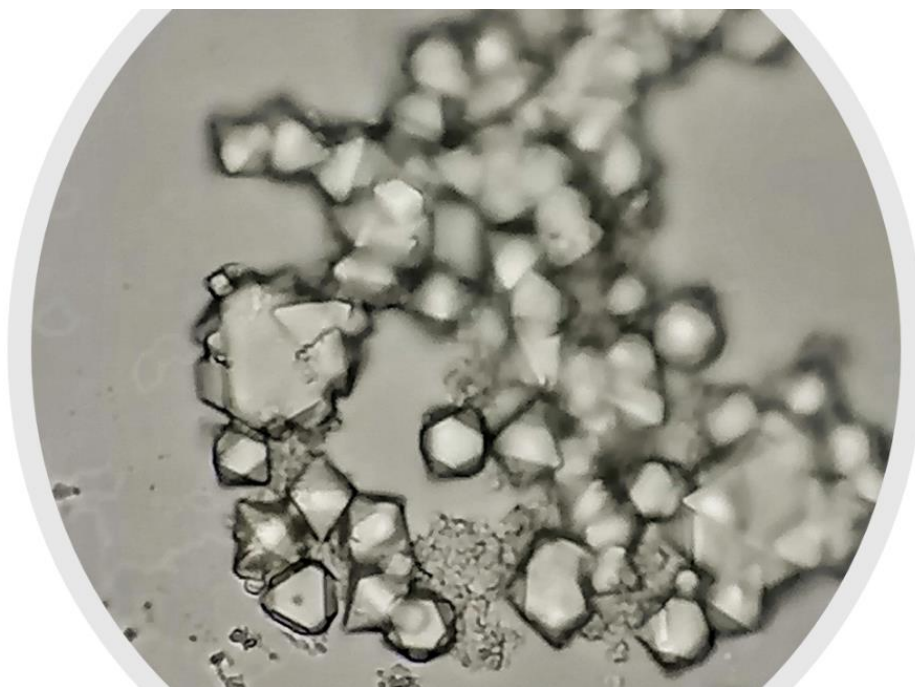
Se llevó a cabo la síntesis de las estructuras metal-orgánicas de Zr, **UiO-67-NH<sub>2</sub>**. En primer lugar, se realizó la síntesis del ligante DBFCD-NH<sub>2</sub> con la misma metodología presentada en el *Esquema 5*. Este éster del ligante fue sometido a una reacción de hidrólisis para obtener el diácido carboxílico correspondiente H<sub>2</sub>BFCD-NH<sub>2</sub> (*Esquema 7*). La reacción consistió en disolver el ligante amino en THF, posteriormente agregar NaOH 1M y elevar la temperatura a 80 °C para dejar a reflujo por 5 h. Después de dicho tiempo, se dejó enfriar y se agregó HCl 1M hasta un pH aproximado de 1, en donde el producto precipita. Este sólido fue filtrado y lavado con agua.



*Esquema 7. Reacción de hidrólisis en medio básico para obtener el diácido carboxílico H<sub>2</sub>BFDC-NH<sub>2</sub>.*



Con el ligante hidrolizado se procedió a realizar la síntesis solvotérmica como se indica en 8.1.2 *Procedimiento general 2: Síntesis solvotérmica de estructuras metal-orgánicas*. Este procedimiento consiste en colocar el ligante junto con la sal de zirconio ( $ZrCl_4$ ) y el modulador (ácido benzoico, ácido acético o  $HCl_{conc}$ ) en un vial de 4 mL, posteriormente se coloca el disolvente (DMF) y en algunos casos se agregan 4 eq de agua. Los viales se sellan y son sometidos a sonicación por 15 minutos, por último, los viales se colocan en una estufa precalentada a  $120\text{ }^{\circ}C$  durante 48-72 h. Finalizado el tiempo de reacción se dejan enfriar los viales, se abren y se toma una pequeña alícuota procurando que contenga una parte del sólido depositado en el fondo del vial, si es el caso, para observarlo bajo un microscopio óptico. El tratamiento de las reacciones continúa dejando que los sólidos se depositen en el fondo del vial dejándolos reposar durante al menos 4 h, posteriormente se extrae el disolvente sobrenadante y se agrega nuevo para realizar lavados. Realizados los lavados, se agrega  $CHCl_3$  y se filtra el sólido con ayuda de vacío para ser preparado para los análisis mediante **FT-IR** y difracción de rayos X de polvos (**DRXP**).



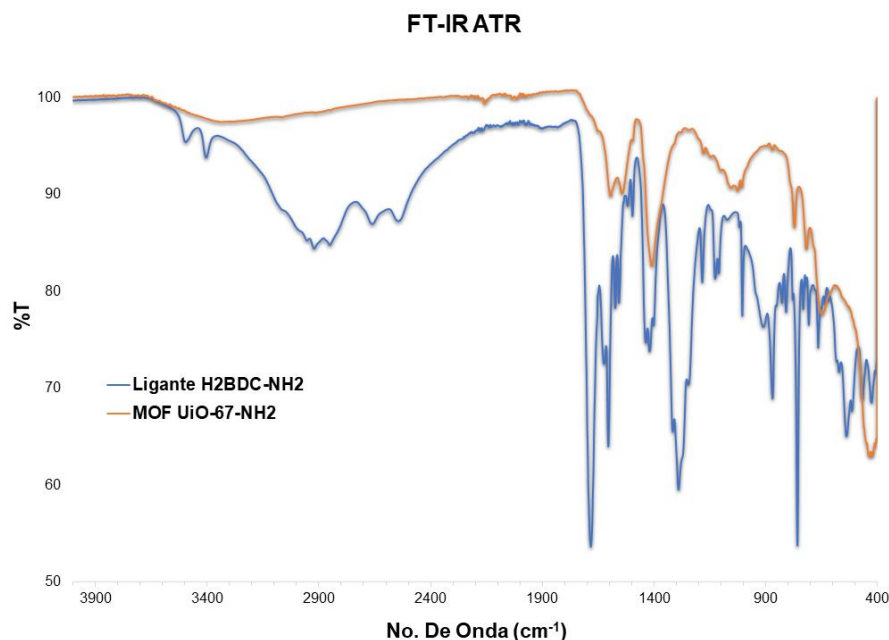
*Figura 9. Vista bajo el microscopio de la alícuota de una reacción solvotérmica con el objetivo 40X donde se aprecian cristales con geometría octaédrica definida.*

La [Tabla 1](#) muestra las condiciones de la síntesis solvotérmica exploradas en el presente trabajo, en las cuáles se cambiaron variables como el modulador, tiempo de reacción, equivalentes de modulador y cantidad de ligante. Los mejores resultados, de acuerdo con el examen realizado bajo el microscopio, se obtuvieron con las condiciones de la entrada 5 de la tabla. Lo anterior, deriva del hecho de que en las muestras sintetizadas en dichas condiciones se observaron cristales con bordes definidos y geometría cuboctaédrica, lo cual es indicio de la formación del MOF ([Figura 9](#)). Las pruebas en donde se presentaron estos cristales, por lo general fueron aquellas en las que se agregaron cuatro equivalentes (4 Eq) de agua. Sin embargo, a pesar de la presencia de estos cristales la cantidad de sólido obtenido de cada vial resultó ser mínima (1 a 5 mg aprox.).

*Tabla 1. Pruebas de síntesis solvotérmica y variables modificadas.*

	Ligante H <sub>2</sub> BFCN-NH <sub>2</sub> (mg)	ZrCl <sub>4</sub> (mg)	Modulador (Eq)	H <sub>2</sub> O (Eq)	DMF (mL)	T (°C)	Tiempo (h)
<b>1</b>	20	18	Ác. Benzoico, 30	-	2	120	48
<b>2</b>	20	18	AcOH 30	-	2	120	48
<b>3</b>	20	18	HCl 30	-	2	120	48
<b>4</b>	20	18	Ác. Benzoico, 100	-	2	120	48
<b>5</b>	20	18	Ác. Benzoico, 30	4	2	120	48
<b>6</b>	20	18	Ác. Benzoico, 30	4	2	120	72
<b>7</b>	40	36	Ác. Benzoico, 30	4	4	120	48
<b>8</b>	40	36	Ác. Benzoico, 30	4	4	120	48

En el espectro de **IR** se observa una banda muy ancha en  $3341\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos carboxilato, al igual que la banda en  $1411\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento C-O. A esto se suma la ausencia de bandas alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que indicaría un carbonilo, hecho que junto con las bandas descritas anteriormente indican la coordinación de los carboxilatos con el zirconio (*Figura 10*); este espectro coincide con reportes de este MOF.<sup>29</sup>



*Figura 10. a) Espectro de FT-IR (ATR) del ligante H<sub>2</sub>BFCN-NH<sub>2</sub> (azul) Espectro FT-IR (ATR) del MOF UiO-67-NH<sub>2</sub> (rojo).*

Finalmente, se obtuvo el patrón de difracción de Rayos X de polvos (**DRXP**) del sólido **UiO-67-NH<sub>2</sub>**, y se comparó con difractograma simulado de un reporte previo (*Figura 11*).<sup>30</sup> En el difractograma de la muestra obtenida, se observa una gran cantidad de ruido. Lo anterior, podría ser causa de la poca cantidad de muestra obtenida mediante las pruebas solvotérmicas. Aparte de este hecho, en el difractograma aparece una reflexión que parece coincidir con el patrón simulado en un valor de aproximadamente  $6\ (2\theta)$ .

<sup>29</sup> Chen, D.; Bi, J.; Wu, J. Zirconium Based Nano Metal–Organic Framework UiO-67-NH<sub>2</sub> with High Drug Loading for Controlled Release of Camptothecin. *J Inorg Organomet Polym* **2020**, *30*, 573–579.

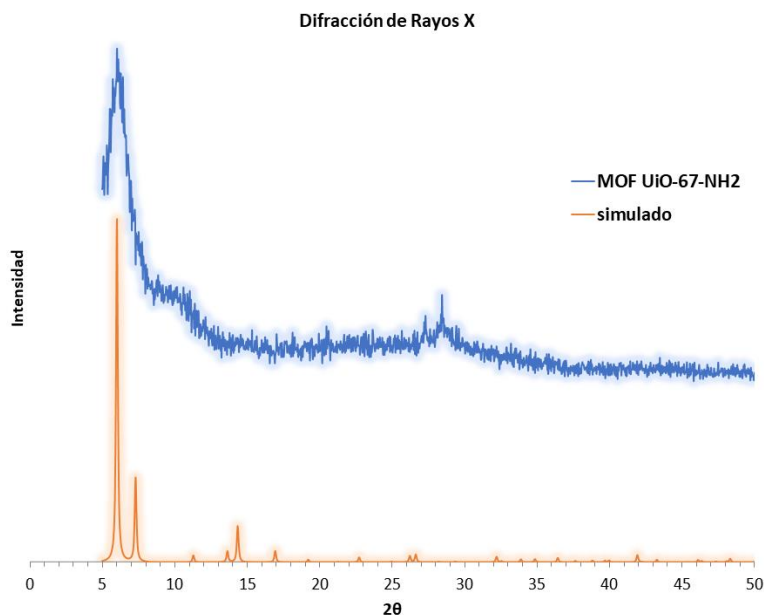


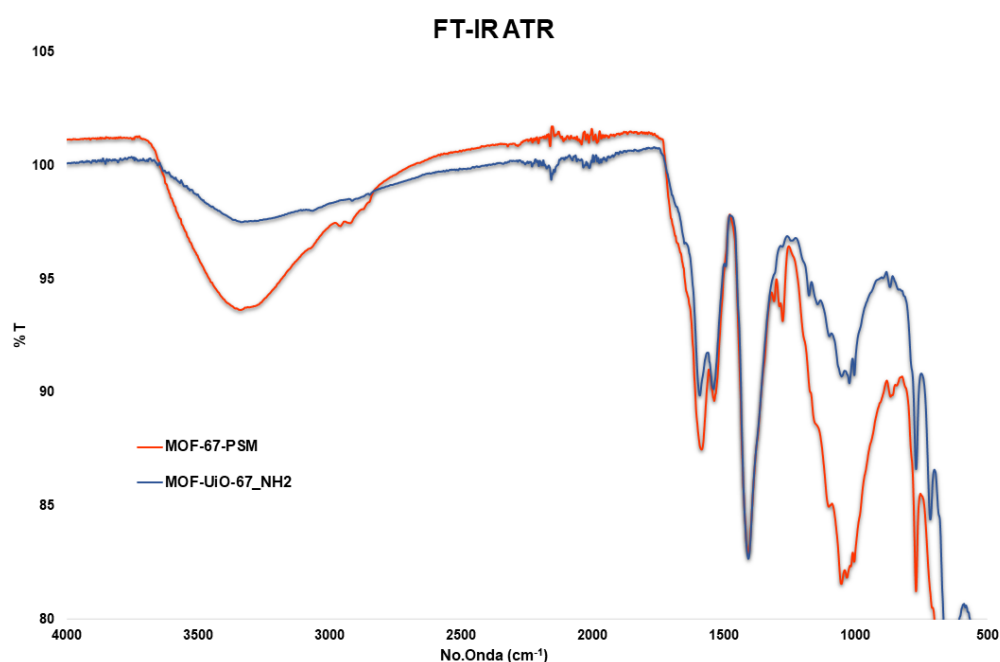
Figura 11. Patrones de difracción del MOF UiO-67-NH<sub>2</sub> sintetizado y simulado. (Cu, 30 KeV)

### Modificaciones postsintéticas

Para finalizar, la modificación postsintética sobre el grupo amino del ligante del MOF, se mantiene en evaluación mediante una reacción de condensación con derivados del salicilaldehídos. Para ello, se activa previamente el MOF dejándolo en la estufa por 120 °C por 12 h y después una bomba de vacío por otras 12 horas. Posteriormente, se sigue el *8.1.3 Procedimiento general 3: Reacción de funcionalización postsintética* para llevar a cabo las modificaciones planteadas. Este consiste en colocar el MOF activado en un vial, agregar el EtOH someter el vial a sonicación para formar una suspensión del MOF. Posteriormente se agrega el salicilaldehído y una pequeña cantidad de HCOOH. La reacción se deja en agitación a temperatura ambiente por 72 h.

Para evaluar esta estrategia se eligió el derivado dibromado, esto debido a su mayor rendimiento en la reacción con los ésteres del ligante y a su comportamiento en los espectros de emisión, ya que su intensidad de emisión es mayor y con esto podría realizarse un seguimiento de la reacción al trazar la emisión del MOF pre- y post-modificación.

Para verificar si la reacción dio resultado, se utilizó la técnica de **FT-IR** como primera aproximación. Hasta el momento, no se han identificado diferencias significativas entre los espectros de las muestras sometidas a la modificación y el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>**, como se muestra en la *Figura 12*. Esto indica que se deben explorar más variables y condiciones para lograr realizar la funcionalización postsintética, la capacidad de la metodología para ser mejorada aún es amplia, la exploración y modificación de algunas variables podría brindar resultados más favorables y formar parte de nuevas perspectivas que debido al tiempo no se pudieron explorar en este trabajo.



*Figura 12. Espectro de infrarrojo del MOF UiO-67-NH<sub>2</sub> (azul) y espectro del MOF sometido a la reacción postsintética (rojo).*

En el presente trabajo se lograron sintetizar cuatro ligantes dicarboxílicos, modificados mediante una reacción de condensación con derivados halogenados de salicilaldeídos para obtener cuatro bases de Schiff (**1**, **2**, **3** y **4**). Esto con el fin de sintetizar nuevos ligantes, con potencial de ser incluidos en la estructura de un MOF basado en Zr. Se demostró que la reacción procede en condiciones sencillas de síntesis, adicionalmente se descubrió que estas salicilediminas presentan

propiedades emisivas en fase sólida. También se logró reproducir el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>**, mediante una reacción solvotérmica.

Por último, se realizaron pruebas de modificación postsintética sobre el grupo amino del derivado **UiO** en las condiciones exploradas previamente con los ésteres de los ligantes. Las pruebas, se realizaron con el derivado dibromado debido a su mayor rendimiento al reaccionar con el éster del ligante. El seguimiento mediante **FT-IR ATR** no mostro evidencia de que la **PSM** se llevara a cabo sobre el MOF. Las perspectivas de este trabajo son explorar y modificar las condiciones de reacción de la **PSM**.

## 7 CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados y a los resultados obtenidos en este trabajo se concluye que:

- La reacción de condensación entre el ligante DBFDC-NH<sub>2</sub> y los derivados de salicilaldehídos dihalogenados procedió en condiciones suaves, con rendimientos de moderados a buenos.
- Los halógenos presentes en la estructura de los salicilaldehídos favorecen la reacción de condensación por efectos inductivos.
- Algunas de las bases de Schiff sintetizadas (**1**, **2**, **3** y **4**) presentaron propiedades emisivas bajo luz UV. Estas propiedades se observaron en estado sólido, pero no en disolución.
- Se sintetizó mediante condiciones de síntesis solvotérmica, el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>** lo que permitió explorar las modificaciones postsintéticas y tener una referencia.
- Se evaluó una reacción postsintética sobre el grupo amino el derivado del **MOF UiO-67**, utilizando las condiciones exploradas previamente sobre el éster del ligante, sin embargo, los resultados de funcionalización obtenidos hasta el momento no han sido concluyentes.

## 8 MATERIALES Y MÉTODOS

### REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los reactivos utilizados fueron proporcionados por las compañías Sigma-Aldrich™ y Tecsiquim, en ambos casos se utilizaron sin previa purificación. Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina (**TLC**) sobre placas de aluminio recubiertas de sílica gel, con indicador fluorescente (60 GF254-Merck). Las placas se revelaron con una lámpara UV con longitudes de onda de 254 y 365 nm.

La purificación de los productos se realizó mediante columna cromatográfica utilizando sílica gel (malla 230-400, poro promedio de 60 Å) como fase estacionaria. La fase móvil consistió en mezclas de disolventes (hexanos/acetato de etilo). Los hexanos fueron previamente filtrados en una columna con sílica gel (malla 70-230).

### CARACTERIZACIÓN

Los puntos de fusión se determinaron con un equipo Fisher-Johns sin corrección posterior. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro **FT-IR** Bruker Tensor-27, equipado con adaptador **ATR** con punta de diamante. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 25 °C y en una región comprendida entre 4000 y 300 cm<sup>-1</sup>.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (**RMN**) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C fueron realizados en un equipo Jeol Eclipse. Se utilizó CDCl<sub>3</sub> y CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente para las muestras. Los desplazamientos químicos (δ) son reportados en unidades de partes por millón (ppm) respecto a la señales residuales del CDCl<sub>3</sub> y del CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las constantes de acoplamiento (**J**) son expresadas en Hertz (Hz).

Los espectros de masas de baja resolución se obtuvieron con un espectrómetro de masas Jeol The Accu JMS-T100LC mediante la técnica de Análisis Directo en Tiempo Real (**DART**). Como estándar interno se utilizó polietilenglicol 400 (PEG-600).

Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron con el espectrómetro de masas JEOL The MStation JMS-700 mediante la técnica de bombardeo de átomos



rápidos (**FAB** por sus siglas en inglés) usando alcohol 3-nitrobencílico (NBA) como matriz en el modo de ion positivo, operado en un voltaje de aceleración de 10 kV usando átomos de Xenon a 6 keV.

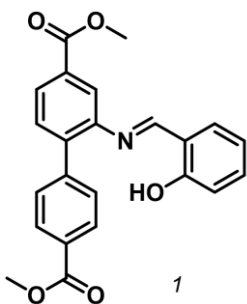
Los patrones de difracción de polvos (**DRXP**) se obtuvieron en el difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano y radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , y detector Linxeye.

## PROCEDIMIENTOS GENERALES DE SÍNTESIS

### 8.1.1 Procedimiento general: Síntesis de iminas

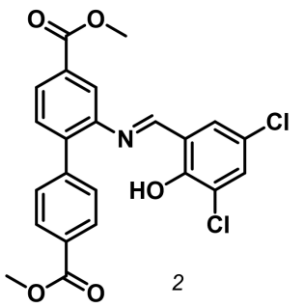
En un matraz bola de 50 mL se colocó la cantidad correspondiente de dimetil 2-aminobifenil-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>) y 6 mL de ETOH para disolverlo con ayuda de la agitación. Posteriormente se agregó el salicilaldehído indicado (1.3 eq) e inmediatamente se agregaron unas gotas de ácido fórmico (HCOOH) como catalizador. La reacción procedió con agitación a temperatura ambiente por aproximadamente una hora, formando un precipitado. Después del seguimiento mediante TCL (hexanos/acetona, 8:2) la reacción se retiró de la agitación y se filtró el sólido precipitado con ayuda de vacío. El sólido filtrado se lavó con EtOH y agua, en algunos casos se llevó a cabo una recristalización por par de disolventes (CHCl<sub>3</sub>/EtOH) y en otras una recristalización simple con EtOH para purificar los productos.

#### 8.1.1.1 dimetil (E)-2-((2-hidroxibencilideno)amino)-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (**Im-1**)



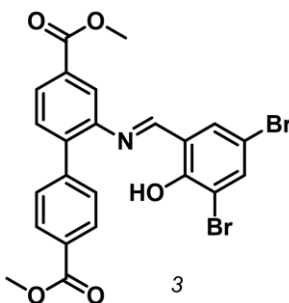
El compuesto **1** fue obtenido utilizando el *Procedimiento general* 1. Los reactivos y cantidades utilizadas fueron las siguientes: 0.1007 g de (0.3530 mmol), dimetil 2-aminobifenil-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>), 87  $\mu$ L (0.8193 mmol) de salicilaldehído y unas gotas de ácido fórmico como catalizador. El producto se purificó mediante una recristalización de EtOH. El sólido obtenido fue de color amarillo pálido (14%, 0.0192 g, p.f. 120- 130 °C). **IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>). 3405, 3001, 2954, 2902, 2838, 2162, 1712, 1610, 1428, 1275, 1101, 748 **RMN** <sup>1</sup>H (300 Hz, CDCl<sub>3</sub>). 12.32 (s, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.10 (dt *J* = 5 Hz, 2 Hz), 8.03 (dd, 1H, *J* = 8Hz, 2 Hz), 7.95 (d, 1H, *J* = 2 Hz), 7.52-7.49 (m, 3H), 7.42-7.34 (m, 2H), 6.97-6.90 (m, 2H), 3.99 (s, 1H), 3.93 (1H). **RMN** <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>). 167, 167, 164, 161, 147, 143, 140, 134, 133, 131, 131, 130, 130, 128, 120, 119, 117, 53, 52. **EMAR** (DART) *m/z* [C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, calculado 390.13415, encontrado 390.13414,  $|\Delta m/z|$  (ppm): -0.01.

### 8.1.1.2 dimetil (E)-2-((3,5-dicloro-2-hidroxi-bencilideno)amino)-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (**Im-2**)



El compuesto **2** fue obtenido utilizando el *Procedimiento general 1*. Los reactivos y cantidades utilizadas fueron las siguientes: 0.100 g de (0.3680 mmol), dimetil 2-aminobifenil-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>), 0.0908 g (0.4754 mmol) de 3,5-diclorosalicilaldehído y unas gotas de ácido fórmico como catalizador. El producto se purificó mediante una recristalización de DCM/EtOH. El sólido obtenido fue de color ligeramente naranja (56%, 0.0944 g p.f. 209-211 °C). **IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>). 3079, 2949, 2845, 1720, 1610, 1552, 1436, 1292, 1281, 1217, 1117, 756. **RMN <sup>1</sup>H** (300 Hz, CDCl<sub>3</sub>). δ: 13.07 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.11 (m, 2H), 8.07 (dd, 1, J=9, 1.5 Hz), 7.90 (d, 1H J=1.8 Hz), 7.74 (d, 1H, J=2.4 Hz), 7.53 (d, 1H, J=6 Hz), 7.50 (d, 1H, J= 3 Hz), 7.45 (m, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.95 (s, 3H) **RMN <sup>13</sup>C** (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>). 167, 166, 162, 155, 145, 142, 140, 133, 131, 131, 130, 130, 130, 129, 128, 123, 123, 120, 52, 52. **EMAR** (FAB+) *m/z* [C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, calculado 458.0565, encontrado 458.0553, |Δ*m/z*| (ppm): -2.0

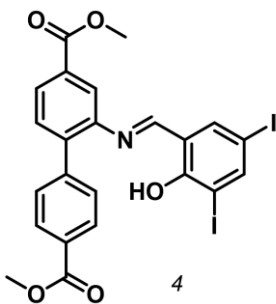
### 8.1.1.3 dimetil (E)-2-((3,5-dibromo-2-hidroxi-bencilideno)amino)-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (**Im-3**)



El compuesto **3** fue obtenido utilizando el *Procedimiento general 1*. Los reactivos y cantidades utilizadas fueron las siguientes: 0.1003 g de (0.3516 mmol), dimetil 2-aminobifenil-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>), 0.1232 g (0.4401 mmol) de 3,5-dibromosalicilaldehído y unas gotas de ácido fórmico como catalizador. El producto se purificó mediante una recristalización por par de disolventes (CHCl<sub>3</sub>/EtOH). El sólido obtenido fue de color naranja (80 %, 0.1540 g, p.f. 220-223 °C). **IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>). 3071, 2995, 2948, 2843, 1720, 1610, 1550, 1435, 1293, 1278, 756. **RMN <sup>1</sup>H** (300 Hz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). δ: 13.1 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.13-8.10 (m, 2H), 8.07 (dd, 1H, J=9, 1.5 Hz), 7.90 (d, 1H J=1.8 Hz), 7.74 (d, 1H, J=2.4 Hz), 7.53 (d, 1H, J=6 Hz), 7.50 (d, 1H, J= 3 Hz), 7.49-7.46 (m, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.95 (s, 3H) **RMN <sup>13</sup>C** (125 Hz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). 169, 168, 165, 159, 147, 145, 142, 141, 136, 133, 133, 132, 132, 131, 130, 130, 123, 122,

114, 112, 54, 54. **EMAR** (FAB+)  $m/z$   $[\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}_5]^+$ , calculado 545.9552, encontrado 545.9556,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 0.8

**8.1.1.4** dimetil (*E*)-2-((2-hidroxi-3,5-diyodobencilideno)amino)-[1,1'-bifenil]-4,4'-dicarboxilato (**Im-4**)



El compuesto **4** fue obtenido utilizando el *Procedimiento general 1*. Los reactivos y cantidades utilizadas fueron las siguientes: 0.1016 g de (0.3561 mmol), dimetil 2-aminobifenil-4,4'-dicarboxilato (DBFDC-NH<sub>2</sub>), 0.1695 g (0.4533 mmol) de 3,5-diyodosalicilaldehído y unas gotas de ácido fórmico como catalizador. El producto se purificó mediante una recristalización por par de disolventes (CHCl<sub>3</sub>/EtOH) El sólido obtenido fue de color naranja fuerte (54%, 0.1233 g, p.f. 217-219 °C). **IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>).3060, 2943, 2839, 2161, 2037, 1970,1801, 1713, 1596, 1428, 1277, 1191, 1152, 1109, 755. **RMN** <sup>1</sup>H (300 Hz, CDCl<sub>3</sub>). δ: 13.27 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.12-8.08 (m, 3H), 8.06 (dd, 1H, *J*=9, 1.5 Hz), 7.88 (d, 1H *J*=1.8 Hz), 7.67 (d, 1H, *J*=2.1 Hz), 7.52 (d, 1H, *J*=9 Hz), 7.48 7.45 (m, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.94 (s, 3H) **RMN** <sup>13</sup>C (125 Hz, CDCl<sub>3</sub>).167, 166, 162, 160, 150, 146, 143, 141, 140, 131, 131, 130, 130, 129, 121, 121, 87, 80, 53, 52. **EMAR** (DART)  $m/z$   $[\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{NO}_5]^+$ , calculado 641.92743, encontrado 641.92950,  $|\Delta m/z|$  (ppm): 2.06.

### 8.1.2 Procedimiento general 2: Síntesis solvotérmica de estructuras metal-orgánicas

El procedimiento general de la síntesis solvotérmica está basado en reportes previos<sup>30</sup>. En un vial de 4 mL se colocó la cantidad necesaria del ligante elegido (entre 20 mg y 40 mg), ZrCl<sub>4</sub> (1 eq), y modulador (AcOH, ácido benzoico o HCl) (30 o 100 eq). Posteriormente se agregó el disolvente (DMF), en algunos casos también se agregó un poco de H<sub>2</sub>O (4 eq). Se colocó el vial cerrado en el sonicador durante 10 minutos para homogeneizar la mezcla, para posteriormente introducirla a una estufa precalentada a 120 °C. La reacción se colocó a 120 °C durante 48 o 72 horas, después de las cuáles, se extrajeron los viales para dejarlos enfriar a temperatura ambiente. Para tratar los sólidos obtenidos se hicieron lavados con DMF y CHCl<sub>3</sub>, después se filtraron al vacío para obtener los MOFs.

### 8.1.3 Procedimiento general 3: Reacción de funcionalización postsintética

El procedimiento se trata de una modificación de uno reportado<sup>30</sup>. En un vial de 4 mL con el MOF **UiO-67-NH<sub>2</sub>** (2 mg) previamente activado se colocaron 2 mL de EtOH y se sonicó en vial por 10 minutos para suspender el MOF. Posteriormente se agregó el salicilaldehído correspondiente (100 Eq) y 3 µL de HCOOH como catalizador. Se introdujo una barra de agitación magnética y se agito durante 72 horas. Después, se dejó asentar el MOF al fondo del vial y el sobrenadante se extrajo con ayuda de una pipeta Pasteur. Posteriormente se agregó más EtOH para lavar el MOF (3 x 1 mL). Por último, se agregó cloroformo, se sonicó, se dejó asentar el sólido para extraer el sobrenadante y se evaporo el cloroformo restante con evaporación asistida por vacío para dejarlo secar.

---

<sup>30</sup>Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 6643–6651

## 9 ANEXOS

### Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (RMN $^1\text{H}$ )

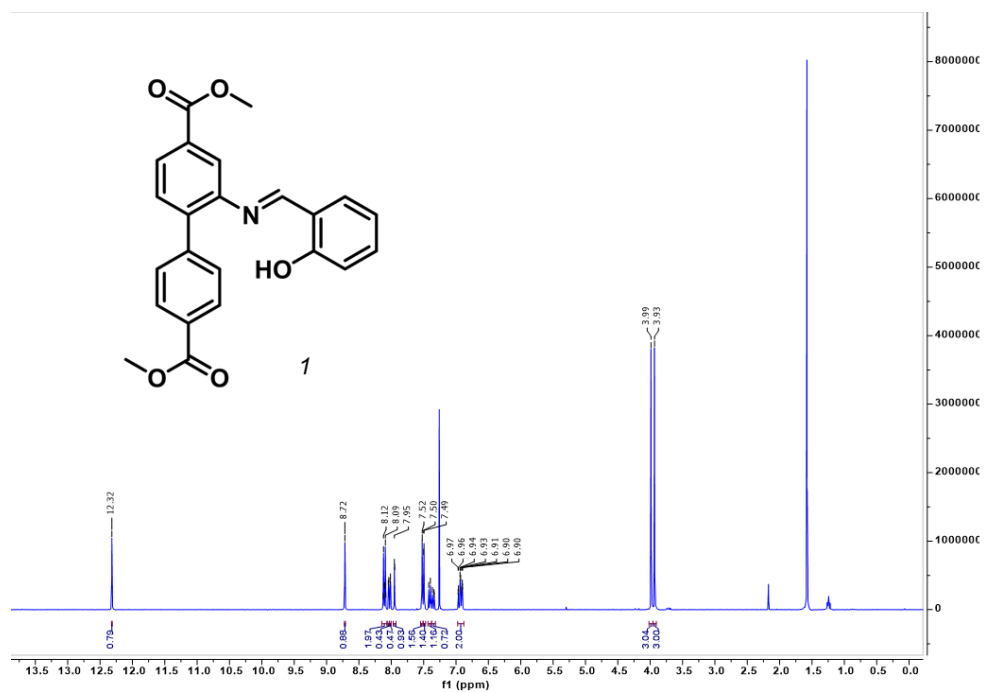


Figura 13. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 1 en  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

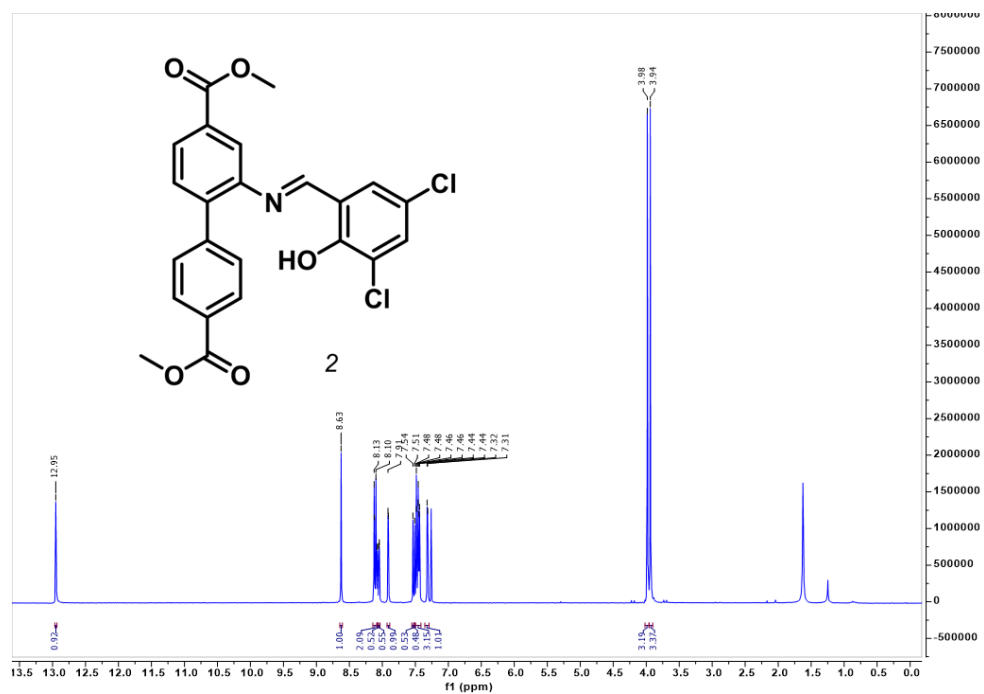


Figura 14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 2 en  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz).

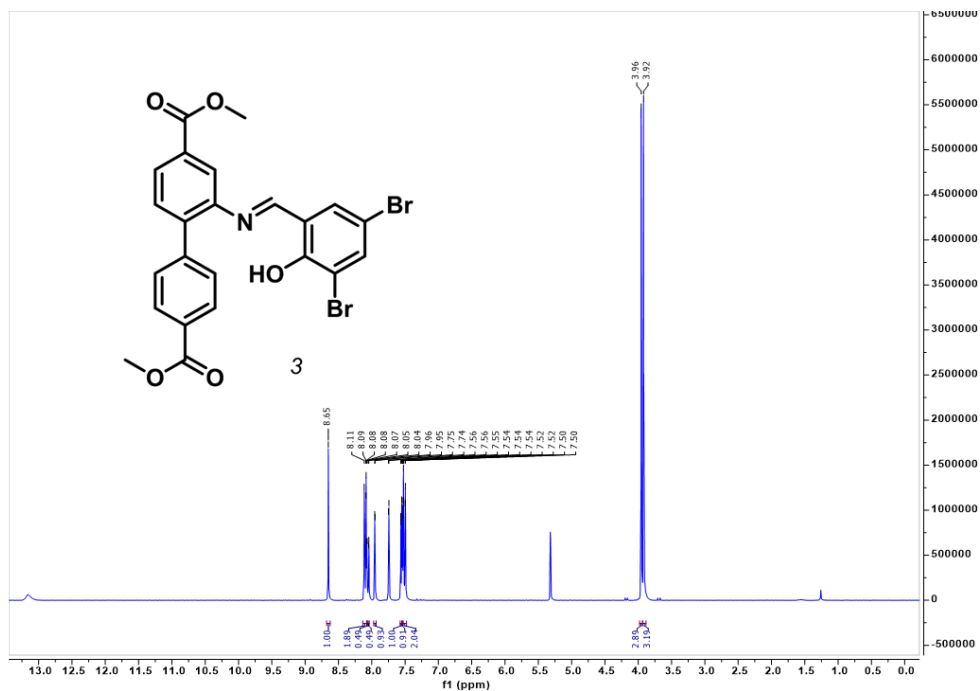


Figura 15. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 3 en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (300 MHz).

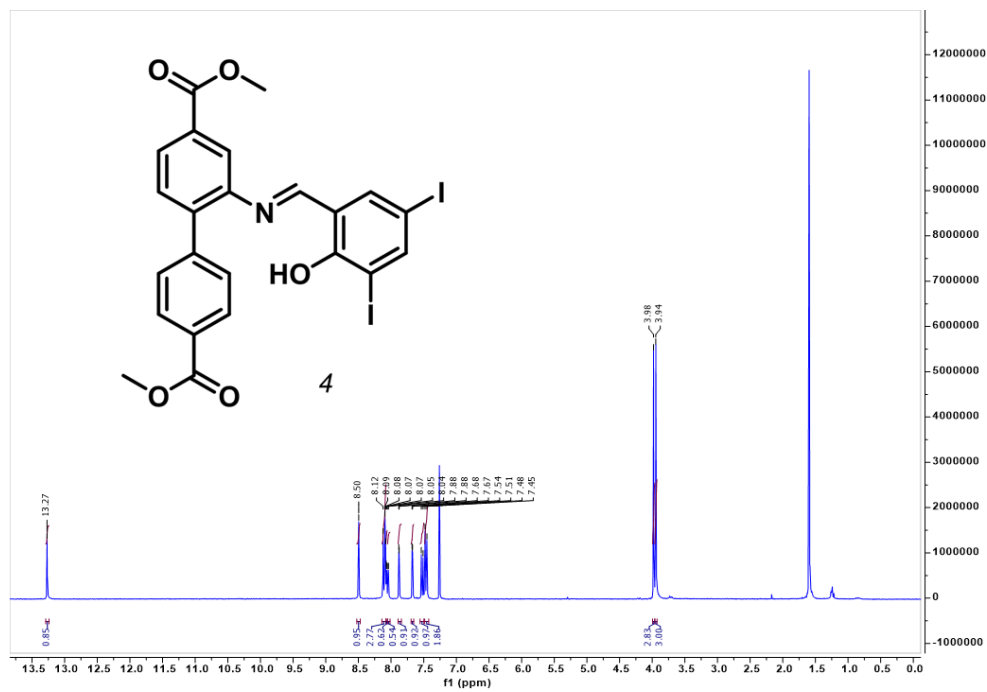


Figura 16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 4 en  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz).

## Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de carbono (RMN $^{13}\text{C}$ )

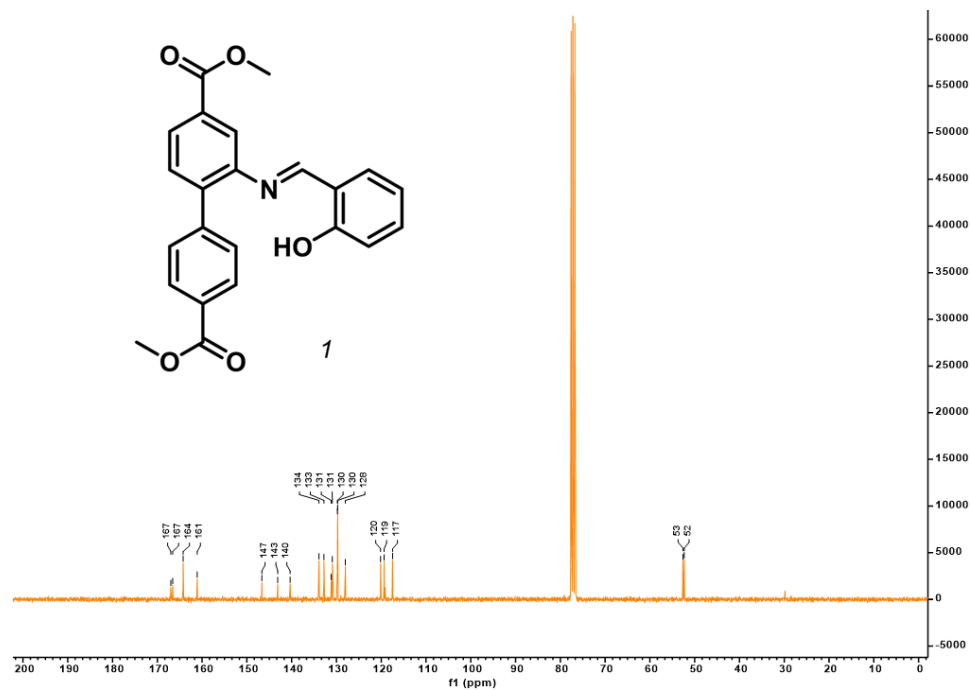


Figura 17. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 1 en  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz).

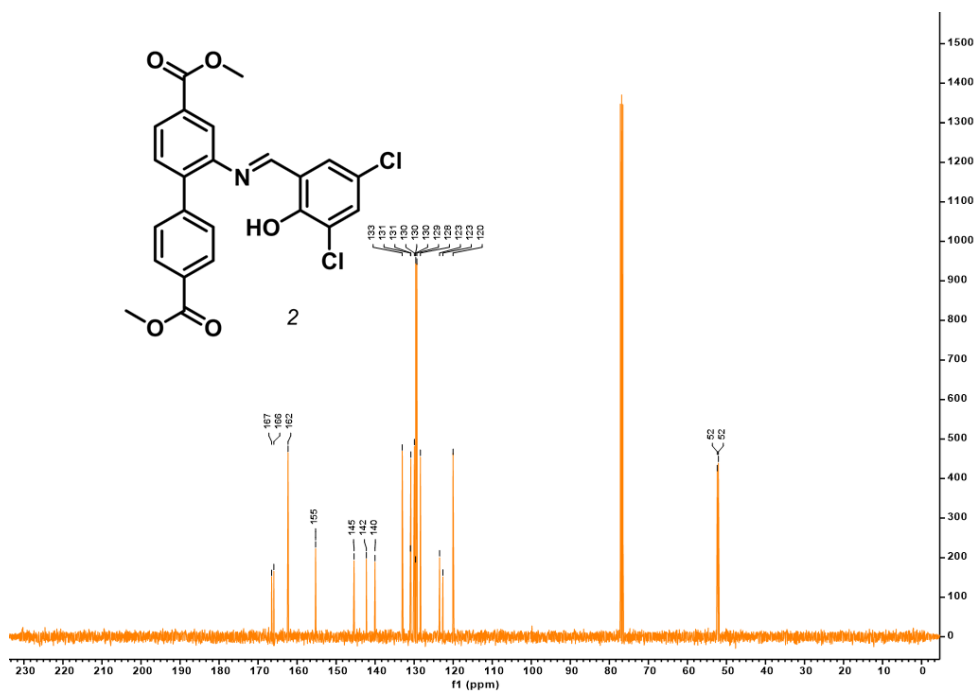


Figura 18. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 2 en  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).



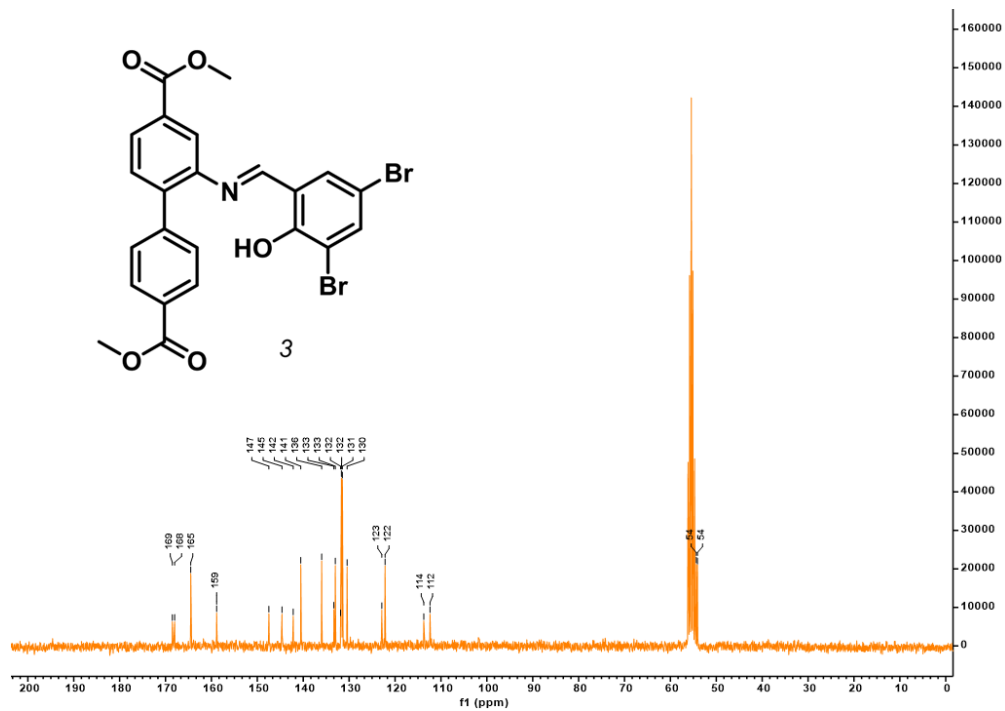


Figura 19. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 3 en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 MHz).

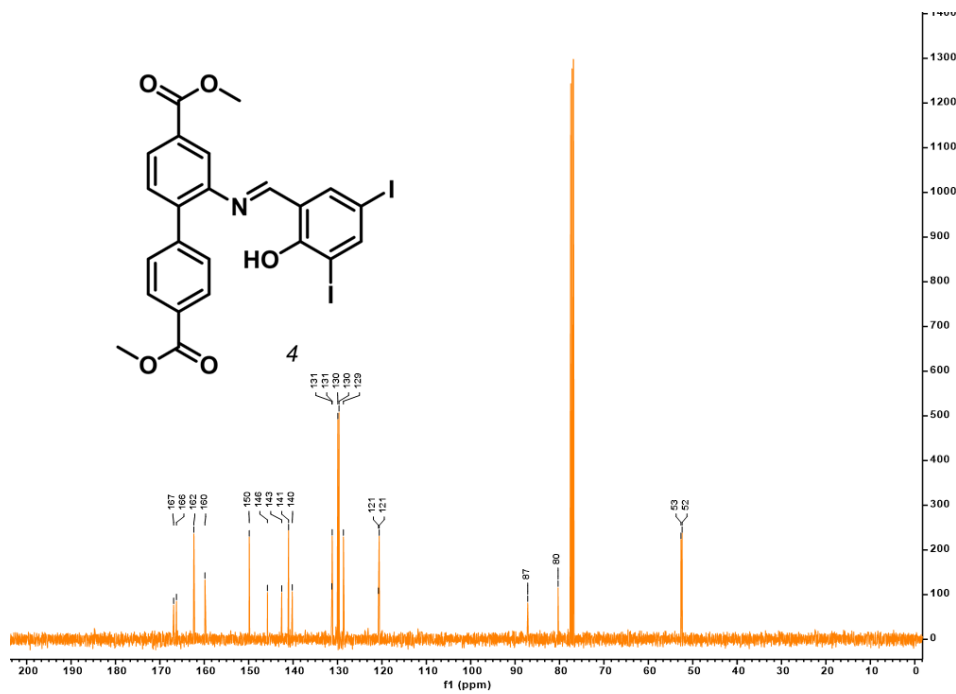


Figura 20. Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 4 en CDCl<sub>3</sub> (100 MHz).