



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

**VARIACIÓN DE LA DINÁMICA ROTACIONAL EN ESTRUCTURAS  
METAL ORGÁNICAS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE UN  
HUÉSPED FLUORESCENTE**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICO**

PRESENTA:

**ALONSO ACOSTA VERA**

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.

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>DRA. MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DR. JOSÉ GUSTAVO ÁVILA ZÁRRAGA</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>DR. RUBÉN LUIS GAVIÑO RAMÍREZ</b>
<b>2do. SUPLENTE</b>	<b>DR. MARCO POLO JIMÉNEZ SEGURA</b>

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

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

## **SUSTENTANTE**

**ALONSO ACOSTA VERA**

## **ASESOR**

**DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA**

*A Julián y Cecilia.*

*Quienes me han acompañado durante toda la vida.*

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Química que me han dado la oportunidad formarme como científico y desarrollarme continuamente.

Al Dr. Braulio Rodríguez Molina por creer en mí y motivarme en situaciones donde hubo tanto éxitos como tribulaciones. Por escucharme y enseñarme a confiar en mi trabajo.

Al M. en C. Dazaet Galicia Badillo por apoyarme en mi crecimiento como químico y ser humano. Por todas las enseñanzas teóricas y prácticas dentro del laboratorio.

Al Dr. José Luis Belmonte y todos mis amigos del laboratorio 1-6 por su orientación técnica, apoyo y tan agradable compañía.

A mis grandes amigos Manuel, Sebastián, Eugenio, Diego y Nacho, ha sido un honor acompañarnos a lo largo este viaje, aprender y divertirme junto a ustedes.

A Roberto y Ana quienes me han abierto la puerta de su hogar y corazón para formar un vínculo que el tiempo sólo hará más fuerte.

A mis abuelos por guiarme y compartirme su sabiduría. A mis primos Sebas y Vale por estar siempre presentes.

A Diego, mi mejor amigo, quien me ha escuchado y me ha querido como a un hermano desde que éramos niños.

A Karla, quien ha caminado junto a mí en el trayecto para todos los días convertirme en una mejor persona.

A mis padres Ignacio y Cecilia por amor incondicional que me ha permitido seguir adelante.

A mi hermano Julián por ser un compañero de vida en quien puedo confiar y sentirme seguro en cualquier momento de mi vida.

## Agradecimientos técnicos y financieros

A PAPIIT-UNAM por el apoyo financiero otorgado para la realización de este proyecto (IN207222).

A CONACYT por la beca otorgada durante la realización de este proyecto correspondiente al proyecto de Ciencia Básica (AS-1-32820).

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

M. en C. Elizabeth Huerta Salazar por su capacitación en el manejo de equipos de Resonancia Magnética Nuclear.

Dra. María del Carmen García González por los análisis de Espectrometría de Masas.

Dra. Adriana Romo Pérez por los análisis de Espectroscopía de Infrarrojo y su capacitación en el equipo.

Dr. Rubén Alfredo Toscano por los análisis de Espectroscopía de Rayos X en la determinación de estructuras cristalinas.

Al Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) financiado por CONACYT (0224747) por los análisis de Resonancia Magnética Nuclear.

A los técnicos académicos del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM:

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

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

Dr. Diego Martínez Otero por la adquisición de datos de rayos X de monocristal

## Abreviaciones y acrónimos

APT	Examen de Protones Enlazados
ATR	Reflectancia Total Atenuada
a.u.	Unidad arbitraria
°C	Grados Celsius
COSY	Espectroscopía de Correlaciones
CP-MAS	Polarización Cruzada-Rotación sobre Ángulo Mágico
DART	Análisis Directo en Tiempo Real
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
EMAR	Espectroscopía de Masas de Alta Resolución
eq	Equivalentes
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
m/z	Relación entre la masa y carga del ion
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía
HMBC	Conectividad Heteronuclear a Enlaces Múltiples
HSQC	Coherencia Heteronuclear Cuántica Simple
Hz	Hertz
$J$	Constante de Acoplamiento
$k_r$	Constante rotacional
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía
MOF	Estructura Metal-Orgánica
nm	Nanómetro
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
NOESY	Espectroscopía de Efecto Overhauser Nuclear
pp	Precipitado
p.f.	Punto de fusión
ppm	Parte por millón
PXRD	Difracción de Rayos X de Polvos
SBU	Unidad de Construcción Secundaria
SC-XRD	Difracción de Rayos X de Monocristal
SS	Síntesis Solvotérmica
ssNMR	Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido
TGA	Termogravimetría
TLC	Cromatografía por capa fina
UV-vis	Ultravioleta/visible
$\delta$	Desplazamiento químico
$\epsilon_{\max}$	Absortividad molar
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu\text{L}$	Microlitros

## Contenido

Agradecimientos.....	4
Agradecimientos técnicos y financieros .....	5
Abreviaciones y acrónimos .....	6
Índice de figuras .....	9
Índice de esquemas.....	12
<b>1. Antecedentes .....</b>	<b>13</b>
1.1 Máquinas moleculares artificiales.....	13
1.1.1 Rotores moleculares .....	14
1.1.2 Rotores moleculares en el estado sólido .....	15
1.2 Estudio de la dinámica molecular mediante NMR en estado sólido .....	16
1.2.1 Resonancia magnética nuclear de deuterio en el estado sólido .....	17
1.3 Materiales porosos .....	18
1.3.1 Estructuras metal orgánicas .....	19
1.3.2 Estructuras Metal-Orgánicas de la familia UiO .....	21
1.4 Rotores moleculares en MOFs.....	23
1.4.1 Dinámica rotacional en <b>UiO-68-d<sub>4</sub></b> .....	25
1.5 Estructuras metal orgánicas fotoresponsivas .....	26
1.5.1 Moléculas fotocromicas introducidas como huéspedes en MOFs .....	27
<b>2. Hipótesis .....</b>	<b>28</b>
<b>3. Objetivos .....</b>	<b>28</b>
3.1 Objetivos particulares.....	28
<b>4. Análisis y discusión de resultados .....</b>	<b>29</b>
4.1 Síntesis y caracterización de ligantes y del huésped fluorescente.....	29
4.1.1 Síntesis de fragmentos rotadores de los ligantes <b>L1</b> y <b>L1-d<sub>4</sub></b> .....	29
4.1.2 Síntesis de los fragmentos estatores de los ligantes <b>L1</b> y <b>L1-d<sub>4</sub></b> .....	31
4.1.3 Síntesis de los compuestos ésteres de ligante <b>6</b> y <b>6-d<sub>4</sub></b> .....	34
4.1.4 Síntesis y caracterización de los ligantes <b>L1</b> y <b>L1-d<sub>4</sub></b> en disolución .....	35
4.1.5 Síntesis y caracterización del huésped fluorescente <b>H1</b> .....	39
4.2 Síntesis solvotérmica y caracterización de estructuras metal orgánicas.....	47
4.2.1 Caracterización de los precursores <b>6</b> y <b>6-d<sub>4</sub></b> en el estado sólido .....	47
4.2.2 Caracterización de ligantes <b>L1</b> y <b>L1-d<sub>4</sub></b> en el estado sólido .....	48
4.2.3 Síntesis solvotérmica de las estructuras metal orgánicas .....	49
4.3 Incorporación del huésped fluorescente en el <b>UiO-68</b> y su caracterización.....	55
4.3.1 Estudios de agregación del huésped fluorescente <b>H1</b> .....	55
4.3.2 Propiedades fotofísicas en el estado sólido.....	56
4.3.3 Incorporación del huésped <b>H1</b> a los poros del <b>UiO-68</b> y caracterización .....	57

<b>5. Conclusiones</b> .....	<b>60</b>
<b>6. Sección experimental</b> .....	<b>61</b>
6.1 Purificación y aislamiento de compuestos químicos .....	61
6.1.1 Reactivos y disolventes .....	61
6.1.2 Purificación y aislamiento de compuestos químicos.....	61
6.2 Condiciones y equipos de caracterización .....	61
6.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo.....	61
6.2.2 Espectroscopía UV-vis y fluorescencia.....	61
6.2.3 Espectrometría de Masas .....	62
6.2.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en Disolución .....	62
6.2.5 Difracción de Rayos X de Polvos.....	62
6.2.6 Difracción de Rayos X de Monocristal .....	62
6.2.7 Análisis térmico.....	62
6.3 Síntesis de los compuestos químicos .....	63
6.3.1 1,4-diyodobenceno ( <b>1</b> ) .....	63
6.3.2 1,4-diyodobenceno- <i>d</i> <sub>4</sub> ( <b>1-<i>d</i><sub>4</sub></b> ) .....	63
6.3.3 4-yodobenzonitrilo ( <b>2</b> ) .....	64
6.3.4 ácido 4-yodobenzoico ( <b>3</b> ).....	64
6.3.5 4-yodobenzoato de metilo ( <b>4</b> ).....	65
6.3.6 ácido 4-(metoxicarbonil)fenilborónico ( <b>5</b> ) .....	65
6.3.7 dimetil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilato( <b>6</b> ) .....	66
6.3.8 dimetil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilato- <i>d</i> <sub>4</sub> ( <b>6-<i>d</i><sub>4</sub></b> ) .....	66
6.3.9 ácido [1,1':4',1''-terfenil]-4,4'-dicarboxílico ( <b>L1</b> ) .....	67
6.3.10 ácido [1,1':4',1''-terfenil]-4,4'-dicarboxílico- <i>d</i> <sub>4</sub> ( <b>L1-<i>d</i><sub>4</sub></b> ).....	67
6.3.11 9,10-bis-(4-metilfenil)antraceno ( <b>H1</b> ).....	68
<b>7. Anexo</b> .....	<b>69</b>
7.1 Espectros de NMR de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C en disolución .....	69
7.2 Espectros de NMR bidimensionales en disolución.....	82
7.3 Análisis térmicos .....	93
7.4 Datos cristalográficos .....	94

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Esquematación de a) catenanos, rotaxanos y b) rotores moleculares. ....	14
<b>Figura 1.2</b> Esquematación de un rotor molecular con sus componentes indicados y movimiento dinámico rotacional. ....	15
<b>Figura 1.3</b> Rotores moleculares integrados como parte estructural de materiales cristalinos porosos. ....	16
<b>Figura 1.4</b> Patrones de Pake relacionados con la reorientación del enlace C-D en un fragmento molecular de terftalato como función de la temperatura. ....	17
<b>Figura 1.5</b> Cavidades porosas formadas en materiales a) PMOS y b) POFs. ....	18
<b>Figura 1.6</b> Esquematación de componentes estructurales en MOFs. ....	19
<b>Figura 1.7</b> Representación gráfica de ligantes orgánicos polidentados. ....	20
<b>Figura 1.8</b> a) Unidad de construcción secundaria (SBU) y estructuras de los MOFs isoreticulares de la familia UiO. ....	21
<b>Figura 1.9</b> Esquematación de la incorporación de un huésped al UiO-68. ....	22
<b>Figura 1.10</b> a) Estructura cristalina de MOF-5 y b) curva de energía potencial de fragmento rotador central. ....	23
<b>Figura 1.11</b> a) Estructura de UWDM-9- $d_4$ y b) rotación de fenileno libre y c) al interactuar con el rotaxano mecánicamente entrelazado. ....	25
<b>Figura 1.12</b> a) Esquematación de la incorporación de un huésped a los poros de un MOF y b) fotointerruptor de antraceno confinado en las cavidades del ZIF-8. ....	27
<b>Figura 4.1</b> a) Síntesis de rotador <b>1</b> y <b>1-<math>d_4</math></b> y b) caracterización por $^{13}\text{C}$ -NMR. ....	30
<b>Figura 4.2</b> Caracterización por $^1\text{H}$ -NMR y $^{13}\text{C}$ -NMR del compuesto <b>4</b> . ....	33
<b>Figura 4.3</b> Región aromática de $^1\text{H}$ -NMR para los compuestos <b>6</b> y <b>6-<math>d_4</math></b> . ....	35
<b>Figura 4.4</b> Asignación de los átomos de a) hidrógeno en $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) y de b) carbono en $^{13}\text{C}$ -NMR APT (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) para ligante <b>L1</b> . ....	37
<b>Figura 4.5</b> Asignación de los átomos de a) hidrógeno en $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) y de b) carbono en $^{13}\text{C}$ -NMR APT (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$ ) para ligante <b>L1-<math>d_4</math></b> . ....	38
<b>Figura 4.6</b> Asignación de los átomos de a) hidrógeno en $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) y de b) carbono en $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) para huésped <b>H1</b> . ....	40
<b>Figura 4.7</b> Espectro de absorción de <b>H1</b> en función de la polaridad. ....	42
<b>Figura 4.8</b> Espectro de emisión de <b>H1</b> ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ) en diferentes medios polares. ....	43
<b>Figura 4.9</b> Monocristal de huésped <b>H1</b> en DCM irradiado con a) luz visible y b) luz ultravioleta. ....	44

<b>Figura 4.10</b> Celda unitaria del huésped fluorescente <b>H1</b> a través a) del eje cristalográfico <i>b</i> y b) visualización tridimensional .....	45
<b>Figura 4.11</b> Parámetros de red y estructura cristalina del huésped fluorescente <b>H1</b> cristalizado en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 4.12</b> Interacciones C-H···π a través a) del eje cristalográfico <i>b</i> , b) del eje cristalográfico <i>a</i> y c) del plano (101) en el huésped <b>H1</b> .....	46
<b>Figura 4.13</b> Patrón de difracción de rayos X de precursores <b>6</b> y <b>6-d<sub>4</sub></b> .....	47
<b>Figura 4.14</b> Espectros de a) <sup>13</sup> C-NMR en disolución y b) <sup>13</sup> C-CPMAS en estado sólido de ligante <b>L1</b> .....	48
<b>Figura 4.15</b> Espectros de a) <sup>13</sup> C-NMR en disolución y b) <sup>13</sup> C-CPMAS en estado sólido de ligante <b>L1-d<sub>4</sub></b> .....	49
<b>Figura 4.16</b> Relaciones molares (en equivalentes) de reactivos en pruebas de síntesis solvotérmica e imágenes de microscopio de productos obtenidos .....	50
<b>Figura 4.17</b> Difractogramas de pruebas realizadas al variar la cantidad de TFA en la síntesis del <b>UiO-68</b> .....	51
<b>Figura 4.18</b> Imágenes de microscopio de cristales de <b>UiO-68</b> y <b>UiO-68-d<sub>4</sub></b> .....	53
<b>Figura 4.19</b> Espectro de IR-ATR de <b>UiO-68</b> y <b>UiO-68-d<sub>4</sub></b> .....	54
<b>Figura 4.20</b> Difractogramas (calculado y experimental) de <b>UiO-68</b> y <b>UiO-68-d<sub>4</sub></b> .....	54
<b>Figura 4.21</b> Espectro de a) absorción y b) emisión del huésped <b>H1</b> en función del porcentaje de H <sub>2</sub> O en el medio.....	55
<b>Figura 4.22</b> Espectro de emisión del huésped <b>H1</b> empleando diferentes longitudes de onda de excitación.....	56
<b>Figura 4.23</b> Espectro de emisión del <b>UiO-68</b> empleando diferentes longitudes de onda de excitación.....	57
<b>Figura 4.24</b> Espectros de emisión del <b>UiO-68</b> en contacto con el huésped fluorescente <b>H1</b> como función del tiempo en disolución. ....	58
<b>Figura 4.25</b> Comparación de espectros de emisión de <b>H1</b> , <b>UiO-68</b> y <b>H1@UiO-68</b> normalizados con una longitud de onda de excitación igual a 300 nm. ....	59
<b>Figura 7.1</b> Espectro de <sup>1</sup> H-NMR del compuesto <b>1</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	69
<b>Figura 7.2</b> Espectro de <sup>13</sup> C-NMR del compuesto <b>1</b> (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	69
<b>Figura 7.3</b> Espectro de <sup>13</sup> C-NMR del compuesto <b>1-d<sub>4</sub></b> (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	70
<b>Figura 7.4</b> Espectro de <sup>1</sup> H-NMR del compuesto <b>2</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	71
<b>Figura 7.5</b> Espectro de <sup>13</sup> C-NMR del compuesto <b>2</b> (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	71
<b>Figura 7.6</b> Espectro de <sup>1</sup> H-NMR del compuesto <b>3</b> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	72
<b>Figura 7.7</b> Espectro de <sup>13</sup> C-NMR del compuesto <b>3</b> (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	72

<b>Figura 7.8</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>4</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	73
<b>Figura 7.9</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>4</b> (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	73
<b>Figura 7.10</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>5</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	74
<b>Figura 7.11</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>5</b> (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	74
<b>Figura 7.12</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>6</b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	75
<b>Figura 7.13</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>6</b> (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	75
<b>Figura 7.14</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>6-d<sub>4</sub></b> (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	76
<b>Figura 7.15</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>6-d<sub>4</sub></b> (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	76
<b>Figura 7.16</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>L1</b> (500 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ) .....	77
<b>Figura 7.17</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>L1</b> (75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ).....	77
<b>Figura 7.18</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ APT del compuesto <b>L1</b> (75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ).....	78
<b>Figura 7.19</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> (500 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ).....	79
<b>Figura 7.20</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> (75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ) .....	79
<b>Figura 7.21</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ APT del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> (75 MHz, $\text{DMSO-d}_6$ ) .....	80
<b>Figura 7.22</b> Espectro de $^1\text{H-NMR}$ del compuesto <b>H1</b> (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	81
<b>Figura 7.23</b> Espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ del compuesto <b>H1</b> (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	81
<b>Figura 7.24</b> Espectro COSY del compuesto <b>L1</b> ( $\text{H}_2\text{TPDC}$ ) .....	83
<b>Figura 7.25</b> Espectro HSQC del compuesto <b>L1</b> ( $\text{H}_2\text{TPDC}$ ) .....	84
<b>Figura 7.26</b> Espectro HMBC del compuesto <b>L1</b> ( $\text{H}_2\text{TPDC}$ ).....	85
<b>Figura 7.27</b> Espectro COSY del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> ( $\text{H}_2\text{TPDC-d}_4$ ) .....	86
<b>Figura 7.28</b> Espectro HSQC del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> ( $\text{H}_2\text{TPDC-d}_4$ ).....	87
<b>Figura 7.29</b> Espectro HMBC del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> ( $\text{H}_2\text{TPDC-d}_4$ ).....	88
<b>Figura 7.30</b> Espectro COSY del compuesto <b>H1</b> (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	89
<b>Figura 7.31</b> Espectro HSQC del compuesto <b>H1</b> (75 y 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	90
<b>Figura 7.32</b> Espectro HMBC del compuesto <b>H1</b> (75 y 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	91
<b>Figura 7.33</b> Espectro NOESY del compuesto <b>H1</b> (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	92
<b>Figura 7.34</b> Curvas de DSC y TGA del compuesto <b>L1</b> ( $\text{H}_2\text{TPDC}$ ) .....	93
<b>Figura 7.35</b> Curvas de DSC y TGA del compuesto <b>L1-d<sub>4</sub></b> ( $\text{H}_2\text{TPDC-d}_4$ ) .....	93

## Índice de esquemas

<b>Esquema 4.1</b> Síntesis de a) ligantes objetivo <b>L1</b> , <b>L1-d<sub>4</sub></b> y b) huésped fluorescente <b>H1</b> ....	29
<b>Esquema 4.2</b> Ruta sintética planteada para la obtención del estator .....	31
<b>Esquema 4.3</b> Síntesis de los compuestos <b>6</b> y <b>6-d<sub>4</sub></b> mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura .....	34
<b>Esquema 4.4</b> Síntesis de los ligantes <b>L1</b> y <b>L1-d<sub>4</sub></b> mediante hidrólisis básica.....	36
<b>Esquema 4.5</b> Síntesis del huésped fluorescente <b>H1</b> mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura .....	39
<b>Esquema 4.6</b> Síntesis solvotérmica de estructuras metal orgánicas <b>UiO-68</b> y su análogo deuterado <b>UiO-68-d<sub>4</sub></b> .....	50

## 1. Antecedentes

Esta tesis comprende avances en diversos campos de la química como la síntesis orgánica, la química supramolecular y cristalografía, las cuales al conjugarse permiten desarrollar materiales novedosos con diversas posibles aplicaciones. Este trabajo iniciará describiendo los aspectos más relevantes de los rotores moleculares en el estado sólido, los cuales son parte del conjunto de *máquinas moleculares artificiales* (AMMs, por sus siglas en inglés) que han sido desarrolladas en los últimos años. Esta descripción permitirá establecer una conexión hacia la química supramolecular, particularmente a la construcción de estructuras metal orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés). Los MOFs son estructuras porosas que permiten incorporar en su arreglo cristalino rotores moleculares, y con el objetivo de comprender algunos factores que facilitan la modulación de su dinámica y su correlación con sensores fotoluminiscentes se estudiarán la incorporación de huéspedes fluorescentes a sus poros mediante difusión. Establecidos estos conceptos iniciales, se desarrollarán la hipótesis y objetivos, así como los resultados más sobresalientes de este trabajo.

### 1.1 Máquinas moleculares artificiales

El estudio de los sistemas biológicos moleculares ha permitido comprender cómo se llevan a cabo funciones complejas a nivel celular en los organismos, por lo que la construcción de estructuras artificiales donde sea posible controlar y modular la dinámica a nivel molecular y lograr una interacción cooperativa entre dichos constituyentes resulta fundamental para alcanzar el desarrollo de materiales con propiedades innovadoras que sean aplicables en diferentes campos de la investigación e industria. En química orgánica, algunos grupos funcionales en los compuestos orgánicos pueden isomerizarse configuracional y conformacionalmente mediante la organización de sus enlaces covalentes (rotación, estiramiento, etc), por lo que las barreras energéticas entre estas posiciones de equilibrio dependen de la conectividad, geometría e interacciones con átomos ó grupos funcionales vecinos. Este conocimiento ha sido empleado para diseñar estructuras moleculares donde las fuerzas débiles intramoleculares e impedimentos estéricos entre estos grupos funcionales han permitido generar movimientos concertados para generar moléculas con movimientos relativamente simples, como los encontrados en hélices, engranes y manivelas.<sup>1,2</sup>

---

<sup>1</sup> Mislow, K. et al. *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 26–33.

<sup>2</sup> Okuno, E., Hiraoka, S. & Shionoya, M. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4107–4116.

Posteriormente, para crear sistemas moleculares organizados más sofisticados capaces de almacenar, interpretar y/o procesar información, se desarrollaron dispositivos cuyos componentes se encuentran entrelazados mecánicamente y son capaces de ejecutar funciones mecánicas direccionadas. Algunos ejemplos son los *rotaxanos*,<sup>3</sup> los cuales son moléculas constituidas por un macrociclo entrelazado a un eje molecular lineal con dos extremos voluminosos, y que puede desplazarse libremente a lo largo de éste para generar isómeros conformacionales. Otro ejemplo son los *catenanos*,<sup>4</sup> los cuales se componen de dos macrociclos entrelazados entre sí, con sitios de reconocimiento que permiten generar conformeros interconvertibles de diferente energía. En las últimas décadas se han desarrollado máquinas sintéticas que se caracterizan por presentar estructuras moleculares complejas por lo que son aptas para realizar funciones mecánicas avanzadas. Un ejemplo de estos sistemas son los *motores moleculares*,<sup>5</sup> los cuales mediante un estímulo energético como luz ó electricidad pueden manifestar rotación unidireccional controlada como producto de la isomerización de dobles enlaces (Figura 1.1).

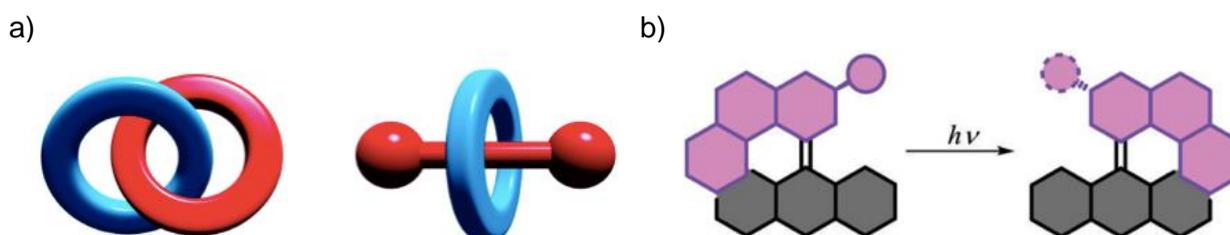


Figura 1.1 Esquemización de a) catenanos, rotaxanos y b) rotores moleculares.

### 1.1.1 Rotores moleculares

En este trabajo se abordarán otro tipo de máquinas moleculares conocidos como *rotores moleculares*. Estos sistemas están constituidos por tres fragmentos moleculares unidos a través de un eje de simetría, donde uno presenta dinámica rotacional con respecto a los demás.<sup>6</sup> Los fragmentos estacionarios que poseen el mayor momento de inercia se conocen como *estatores*, y el fragmento que posee el menor momento de inercia que presenta rotación es llamado *rotador* (Figura 1.2).

<sup>3</sup> Stoddart, J.F., Anelli, P.L. et al *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 13, 5131–5133.

<sup>4</sup> Dietrich-Buchecker, C.O., Sauvage, J.P., Kintzinger, J. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095-5098.

<sup>5</sup> Feringa, B.L. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 18, 6635–6652.

<sup>6</sup> Michl, J., Kottas, G.S. et al *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4, 1281–1376.



Figura 1.2 Esquematación de un rotor molecular con sus componentes indicados y movimiento dinámico rotacional.

### 1.1.2 Rotores moleculares en el estado sólido

En el estado líquido y gaseoso, las moléculas poseen un mayor número de grados de libertad y experimentan movimientos traslacionales, rotatorios y vibracionales, además de colisionar entre sí. En contraste, en el estado sólido los motivos moleculares pueden arreglarse periódicamente en una composición regular por lo que el diseño de máquinas moleculares en esta fase ha resultado de gran interés.<sup>7</sup> Es por esto que los sólidos cristalinos son una plataforma ideal para incorporar rotores moleculares generando un ordenamiento espacial estable que permita facilitar la dinámica y estudiar tales estructuras mediante técnicas de análisis como lo son la Difracción de Rayos X y la Resonancia Magnética Nuclear.

Considerando que en los sistemas biológicos la compartimentalización permite el funcionamiento de las máquinas moleculares ya que proporciona el volumen suficiente para llevar a cabo diferentes funciones dinámicas dentro de los organismos, es posible considerar la incorporación de rotores moleculares en materiales de baja densidad, puesto que la existencia de un volumen libre removerá el impedimento estérico y promoverá la rotación de estos componentes moleculares. El surgimiento de los materiales porosos cristalinos en la última década ha permitido utilizarlos como plataformas para integrar rotores moleculares en su estructura y diseñar arquitecturas donde exista un espacio vacío que permita la libre rotación.<sup>8</sup> Aunado a esto, tales materiales son capaces de absorber moléculas (huéspedes) mediante un equilibrio de difusión al interior de sus poros.

<sup>7</sup> Garcia-Garibay, M.A., Karlen, S.D. Reyes, H. et al *PNAS*. **2010**, 107 (34) 14973-14977.

<sup>8</sup> Sozzani, P., Comotti, A. & Bracco, S. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1701–1710.

Inclusive se ha conseguido introducir huéspedes que también presentan dinámica; los cuales interactúan con los rotores moleculares que forman parte de la estructura generando cambios en las propiedades del material.<sup>9</sup> Considerando lo anterior, es posible plantear el diseño de nuevas estructuras que presenten una cooperatividad en su dinámica molecular (Figura 1.3).<sup>10</sup> En estos casos, la orientación tridimensional de los componentes permitiría modificar algunas propiedades que se puedan detectar macroscópicamente.

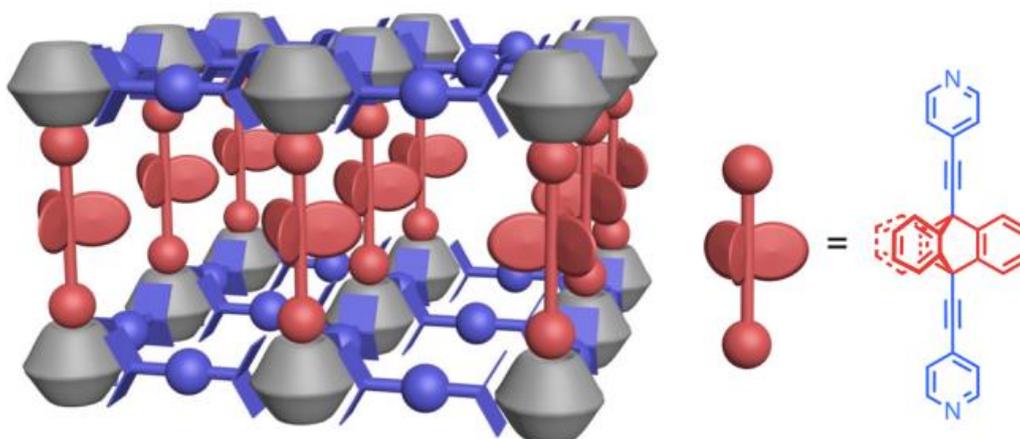


Figura 1.3 Rotadores moleculares integrados como parte estructural de materiales cristalinos porosos.

## 1.2 Estudio de la dinámica molecular mediante NMR en estado sólido

En los sólidos, los átomos también pueden vibrar, rotar y trasladarse. Dado que cada tipo de movimiento sucede en diferentes escalas de tiempo, la resonancia magnética nuclear en el estado sólido (ssNMR, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas para estudiar la dinámica en polímeros, biomoléculas, cristales inorgánicos y orgánicos, y sólidos amorfos.<sup>11</sup> Por ejemplo, la resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  en el estado sólido permite determinar la composición química y elucidar las interacciones que presentan los núcleos empleando aproximaciones como el giro de ángulo mágico (MAS, por sus siglas en inglés) para disminuir el ensanchamiento de las señales provocado por la anisotropía en el estado sólido.<sup>12</sup> Sin embargo, se requieren técnicas que permitan establecer relaciones directas con la dinámica molecular a partir de la reorientación de los enlaces.

<sup>9</sup> Sozzani, P., Comotti, A., Bracco, S. et al *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 181, 153–177.

<sup>10</sup> Jiang, X., Duan, H.B. García-Garibay, M.A. et al *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 9, 608–613.

<sup>11</sup> Ashbrook, S.E. & Dawson, D.M. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7186–7204.

<sup>12</sup> Polenova, T., Gupta, R. & Goldbourt, A. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 5458–5469.

### 1.2.1 Resonancia magnética nuclear de deuterio en el estado sólido

La resonancia magnética nuclear de  $^2\text{H}$  en el estado sólido ( $^2\text{H}$ -ssNMR, por sus siglas en inglés) es la técnica más eficiente para estudiar la dinámica molecular ya que permite estudiar los cambios en la orientación de los enlaces C- $^2\text{H}$  como función del tiempo.<sup>13</sup> Además, esta técnica es altamente selectiva dado que la abundancia natural del deuterio es extremadamente baja (0.0156%), de tal manera que al enriquecer isotópicamente con deuterio un material, las otras porciones de la molécula no contribuyen al espectro y por lo tanto, son silentes.

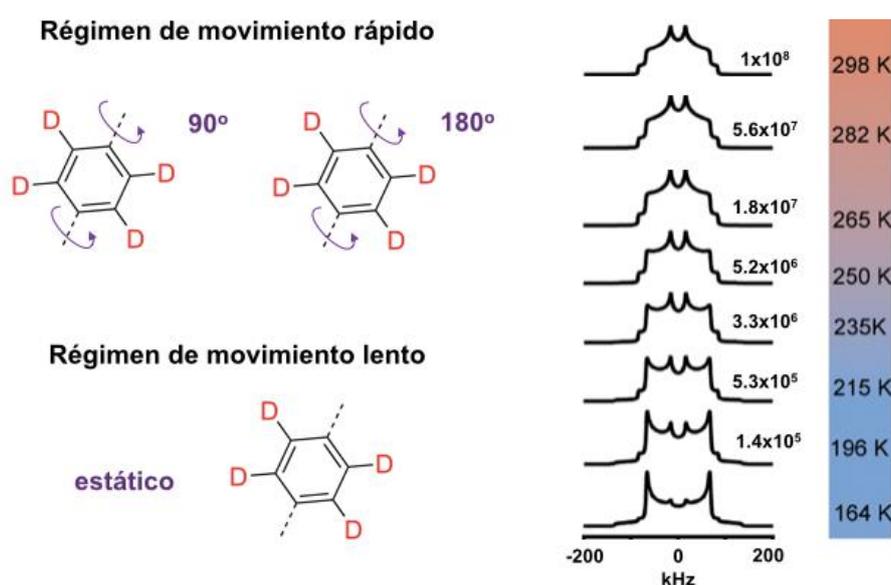


Figura 1.4 Patrones de Pake relacionados con la reorientación del enlace C-D en un fragmento molecular de terftalato como función de la temperatura.

El espín nuclear del deuterio posee tres niveles de energía por lo que se observan dos transiciones energéticas en los espectros. Dado que una muestra sólida contiene todas las posibles orientaciones de estos enlaces, en un espectro característico de  $^2\text{H}$ -ssNMR se observa una señal con dos picos reflejados por simetría, la cual recibe el nombre de *patrón de Pake* (Figura 1.4). El patrón de Pake es altamente sensible a los movimientos moleculares que resultan en la reorientación de los enlaces C- $^2\text{H}$  por lo que la frecuencia y trayectoria (desplazamiento angular) de estas reorientaciones serán los factores principales que distorsionen el patrón. De esta forma es posible determinar la frecuencia rotacional y barrera energética asociada a un rotor molecular cristalino; al igual que desarrollar modelos de intercambio que coincidan con los resultados obtenidos.

<sup>13</sup> González-Nelson, A., van der Veen, M.A. & Coudert, F.X. *Nanomaterials* **2019**, 9, 330.

### 1.3 Materiales porosos

Se han desarrollado diversas estructuras porosas con diferente naturaleza composicional mediante el ensamblaje de bloques orgánicos y/o híbridos para generar distintos arreglos en el estado sólido. En el campo de los materiales híbridos se encuentran las organosílicas mesoporosas periódicas (PMOs, por sus siglas en inglés). Las PMOs (Figura 1.5a) son estructuras enlazadas covalentemente a partir de bloques orgánicos, generalmente aromáticos, unidos mediante enlaces de siloxano para generar una estructura de nanocapas alternadas.<sup>14</sup> Estos materiales tienen una alta estabilidad térmica como consecuencia de los enlaces energéticos presentes en su estructura, y son considerados materiales mesoporosos ya que forman poros cilíndricos con diámetros nanométricos. Los PMOs son un ejemplo de materiales porosos con un volumen libre que ha permitido incorporar rotores moleculares en arreglos ordenados con gran libertad rotacional.

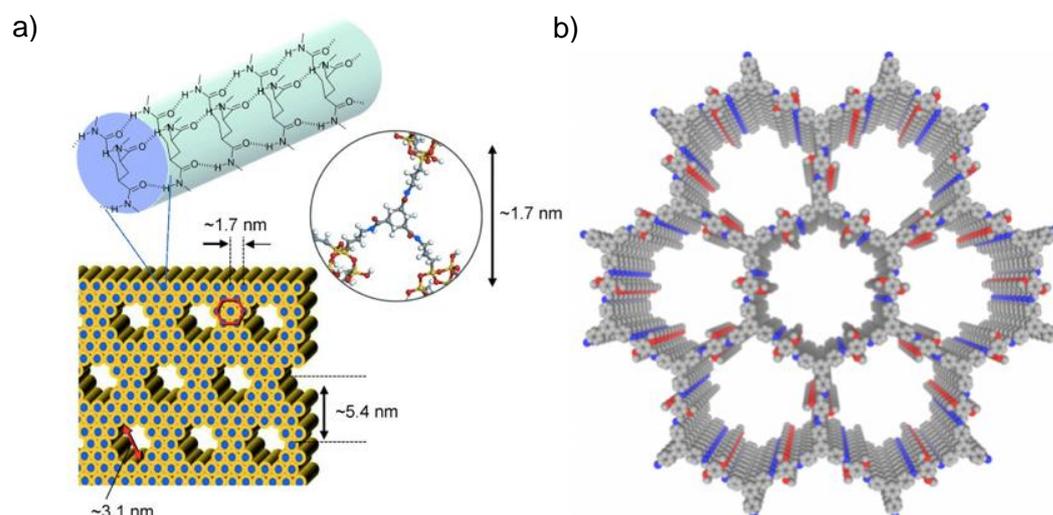


Figura 1.5 Cavidades porosas formadas en materiales a) PMOs y b) POFs.

Existen otras plataformas constituidas únicamente de unidades orgánicas como los materiales porosos orgánicos (POFs, por sus siglas en inglés). Los POFs (Figura 1.5b) están contruidos por cadenas de fragmentos orgánicos rígidos que generan espacios vacíos al interior de su estructura y son considerados materiales microporosos. Estos materiales se caracterizan por disponer de una gran área superficial y estructuras robustas con estabilidad térmica hasta 450 °C. En esta clase de compuestos empiezan a incorporarse componentes rotatorios para evaluar el efecto de la dinámica en la porosidad resultante.<sup>15</sup>

<sup>14</sup> Fujita, S., Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 891–908.

<sup>15</sup> Ben, T., Qiu, S. *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, 15, 17–26.

### 1.3.1 Estructuras metal orgánicas

Con el descubrimiento de los complejos de Werner y los clatratos de Hofmann a principios del siglo XX, se comenzaron a construir redes de coordinación bidimensionales y tridimensionales empleando ligantes orgánicos neutros unidos a distintos cationes metálicos mediante interacciones débiles. Se encontró que la geometría y longitud de los ligantes, la densidad de carga y geometría del catión metálico, así como las interacciones no covalentes entre los componentes de la red tenían un gran efecto en la topología que adoptaban dichas estructuras. En las décadas recientes, esta investigación ha desembocado en el surgimiento de las estructuras metal orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés). Los MOFs son un tipo particular de materiales porosos que están estructuralmente contruidos por redes de coordinación cristalinas formadas por ligantes orgánicos unidos *covalentemente* a cationes o cúmulos metálicos (Figura 1.6).<sup>16</sup>

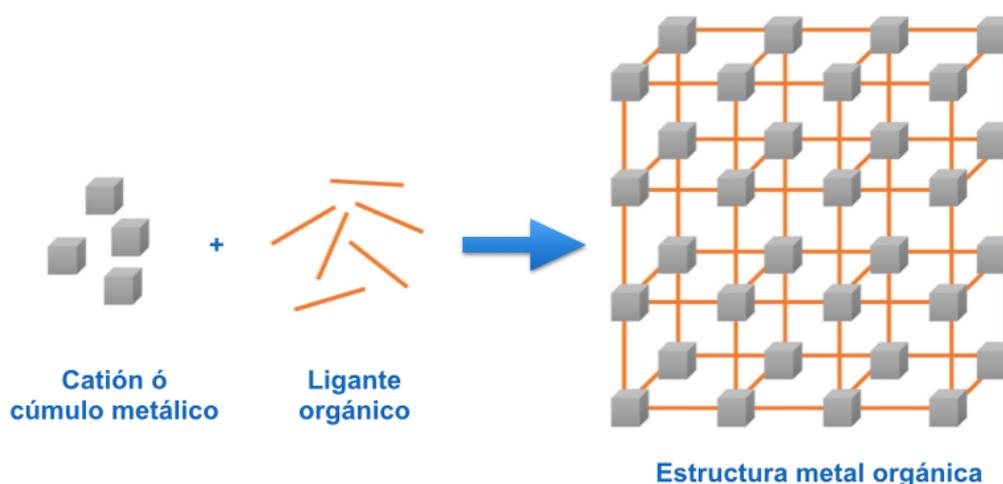


Figura 1.6 Esquematzación de componentes estructurales en MOFs.

Los MOFs se caracterizan por ser materiales que presentan una amplia variabilidad topológica y composicional, ya que conjugan la funcionalización de diferentes ligantes orgánicos con distintas estructuras y la diversidad geométrica que poseen los cúmulos metálicos. En la síntesis de MOFs, generalmente se usan ligantes orgánicos capaces de formar enlaces de coordinación para que la interacción ligante-metal establecida sea más energética, lo que confiere una alta estabilidad química, térmica y mecánica a la red tridimensional. Aunado a esto, no se requieren introducir contraiones en el interior de la red para balancear la carga del metal.

<sup>16</sup> Yaghi, O., Kalmutzki, M.J. & Diercks, C.S. (2019). *Introduction to Reticular Chemistry*, 17-22.

Los ligantes orgánicos aniónicos más comúnmente utilizados por su accesibilidad sintética son los derivados de ácidos carboxílicos, los cuales al desprotonarse forman grupos carboxilato que pueden coordinarse a las unidades metálicas. Sin embargo, recientemente se han reportado ligantes con diferentes grupos químicos como derivados de ácidos sulfónicos, ácidos borónicos, azoles, entre otros. Independientemente de su naturaleza química, una primera clasificación de los ligantes empleados en la construcción de MOFs se realiza de acuerdo a los sitios de coordinación que pueden formar, refiriéndonos a éstos como *mono-*, *bi-*, *tri-* ó *poli-*dentados (Figura 1.7).

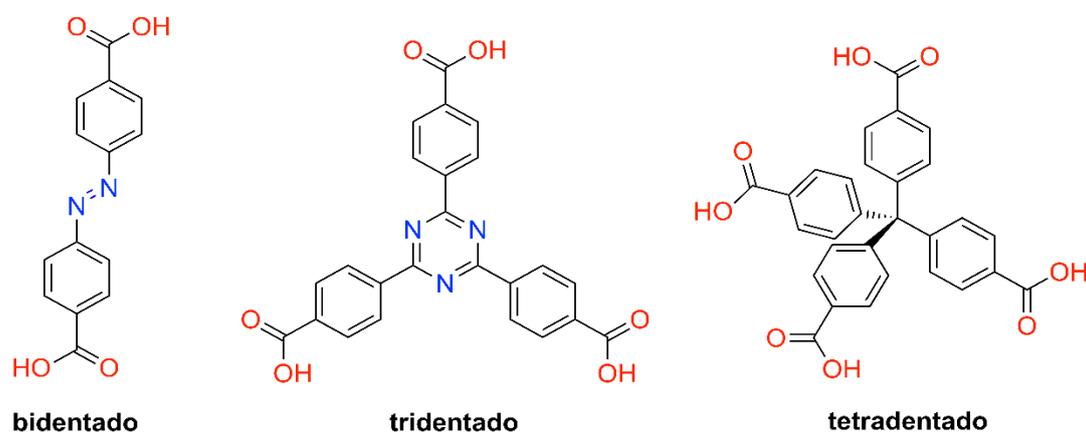


Figura 1.7 Representación gráfica de ligantes orgánicos polidentados.

Para incrementar aún más la estabilidad de los MOFs, se han incorporado cúmulos metálicos polinucleares como nodos que conectan a los ligantes dentro de la red cristalina, los cuales reciben el nombre de *unidades de construcción secundarias* (SBUs, por sus siglas en inglés).<sup>17</sup> Las diversas geometrías y sitios de coordinación en los SBUs ofrecen ventajas en la búsqueda para construir plataformas robustas, ya que al coordinarse a los ligantes orgánicos permiten formar enlaces direccionados. De esta forma se puede preservar intacta la estructura tridimensional de los MOFs, lo cual es particularmente importante después de remover las moléculas de disolvente al interior de las cavidades (activación), lo que genera una porosidad accesible y permanente en el material. La estabilidad resultante ha permitido diseñar una enorme cantidad de estructuras con distintas topologías con poros de geometría y tamaño variable.

<sup>17</sup> Yaghi, O., Kalmutzki, M.J. & Hanikel, N. *Science*. **2018**, 4, 10.

### 1.3.2 Estructuras Metal-Orgánicas de la familia UiO

En 2008, el grupo de investigación de P. Lillerud de la *Universidad de Oslo* reportó una nueva unidad de construcción secundaria (SBU) a base de zirconio con la cual es posible fabricar MOFs que poseen una alta área superficial, resistencia a la humedad y estabilidad térmica.<sup>18</sup> La SBU puede ser descrita mediante su fórmula mínima  $Zr_6O_4(OH)_4$ , la cual adopta una estructura de cuboctaedro donde cada vértice representa un sitio de coordinación; generando un poliedro con 12 sitios de unión (Figura 1.8a).<sup>19</sup> En este reporte, se utilizaron ligantes lineales bidentados, los cuales se coordinan a la SBU formando MOFs con una topología cúbica centrada en las caras (*fcu*). De esta manera se obtuvieron las estructuras UiO-66, a partir del ligante 1,4-fenildicarboxilato (BDC, por sus siglas en inglés), UiO-67 a partir del ligante bifenil 4-4'-dicarboxilato (BPDC, por sus siglas en inglés) y por último UiO-68 a partir del ligante terfenil 4-4'-dicarboxilato (TPDC, por sus siglas en inglés) (Figura 1.8b). Mediante análisis térmicos se determinó que tanto UiO-66 como UiO-67 tienen una temperatura de descomposición en 450 °C, mientras que el UiO-68 es estable hasta temperaturas cercanas a 500 °C. Estos resultados demostraron que la estabilidad térmica de los materiales es alta y no varía significativamente en función de la longitud del ligante. En cambio, puede atribuirse a la alta conectividad de los átomos de Zr, los cuales forman 8 enlaces covalentes de alta energía con átomos de oxígeno en el interior del SBU; además de coordinarse fuertemente a los grupos carboxilato de los ligantes.<sup>20</sup>

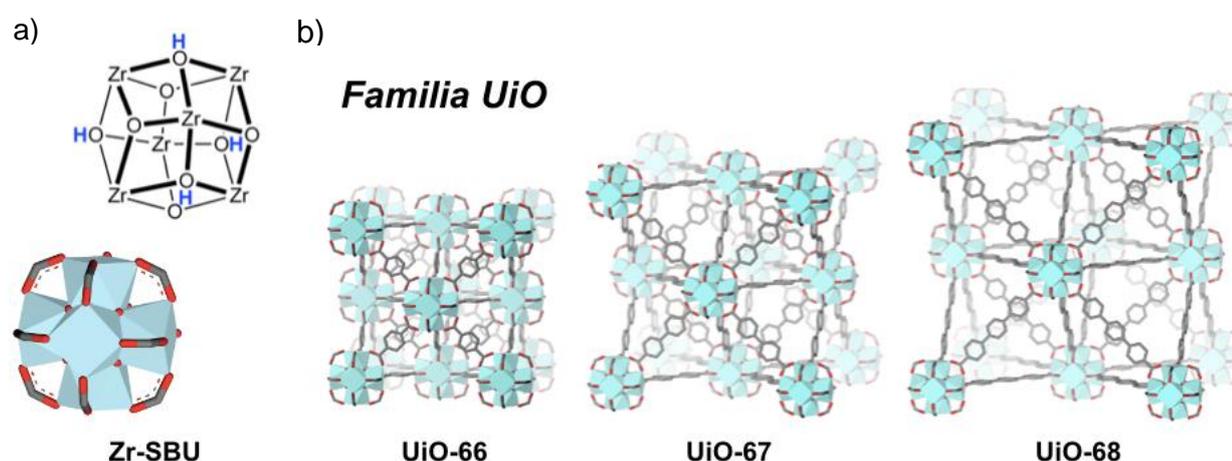


Figura 1.8 a) Unidad de construcción secundaria (SBU) y estructuras de los MOFs isoreticulares de la familia UiO.

<sup>18</sup> Lillerud, P., Cavka, J. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 42, 13850–13851.

<sup>19</sup> Thoresen, E.M., Amedjkouh, M., Balcells, D. et al *Dalton Trans.* **2018**, 47, 2589.

<sup>20</sup> Farha, O., Howarth, A., Liu, Y. et al *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 15018.

En esta familia de MOFs, se produce una cavidad octaédrica y además ocho cavidades tetraédricas dentro de los poros de la estructura tridimensional; las cuales son accesibles después de activar el material. Es importante mencionar que el área superficial, la porosidad y el volumen del poro en la familia de MOFs incrementa conforme lo hace la longitud del ligante, siendo el UiO-68 y sus derivados las estructuras ideales para realizar estudios que involucren la incorporación de huéspedes (Figura 1.9). De esta forma se han sintetizado estructuras análogas al UiO-68 para evaluar su desempeño en la captura y almacenamiento de gases presentes en la atmósfera como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>,<sup>21</sup> metales pesados en cuerpos de agua,<sup>22</sup> y especies tóxicas en los suelos como I<sub>2</sub>.<sup>23</sup>

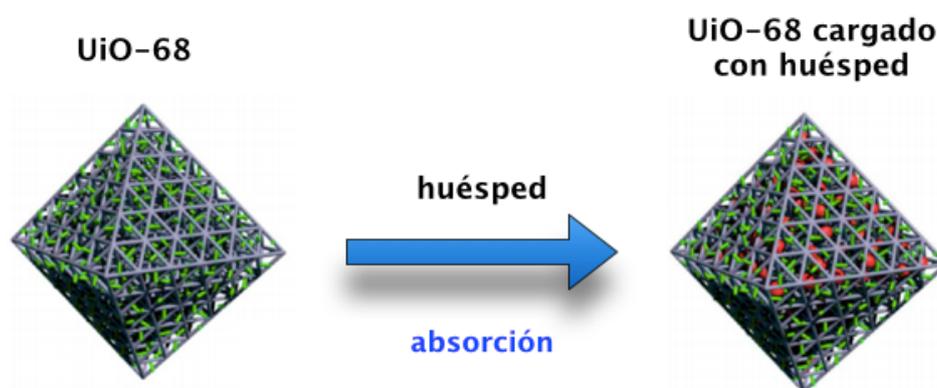


Figura 1.9 Esquematización de la incorporación de un huésped al UiO-68.

Otra ventaja que presentan el UiO-68 y sus derivados es la posibilidad de modificar postsintéticamente sus ligantes constituyentes mediante diferentes protocolos que posibilitan introducir fragmentos que de otra forma serían inestables frente a las condiciones solvotérmicas tradicionales.<sup>24</sup> Un ejemplo característico es la modificación postsintética mediante reacciones *click*, las cuales destacan por ser procesos termodinámicamente espontáneos y de alta especificidad. Otro ejemplo es el *intercambio postsintético*, el cual consta en la sustitución de ligantes mediante procesos favorecidos cinéticamente. De esta forma se han logrado funcionalizar posteriormente ligantes que permiten desarrollar otras aplicaciones como catálisis y liberación de fármacos.<sup>25</sup>

<sup>21</sup> Al-Jadir, T.M. & Spierstein, F.M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 271, 160–168.

<sup>22</sup> Carboney, M., Lin, W., Liu, S. et al *Chemical Science.* **2013**, 4 (6), 2396–2402.

<sup>23</sup> Chapman, K.W., Nenoff, T.M. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 46, 18583–18585.

<sup>24</sup> Ye, X. & Liu, D. *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21, 4780–4804.

<sup>25</sup> Marshall, R.J. & Forgan, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4310–4331.

## 1.4 Rotores moleculares en MOFs

Las características estructurales de los MOFs que se mencionaron en la sección anterior han facultado la integración de máquinas moleculares dentro de su arreglo cristalino; en particular ligantes que experimentan movimiento rotacional. La dinámica en los MOFs es una característica contrastante con respecto a otros materiales microporosos como las zeolitas, las cuales no poseen un componente móvil intrínseco y que a su vez presentan dificultades sintéticas para funcionalizarse. De la misma manera, la mayoría de los cristales moleculares donde se han incorporado rotores se encuentran ensamblados mediante interacciones no covalentes y necesariamente deben poseer grupos voluminosos que actúen como espaciadores para generar el suficiente volumen libre que permita la rotación molecular, lo cual representa un reto sintético.

En cambio, la porosidad intrínseca en los MOFs facilita la incorporación de fragmentos móviles donde no existe una interacción estérica que afecte la dinámica rotacional. Por tanto, en los MOFs la rotación es principalmente determinada por las barreras electrónicas que existan en los ligantes. Se han reportado una serie de rotores moleculares integrados en MOFs que se caracterizan por presentar giros con altas frecuencias rotacionales debido a las barreras rotacionales extremadamente bajas (1-10 kJ/mol).<sup>26,27</sup> En otros ejemplos, ha sido necesario incrementar la temperatura para facilitar la rotación de tales fragmentos.

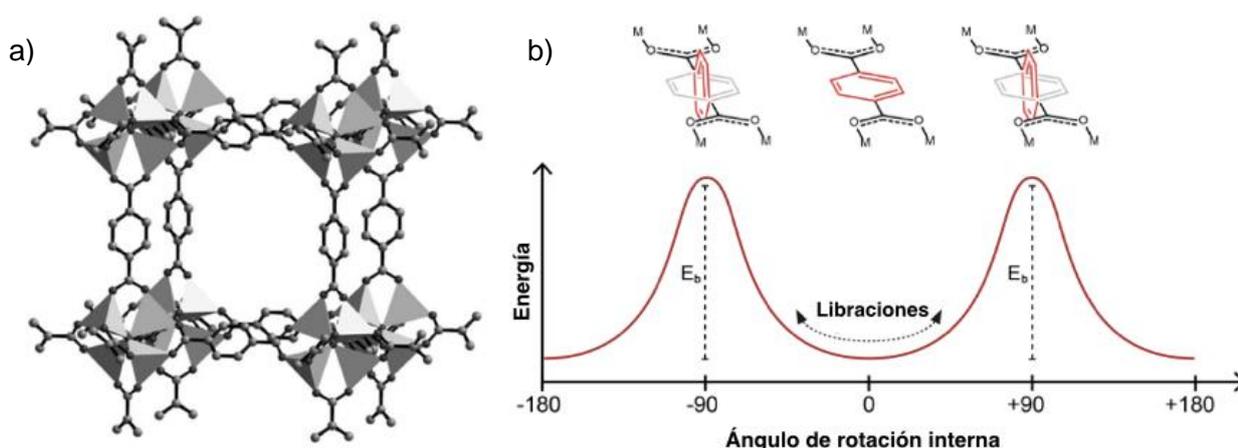


Figura 1.10 a) Estructura cristalina de MOF-5 y b) curva de energía potencial de fragmento rotador central.

<sup>26</sup> Horike, S., Matsuda, R., Tanaka, D. et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7226–7230.

<sup>27</sup> Perego, J., Bracco, S., Negroni, M. et al *Nat. Chem.* **2020**, 12, 845–851.

Este fue el caso del MOF-5,<sup>28</sup> uno de los primeros materiales de su tipo constituido por un ligante derivado de ácido terftálico (BDC) que se coordina a cúmulos metálicos de Zn generando una red cúbica (Figura 1.10a). En 2005 se reportó que a temperatura ambiente los grupos fenileno son estáticos ó se encuentran dentro de un régimen de movimiento lento, con frecuencias rotacionales de  $\sim 10^3$  Hz. Sin embargo, al aumentar la temperatura se observan rotaciones de  $180^\circ$ , alcanzando frecuencias rotacionales de  $\sim 10^7$  Hz sólo hasta 373 K (Figura 1.10b).<sup>29</sup> Esto se atribuyó a una alta barrera energética debido a la conjugación electrónica que existe entre los anillos de fenileno con los grupos carboxilato del ligante. Otros MOFs derivados del MOF-5 como el **UiO-66** presentan el mismo mecanismo de rotación y barreras energéticas similares en el intervalo de 30-50 kJ/mol. Los estudios de MOFs constituidos por ligantes derivados de ácido terftálico (BDC) han sido extendidos hasta casos donde los poros son ocupados por un huésped para evaluar los cambios en la dinámica rotacional que provocan las interacciones débiles y el impedimento estérico. Por ejemplo, en la estructura MIL-53(Al) se comprobó que al ocupar los poros con xileno la energía de activación rotacional aumenta de 37 a 50 kJ/mol, derivado del impedimento que experimentan los rotadores dentro de los poros.<sup>30</sup> También, en el caso del UiO-66 se encontró que la frecuencia rotacional del fenileno presenta una dependencia lineal con la concentración de benceno que se incorpora a los poros, aumentando su energía de activación de 30 a 48 kJ/mol.<sup>31</sup>

Cabe mencionar que los estados de mínima energía en el perfil rotacional de estos sistemas dependen de la densidad electrónica, de los impedimentos estéricos, de la simetría en el sistema y geometría del ligante, así como la topología de la estructura. En ciertos casos favorables, cuando la energía térmica es considerablemente mayor que la barrera rotacional, el rotador girará libremente dentro de un régimen de movimiento rápido en lugar de experimentar saltos discretos. También es posible que el impedimento estérico no permita que haya giros de  $180^\circ$  por lo que sólo ocurren libraciones (oscilaciones o modos vibracionales), las cuales se caracterizan por describir movimientos que ocurren en un intervalo cercano al mínimo de energía.

---

<sup>28</sup> Yaghi, O., O'Keffe, M. et al *Nature*. **1999**, 402, 276–279.

<sup>29</sup> González, J., Nandini, R. et al. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 84, 97–104.

<sup>30</sup> Kolokolov, D.I., Stepanov, A.G. & Jovic, H. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118, 15978–15984.

<sup>31</sup> Khudozhitkov, A.E., Jovic, H., Kolokolov, D.I. et al *J. Phys. Chem. C.* **2017**, 66.

### 1.4.1 Dinámica rotacional en UiO-68-d<sub>4</sub>

Dado que se ha reportado que los MOFs sintetizados a partir de terftalato como el **UiO-66** pueden presentar dinámica rotacional, se ha buscado estudiar el movimiento en ligantes análogos de mayor longitud como el bifenilo (BPDC), utilizado en el **UiO-67** ó el terfenilo (TPDC), utilizado en el **UiO-68**. Tal aumento en la longitud del ligante permite generar redes de mayor porosidad, por lo que puede deducirse que al incrementar el volumen libre dentro del poro el impedimento estérico alrededor del fragmento rotador tenderá a decrecer. Además, el fenileno central puede presentar barreras rotacionales de menor energía debido a que la conjugación electrónica disminuye parcialmente.

El estudio de la dinámica también se ha extendido, por ejemplo, a la fabricación de MOFs que contienen rotaxanos mecánicamente entrelazados a los ligantes de la estructura. Estos esfuerzos tienen el propósito de explorar una sincronización temporal y espacial de estos componentes para producir una dinámica cooperativa en nuevos materiales. Es importante mencionar que en estos casos, el rotador no está unido covalentemente a los estatores por lo que las interacciones supramoleculares dictan la dinámica rotacional. En 2021 se reportó la incorporación de un fragmento de [2]-rotaxano en la red cristalina del **UiO-68** para estudiar los efectos en la dinámica de ambos componentes cuando éstos interactúan.<sup>32</sup> El MOF resultante **UWDM-9-d<sub>4</sub>** fue diseñado de tal forma que el macrociclo interactuase con el rotor rígido del ligante TPDC al trasladarse a lo largo de su eje, desde un extremo hacia otro (Figura 1.11a).

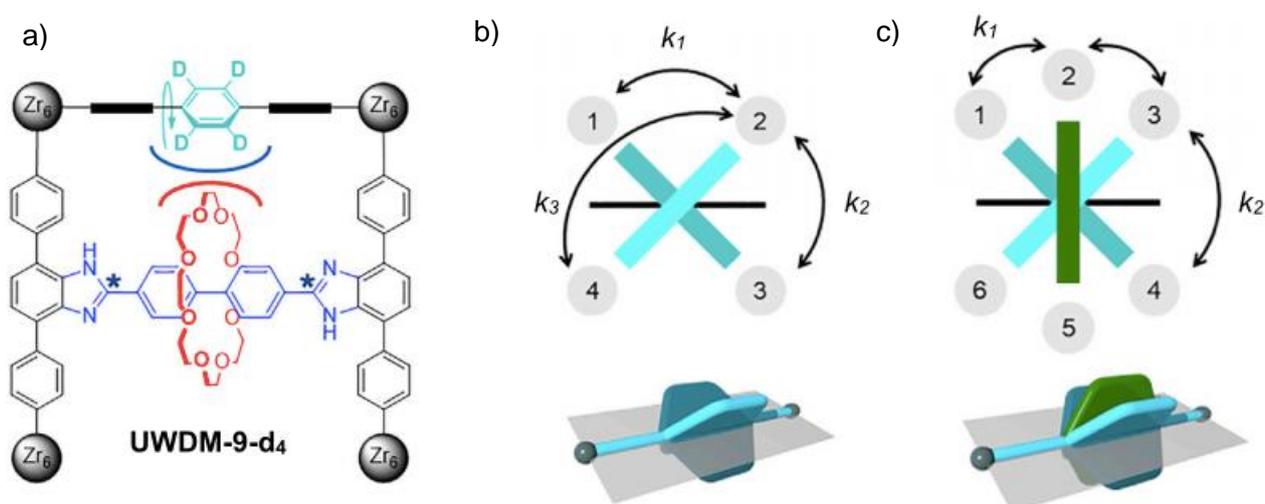


Figura 1.11 a) Estructura de UWDM-9-d<sub>4</sub> y b) rotación de fenileno libre y c) al interactuar con el rotaxano mecánicamente entrelazado.

<sup>32</sup> Loeb, S.J., Wilson, B.H., Vojvodin, C.S. et al *Chem.* **2021**, 7, 1–10.

Al estudiar la dinámica del **UiO-68-*d*<sub>4</sub>**, se encontró que a 173 K el rotador se encuentra estático ó en un régimen de movimiento cuya frecuencia rotacional es baja ( $\sim 10^3$  Hz). Al incrementar la temperatura a 198 K, se observó que el rotador comenzó a moverse hasta alcanzar frecuencias rotacionales de  $\sim 10^7$  Hz en 373 K. Para este caso se propuso un modelo que describe un intercambio en cuatro sitios con tres constantes rotacionales asociadas, las cuales describen los giros del fenileno a lo largo de un eje de simetría  $C_2$  (Figura 1.11 b). En cambio, para el UWDM-9-*d*<sub>4</sub> se propuso un modelo que describe seis sitios de intercambio con dos constantes rotacionales asociadas (Figura 1.11c). La diferencia en la dinámica rotacional puede atribuirse a la interacción del rotador con el éter corona vecino; donde a bajas temperaturas la presencia de éste restringe la rotación del fenileno, y conforme aumenta la temperatura el macrociclo puede trasladarse o deformarse liberando al rotor de tales restricciones. Este es el único trabajo hasta la fecha que ha descrito la dinámica rotacional en el **UiO-68**.

## 1.5 Estructuras metal orgánicas fotoresponsivas

Finalmente, en esta sección se describen algunos aspectos relevantes en la fotofísica de los MOFs. Esto es pertinente para el presente trabajo ya que los MOFs han sido evaluados como plataformas para anclar compuestos fotocromicos, de tal forma que sus propiedades fotofísicas pueden modularse en función de la longitud de onda de excitación y presentar un comportamiento fotoresponsivo.<sup>33</sup> Las sustancias fotocromicas poseen la capacidad de transicionar entre dos estados discretos de acuerdo a la energía que absorben, por lo que su organización periódica en el estado sólido ha permitido desarrollar dispositivos electrónicos,<sup>34</sup> sensores,<sup>35</sup> e inclusive motores moleculares.<sup>36</sup> A pesar de que la incorporación de moléculas fotocromicas ha sido estudiada en zeolitas, polímeros, hidrogeles y otros materiales porosos, los MOFs ofrecen ciertas ventajas que no poseen estos materiales. En principio, la posibilidad de funcionalizar la estructura permite introducir moléculas fotoresponsivas integradas como huéspedes, grupos laterales en ligantes e incluso como parte del esqueleto del ligante mismo. Además, su baja densidad permite que estos fotointerruptores se rearreglen geoméricamente dentro del volumen libre del poro.

---

<sup>33</sup> Rice, A.M., Shustova, N.B., Martin, C.R. et al *Chem. Rev.* **2020**, 120(16), 8790–8813.

<sup>34</sup> Orgiu, E. & Samorí, P. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1827–1845.

<sup>35</sup> Shimoboji, T., Larenas, E., Fowler, T. et al *PNAS.* **2002**, 99, 16592–16596.

<sup>36</sup> Feringa, B.L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 504–513.

### 1.5.1 Moléculas fotocromáticas introducidas como huéspedes en MOFs

La introducción de moléculas fotoresponsivas a los poros con diferentes geometrías que poseen los MOFs no sólo habilita la oportunidad de regular su respuesta al encapsularlas, sino también estudiar las propiedades fotofísicas del material que se generan como producto de la interacción MOF-huésped. Algunos de los ejemplos más representativos reportados en la literatura comprenden la incorporación de azobenceno, diarileno, y espiropirano como huéspedes que pueden fotoisomerizarse. Inclusive existen otros estudios donde se han introducido huéspedes que participan en procesos de transferencia de carga con los ligantes o SBUs del MOF.<sup>37</sup> Recientemente se reportó la introducción de antraceno a los poros del ZIF-8 y se demostró que en un espacio confinado este huésped tiene la capacidad de actuar como fotointerruptor ya que presenta un comportamiento de emisión reversible entre el morado y amarillo.<sup>38</sup> Inicialmente el huésped presenta una emisión amarilla correspondiente al excímero que se forma en las cavidades del material debido al confinamiento. Al absorber luz UV la mitad de las moléculas de antraceno formaron un dímero no fluorescente, generando una emisión morada correspondiente a los monómeros restantes que se organizan aleatoriamente en los poros (Figura 1.12b).

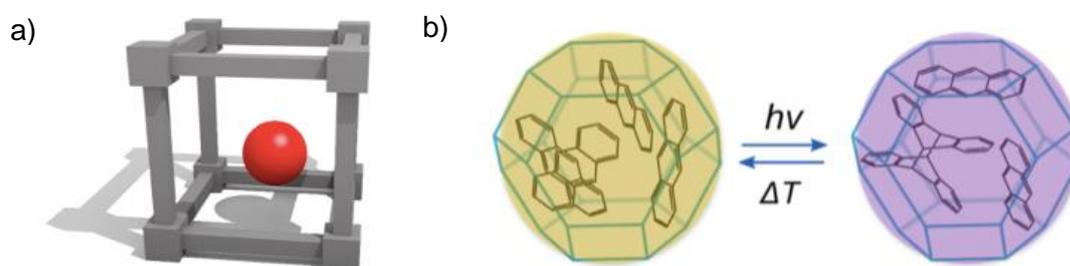


Figura 1.12 a) Esquematización de la incorporación de un huésped a los poros de un MOF y b) fotointerruptor de antraceno confinado en las cavidades del ZIF-8.

El desarrollo de materiales luminiscentes que funjan como fotointerruptores en procesos reversibles es esencial para fabricar dispositivos optoelectrónicos y almacenamiento de información. Es importante mencionar que hasta la fecha no se ha reportado un sistema que establezca una relación entre la dinámica rotacional en un MOF modulada mediante la incorporación de un huésped fluorescente, además de estudiar los cambios en las propiedades fotofísicas del cromóforo al confinarlo en las cavidades del material.

<sup>37</sup> Fujita, M., Furutani, Y., Kandori, H. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4764–4768.

<sup>38</sup> Tu, M., Reinsch, T., Rodríguez-Hermida, M. et al *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 2423–2427.

## 2. Hipótesis

Es posible cambiar la dinámica rotacional que intrínsecamente presenta la estructura metal orgánica **UiO-68** a través de la difusión de un huésped fluorescente al interior de sus poros. El huésped incrementará el impedimento estérico de los rotores moleculares integrados en la estructura del MOF, además de tener una repercusión en las propiedades emisivas del sistema.

## 3. Objetivos

Estudiar la introducción de un fluoróforo al volumen libre de la estructura metal orgánica **UiO-68** y estudiar el efecto en la dinámica rotacional y los cambios resultantes en sus propiedades fotofísicas.

### 3.1 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar un ligante dicarboxílico lineal, su análogo deuterado y un huésped fluorescente derivado de antraceno.
- Obtener la estructura metal orgánica **UiO-68** y su análoga deuterada **UiO-68-d<sub>4</sub>** mediante síntesis solvotérmica empleando los ligantes sintetizados.
- Incorporar el huésped fluorescente sintetizado en los poros de la estructura **UiO-68** y su análoga deuterada **UiO-68-d<sub>4</sub>**.
- Caracterizar los cambios en la dinámica rotacional del MOF y en las propiedades fotofísicas del sistema al introducir el huésped fluorescente a los poros del material.

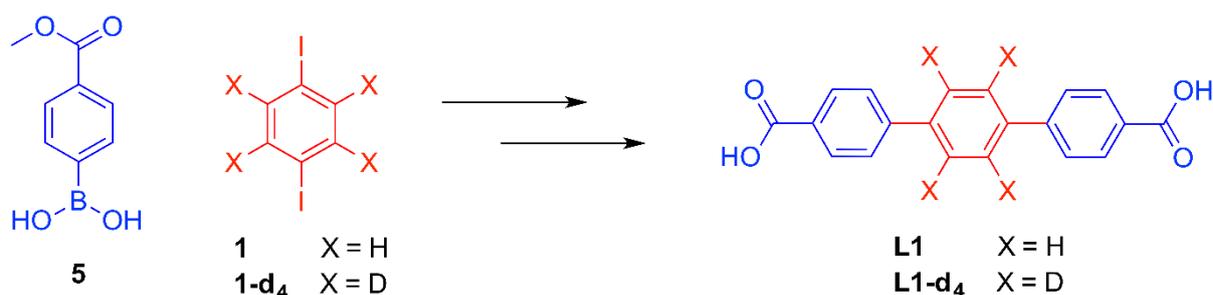
## 4. Análisis y discusión de resultados

A continuación, se discutirán los resultados obtenidos del trabajo de investigación comenzando por la síntesis y caracterización en disolución de los ligantes y del huésped fluorescente (apartado 4.1). Posteriormente, se evaluará el uso de los ligantes obtenidos en la síntesis de estructuras metal orgánicas, así como su caracterización en el estado sólido (apartado 4.2). Finalmente se estudiará y analizará la dinámica rotacional y propiedades fotofísicas de los materiales obtenidos al incorporar el huésped en los poros de las estructuras (apartado 4.3).

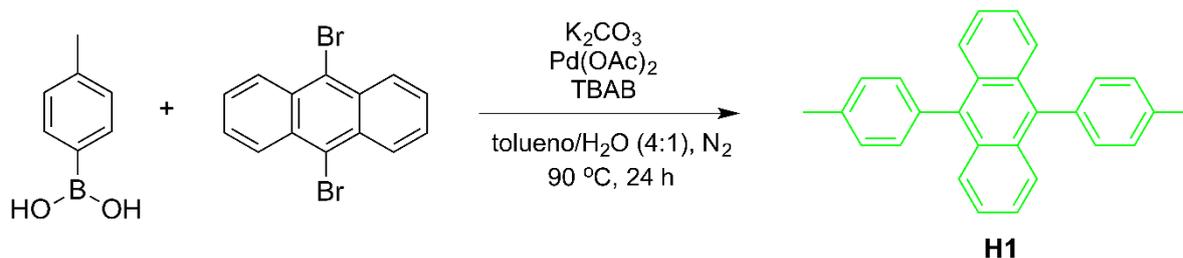
### 4.1 Síntesis y caracterización de ligantes y del huésped fluorescente

Los ligantes orgánicos (Esquema 4.1 a) y el huésped fluorescente (Esquema 4.1b) se sintetizaron mediante una serie de reacciones en disolución; partiendo de la síntesis de los intermediarios correspondientes, las cuales se discuten a continuación.

a)



b)



Esquema 4.1 Síntesis de a) ligantes objetivo L1, L1-d<sub>4</sub> y b) huésped fluorescente H1

#### 4.1.1 Síntesis de fragmentos rotadores de los ligantes L1 y L1-d<sub>4</sub>

Como se observa en el Esquema 4.1, el fragmento central de los ligantes (que comprende el rotador del sistema) está constituido por un anillo aromático disustituido, por lo que su síntesis se realizó a través de reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd.

Para lograrlo, se sintetizó 1,4-diyodobenceno (**1**) y su versión análoga deuterada (**1-d<sub>4</sub>**) a través de una yodación oxidativa partiendo de benceno y benceno d-6 respectivamente.<sup>39</sup> Estos compuestos fueron purificados por recristalización en EtOH, con rendimientos de 73% y 59% respectivamente (Figura 4.1a). Los compuestos **1** y **1-d<sub>4</sub>** se caracterizaron por Espectroscopía de Masas de Alta Resolución (EMAR) con la técnica de análisis Directo por Tiempo Real (DART por sus siglas en inglés). Para el compuesto **1**, se observó un pico de 329.84027, el cual es un valor que concuerda con el calculado de 329.84024 para m/z [<sup>12</sup>C<sub>6</sub><sup>1</sup>H<sub>4</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Para el compuesto **1-d<sub>4</sub>** se observó un pico de 333.86566, el cual tiene un excelente ajuste con el ion molecular [<sup>12</sup>C<sub>6</sub><sup>2</sup>H<sub>4</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup> con un valor calculado de 333.86534. Mediante espectroscopia de <sup>1</sup>H-NMR, el compuesto **1** presentó una señal singulete con un desplazamiento de 7.41 ppm, la cual es atribuible a los cuatro hidrógenos aromáticos magnéticamente equivalentes que posee la molécula. En el caso del compuesto **1-d<sub>4</sub>** no se observaron señales debido a la sustitución de hidrógeno por deuterio.

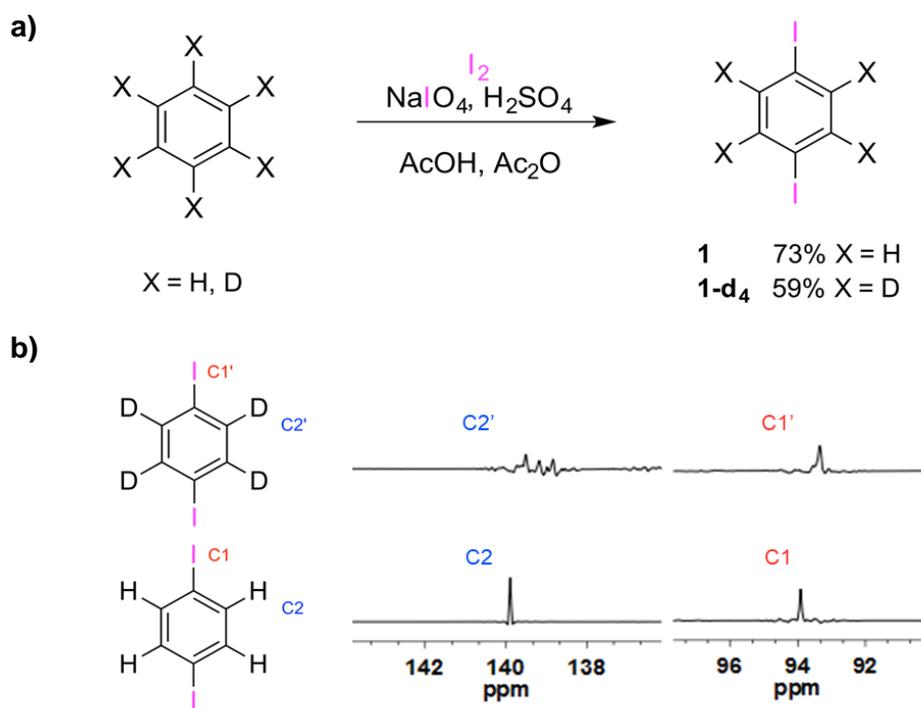


Figura 4.1 a) Síntesis de rotador **1** y **1-d<sub>4</sub>** y b) caracterización por <sup>13</sup>C-NMR.

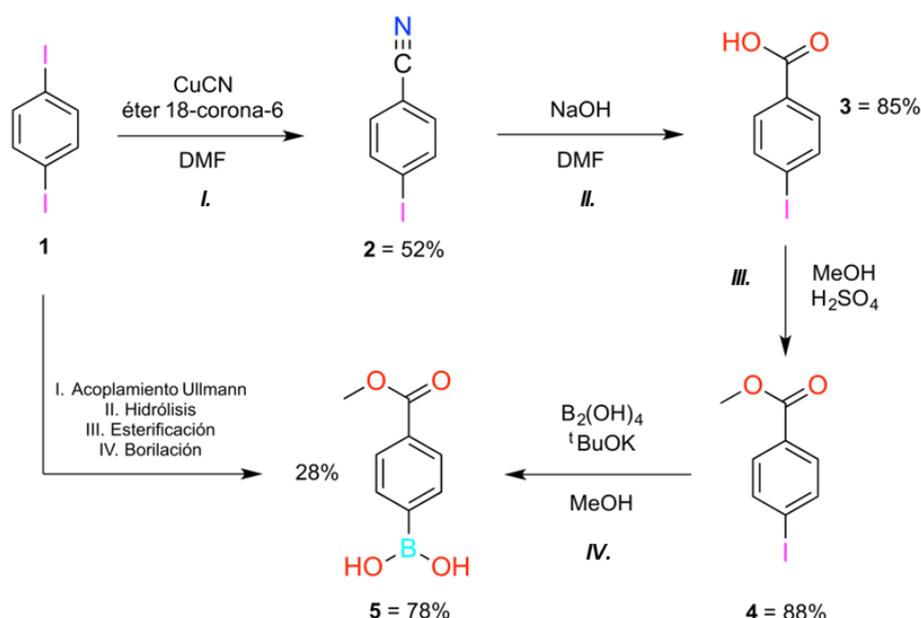
De la misma forma, en <sup>13</sup>C-NMR se observaron dos señales con un desplazamiento de 93.9 (C1) y 139.9 (C2) ppm para el compuesto **1**, correspondiente al número de carbonos magnéticamente no equivalentes.

<sup>39</sup> Lulinski, P., Skulski, L. *Molecules* **2005**, 10, 516-520.

En el caso del compuesto **1-d<sub>4</sub>**, se observó una señal en 93.2 (C1') ppm y un triplete en 139.0 (C2') con una constante de acoplamiento  $J_{C-D} = 25.3$  Hz. Se ha descrito que el reemplazo de hidrógeno por deuterio enlazado directamente a un carbono aromático genera una diferencia de aproximadamente 0.5 ppm en el desplazamiento químico, además de una disminución significativa en la intensidad de la señal debido a la ausencia del efecto nuclear Overhauser (NOE),<sup>40</sup> lo cual explica la diferencia de desplazamiento e intensidad observada entre las señales de los carbonos C2 y C2' en los dos compuestos (Figura 4.1b). Por este motivo en las moléculas sintetizadas posteriormente no se visualiza con buena sensibilidad la señal de carbonos aromáticos unidos a deuterio.

#### 4.1.2 Síntesis de los fragmentos estatores de los ligantes L1 y L1-d<sub>4</sub>

Para formar un enlace de coordinación energético y estable entre los ligantes sintetizados y los átomos de Zr a fin de generar los MOFs propuestos, se requiere que éstos dispongan de grupos ácido carboxílico en sus extremos, por lo que se propuso generarlos a partir de la hidrólisis de los ésteres de metilo correspondientes. Este objetivo se persiguió a través de la síntesis de ácido 4-(metoxicarbonil)fenil borónico (**5**) para así generar los acoplamientos carbono-carbono (C-C) y de esta manera formar los ésteres de ligantes. Partiendo de 1,4-diyodobenceno (**1**) sintetizado anteriormente, se siguió una metodología de cuatro pasos de reacción mostrados a continuación para obtener el compuesto **5** con un rendimiento global del 28% (Esquema 4.2).



Esquema 4.2 Ruta sintética planteada para la obtención del estator

<sup>40</sup> Dziembowska, T. (2004). Studies based on deuterium isotope effect on <sup>13</sup>C chemical shifts. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 45(1–2), 1–29.

El primer paso de reacción consistió en realizar un acoplamiento tipo Ullmann para sintetizar 4-yodobenzonitrilo (**2**), a través de la formación de un enlace C-C mediante la sustitución nucleofílica de un haluro de arilo. Esta reacción es catalizada por Cu(I) y requiere un éter corona como aditivo.<sup>41</sup> El compuesto **2** fue purificado por cromatografía en columna al vacío y se obtuvo un polvo blanco con un rendimiento de 52%. El compuesto obtenido se caracterizó mediante EMAR-DART donde se observó un pico de 229.94744, el cual corresponde al valor esperado de 229.94667 en m/z para el ion molecular  $[^{12}\text{C}_7^{1}\text{H}_5^{127}\text{I}_1^{14}\text{N}_1]^+$ . Además, mediante espectroscopía infrarroja (IR) de reflectancia total atenuada (ATR), se observó una banda de alta intensidad característica del grupo nitrilo en  $2226\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento simétrico  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Este compuesto también fue caracterizado mediante  $^1\text{H-NMR}$ . Los espectros permitieron distinguir un sistema AA'XX' centrado en 7.65 ppm, correspondientes a un anillo fenileno disustituido en las posiciones 1 y 4. En el caso de  $^{13}\text{C-NMR}$  se aprecian cinco señales de carbonos en la región de 140-100 ppm, de las cuales tres corresponden a carbonos cuaternarios, lo que resulta acorde al número de carbonos magnéticamente no equivalentes en la molécula.

El compuesto **2** se hidrolizó en medio básico para obtener ácido 4-yodobenzoico (**3**). Se obtuvo un polvo blanco con un rendimiento de reacción de 85%. El compuesto **3** se caracterizó por EMAR-DART y se determinó una diferencia de 0.66 ppm entre el valor medido y calculado en m/z para el ion molecular  $[^{12}\text{C}_7^{1}\text{H}_6^{127}\text{I}_1^{16}\text{O}_2]^+$ . Además, se observó mediante IR-ATR una banda ancha correspondiente al grupo ácido carboxílico con un número de onda de  $2834\text{ cm}^{-1}$ . Dado que los protones ácidos se intercambian por deuterios en disolución, éstos generan señales de baja intensidad y pueden no ser detectables a través de  $^1\text{H-NMR}$ .<sup>42</sup> En este caso, no se observó la señal correspondiente al hidrógeno del ácido carboxílico. Mediante  $^{13}\text{C-NMR}$  se observó una señal de grupo carbonilo con un desplazamiento químico de 167.3 ppm, correspondiente al carbono cuaternario del ácido carboxílico. También se midió la temperatura de fusión del compuesto y se determinó un valor igual a 252-253 °C, lo que permite corroborar la presencia de grupos ácido carboxílico dado que tienden a formar puentes de hidrógeno y poseen temperaturas de transición de fase elevadas.

---

<sup>41</sup> Venkatraman, S., & Li, C. J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(25), 4831–4834

<sup>42</sup> Englander, S.W., Mayne, L., Bai, Y. & Sosnick T.R. *Protein Sci.* **1997**, 6(5): 1101–1109.

El compuesto **3** se esterificó con MeOH mediante catálisis ácida para así obtener como producto 4-yodobenzoato de metilo (**4**). El compuesto **4** fue purificado por cromatografía en columna al vacío y se determinó un rendimiento del 88%. Para el compuesto **4**, en EMAR-DART se encontró un pico de 262.95795 en m/z para el ion molecular  $[^{12}\text{C}_8^{1}\text{H}_8^{127}\text{I}_1^{16}\text{O}_2]^+$ , que coincide con el valor calculado de 262.95690. En  $^1\text{H-NMR}$  se observó una señal singulete con un desplazamiento químico de 3.95 ppm, la cual corresponde a los tres hidrógenos equivalentes del grupo metilo formado (Figura 4.2a). En  $^{13}\text{C-NMR}$  se observa una señal en 52.4 ppm correspondiente al mismo grupo alifático y se conserva la señal del grupo carbonilo en 166.7 ppm (Figura 4.2 b). Mediante IR-ATR se observó una banda en  $1707\text{ cm}^{-1}$  que corresponde estiramiento asimétrico del grupo carbonilo y una banda en  $1271\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}_{\text{sp}^3}$  del enlace formado.

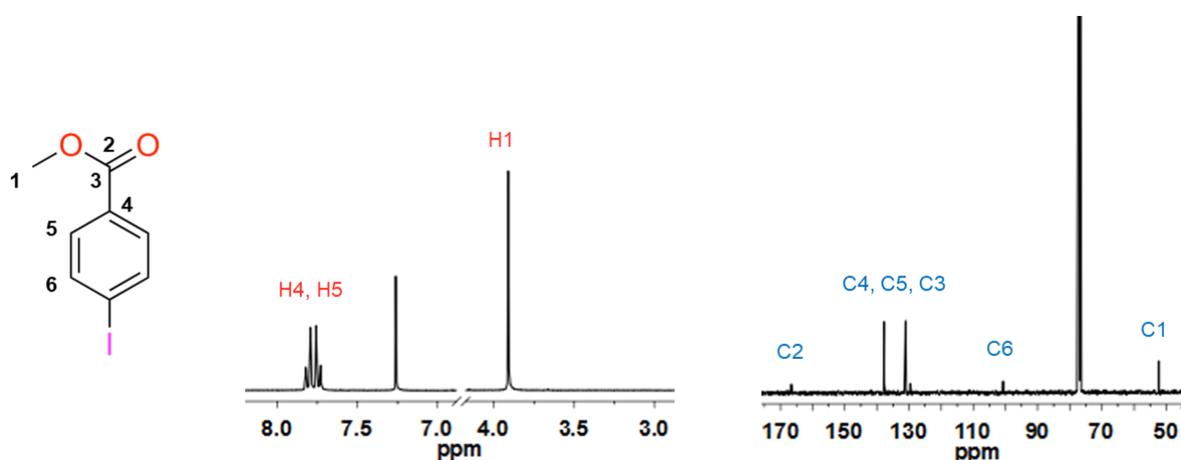
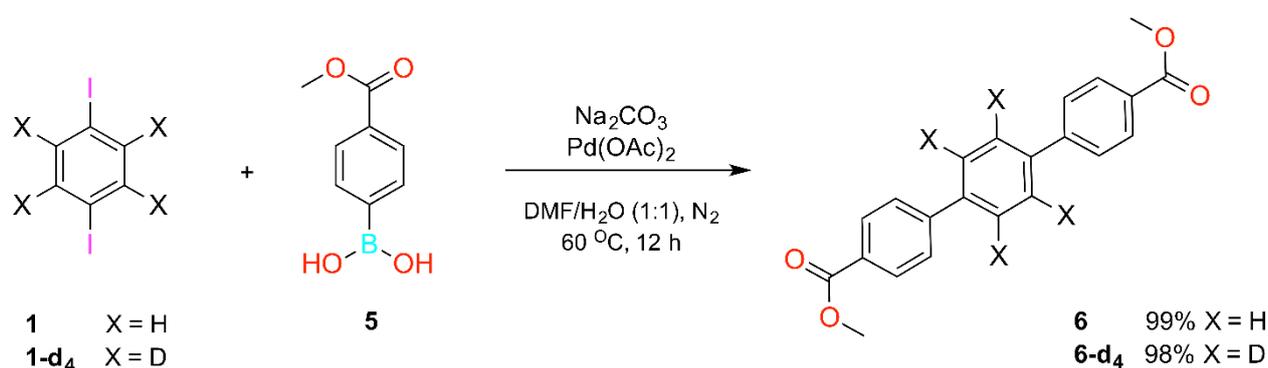


Figura 4.2 Caracterización por  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$  del compuesto **4**

Finalmente, se realizó una borilación para obtener ácido 4-(metoxicarbonil)fenil borónico (**5**) como último paso de reacción en la síntesis del estator. Se empleó el compuesto **4** y  $\text{B}_2(\text{OH})_4$  en medio básico para formar el grupo ácido borónico. El producto se recristalizó en hexano y se obtuvo un polvo blanco con un rendimiento del 78%. Se empleó la técnica de EMAR-DART para caracterizar al compuesto **5** y se encontró un pico con un valor de 181.06682 para el ion molecular  $[^{12}\text{C}_8^{1}\text{H}_{10}^{11}\text{B}_1^{16}\text{O}_4]^+$ , el cual es coherente con el valor calculado de 181.06721. También, mediante IR-ATR se observó una banda en  $3343\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace O-H y una banda en  $1013\text{ cm}^{-1}$  que se asocia al estiramiento  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-B}_{\text{sp}^3}$  del enlace formado. Las bandas correspondientes al grupo éster de metilo se conservan en  $1687\text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento del grupo carbonilo y  $1293\text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento del enlace  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}_{\text{sp}^3}$ . El compuesto **5** también fue caracterizado por  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$ .

### 4.1.3 Síntesis de los compuestos ésteres de ligante 6 y 6-d<sub>4</sub>

Con los compuestos sintetizados **1** y **5** se realizó un acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura catalizado por Pd para unir ambos fragmentos moleculares y formar el éster de metilo del ligante objetivo.<sup>43</sup> El producto **6** se obtiene con rendimiento de 99% al hacer reaccionar 1,4-diyodobenceno **1**, ácido 4-(metoxicarbonil)fenil borónico **5**, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Pd(OAc)<sub>2</sub> en una mezcla DMF/H<sub>2</sub>O (1:1) con atmósfera de N<sub>2</sub> durante 12 horas a 60 °C. La misma metodología se empleó para sintetizar el análogo deuterado **6-d<sub>4</sub>** utilizando 1,4-diyodobenceno-d<sub>4</sub> (**1-d<sub>4</sub>**) con un rendimiento de 99% (Esquema 4.3).



Esquema 4.3 Síntesis de los compuestos **6** y **6-d<sub>4</sub>** mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

Los compuestos **6** y **6-d<sub>4</sub>** se recrystalizaron en DMF para obtener un sólido blanco cristalino en los dos casos. Ambos compuestos se caracterizaron por IR-ATR donde se observaron las bandas correspondientes al grupo carbonilo en 1718 cm<sup>-1</sup> y la vibración correspondiente al estiramiento del enlace C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-O<sub>sp<sup>3</sup></sub> del grupo metoxi en ~1270-1280 cm<sup>-1</sup>. También se observan las bandas de los grupos aromáticos en valores >3000 cm<sup>-1</sup> correspondientes al estiramiento C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H de los anillos de fenileno, los sobretonos de la región aromática en 1800-1900 cm<sup>-1</sup>, y las flexiones C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H dentro del plano en 1100 cm<sup>-1</sup>. A través de EMAR-DART, para el compuesto **6** se observó una señal en 347.12705 correspondiente al ion molecular [<sup>12</sup>C<sub>22</sub><sup>1</sup>H<sub>19</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, la cual coincide con el valor calculado de 347.12833. En el caso el compuesto **6-d<sub>4</sub>** se observó una señal en 351.15217, que coincide con el valor calculado de 351.15344 para el ion molecular [<sup>12</sup>C<sub>22</sub><sup>1</sup>H<sub>15</sub><sup>2</sup>H<sub>4</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. Posteriormente, los ésteres de ligante se caracterizaron mediante <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR en disolución para determinar su pureza y composición química.

<sup>43</sup> Chaumeil, H., Drian, C. L., & Defoin, A. *Synthesis*, **2002**, (06), 757–760.

Para el compuesto **6** en  $^1\text{H-NMR}$  se observó un sistema AA'XX' con desplazamientos de 7.72 ppm ( $J = 8.5$  Hz) y 8.13 ppm ( $J = 8.5$  Hz), los cuales se asocian a los protones H1 y H2 de los fragmentos externos de la molécula, y una señal singulete en 7.74 ppm correspondiente a los protones H3 del fragmento central de la misma (Figura 4.3a). Mediante  $^{13}\text{C-NMR}$  se observaron siete señales de carbonos aromáticos de las cuales tres corresponden a carbonos terciarios y cuatro a carbonos cuaternarios, además de notar una señal que corresponde al grupo metilo en 52.0 ppm. En contraste, para el compuesto **6-d<sub>4</sub>** únicamente se observan dos sistemas AA'XX' con desplazamientos de 7.72 ppm ( $J = 8.4$  Hz) y 8.14 ppm ( $J = 8.4$  Hz) propias de los protones H1' y H2' (Figura 4.3b), lo que sugiere un reemplazo exitoso de hidrógeno por deuterio en el fragmento central.

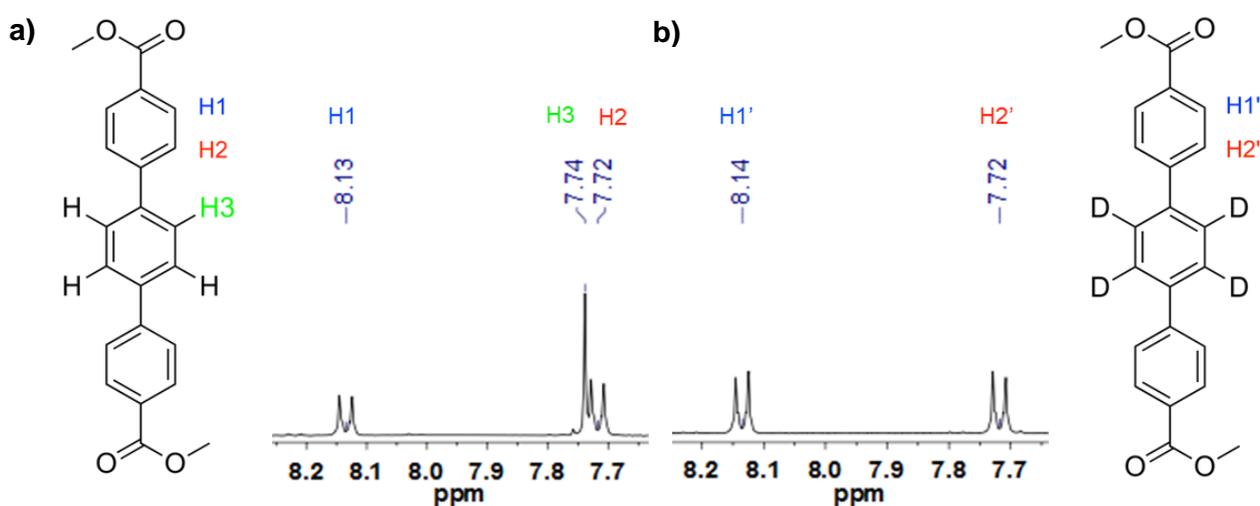
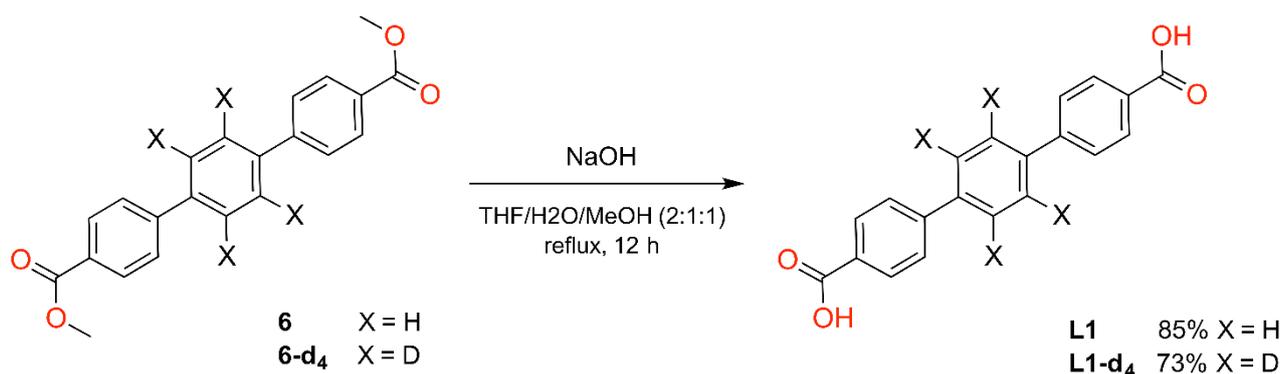


Figura 4.3 Región aromática de  $^1\text{H-NMR}$  para los compuestos **6** y **6-d<sub>4</sub>**

#### 4.1.4 Síntesis y caracterización de los ligantes L1 y L1-d<sub>4</sub> en disolución

Una vez obtenidos los compuestos **6** y **6-d<sub>4</sub>**, éstos se hidrolizaron en medio básico a reflujo durante 24 horas en una mezcla de disolventes THF/MeOH/H<sub>2</sub>O (2:1:1). De esta forma se obtuvieron como productos finales el ácido [1,1':4,1''-terfenil]-4,4''-dicarboxílico (**L1**) y ácido [1,1':4,1''-terfenil]-4,4''-dicarboxílico-d<sub>4</sub> (**L1-d<sub>4</sub>**) con rendimientos del 85% y 73% respectivamente (Esquema 4.4). Los ligantes **L1** y **L1-d<sub>4</sub>** se caracterizaron por EMAR a través de la técnica DART; para el ligante **L1**, se observó un pico de 319.09716 en m/z, valor que coincide con calculado de 319.09703 para el ion molecular [ $^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{15}^{16}\text{O}_4$ ]<sup>+</sup>, mientras que para el compuesto **L1-d<sub>4</sub>** se observó un pico de 323.12210 en m/z, el cual también concuerda con el valor calculado de 323.12214 para el ion molecular [ $^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{11}^{2}\text{H}_4^{16}\text{O}_4$ ]<sup>+</sup>.



Esquema 4.4 Síntesis de los ligantes **L1** y **L1-d<sub>4</sub>** mediante hidrólisis básica

En IR-ATR se observa una banda ancha en  $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ , la cual fue asociada al estiramiento del enlace O-H, y se conserva la banda del grupo carbonilo en  $1670 \text{ cm}^{-1}$  para ambos ligantes. Los resultados de análisis térmico mediante las técnicas TGA y DSC demostraron que los ligantes **L1** y **L1-d<sub>4</sub>** son estables hasta 443 y 439 °C respectivamente, descomponiéndose a temperaturas mayores (Figuras 7.34 y 7.35). Para concluir la caracterización de los ligantes, se realizaron experimentos de  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , además de experimentos bidimensionales COSY, HSQC y HMBC. Estos experimentos bidimensionales en disolución permitieron establecer correlaciones homonucleares o heteronucleares, a través de uno o más enlaces de distancia. La información que proporciona cada uno de estos espectros se resume en la Tabla 4.1.<sup>44</sup>

Tabla 4.1 Experimentos de NMR 2D realizados e información que proporcionan

Experimento 2D	Correlación	Distancia
<b>COSY</b>	Homonuclear ( $^1\text{H} - ^1\text{H}$ )	2 ó 3 enlaces
<b>HSQC</b>	Heteronuclear ( $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ )	Un enlace
<b>HMBC</b>	Heteronuclear ( $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ )	2 ó 3 enlaces

De esta forma se asignó inequívocamente cada átomo de hidrógeno y carbono a su señal correspondiente en los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$  APT, cuyos datos se exhiben y resumen en las Figuras 4.4 y 4.5.

<sup>44</sup> Berger, S. (1990) One Dimensional and Two Dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques. *Angewandte Chemie International*, 31(2), 245

En los experimentos de  $^1\text{H-NMR}$  para el ligante **L1** se observa una señal doblete con un desplazamiento de 8.05 ppm ( $J = 8.4$  Hz) y un multiplete en 7.87-7.88 ppm que pertenecen a un sistema AA'XX' (Figura 4.4a). La señal correspondiente al protón del ácido carboxílico no se logró observar, posiblemente por su intercambio isotópico con trazas ácidas del disolvente deuterado empleado. En los experimentos de  $^{13}\text{C-NMR}$  no se lograron apreciar todas las señales de los átomos de carbono ya que la solubilidad del ligante en  $\text{DMSO-}d_6$  es baja; por esto se realizó un examen de protones enlazados (APT por sus siglas en inglés) en el cual se visualizan siete señales correspondientes a los átomos de carbono magnéticamente no equivalentes en la molécula (Figura 4.4b). En particular se observaron los carbonos asociados al grupo ácido carboxílico en 167.6 ppm y tres carbonos terciarios en 130.7, 128.1 y 127.2 ppm, los cuales muestran correlación con los protones H1, H3 y H2 respectivamente, mediante la relación de integrales en las señales en  $^1\text{H-NMR}$  y los espectros COSY y HMBC.

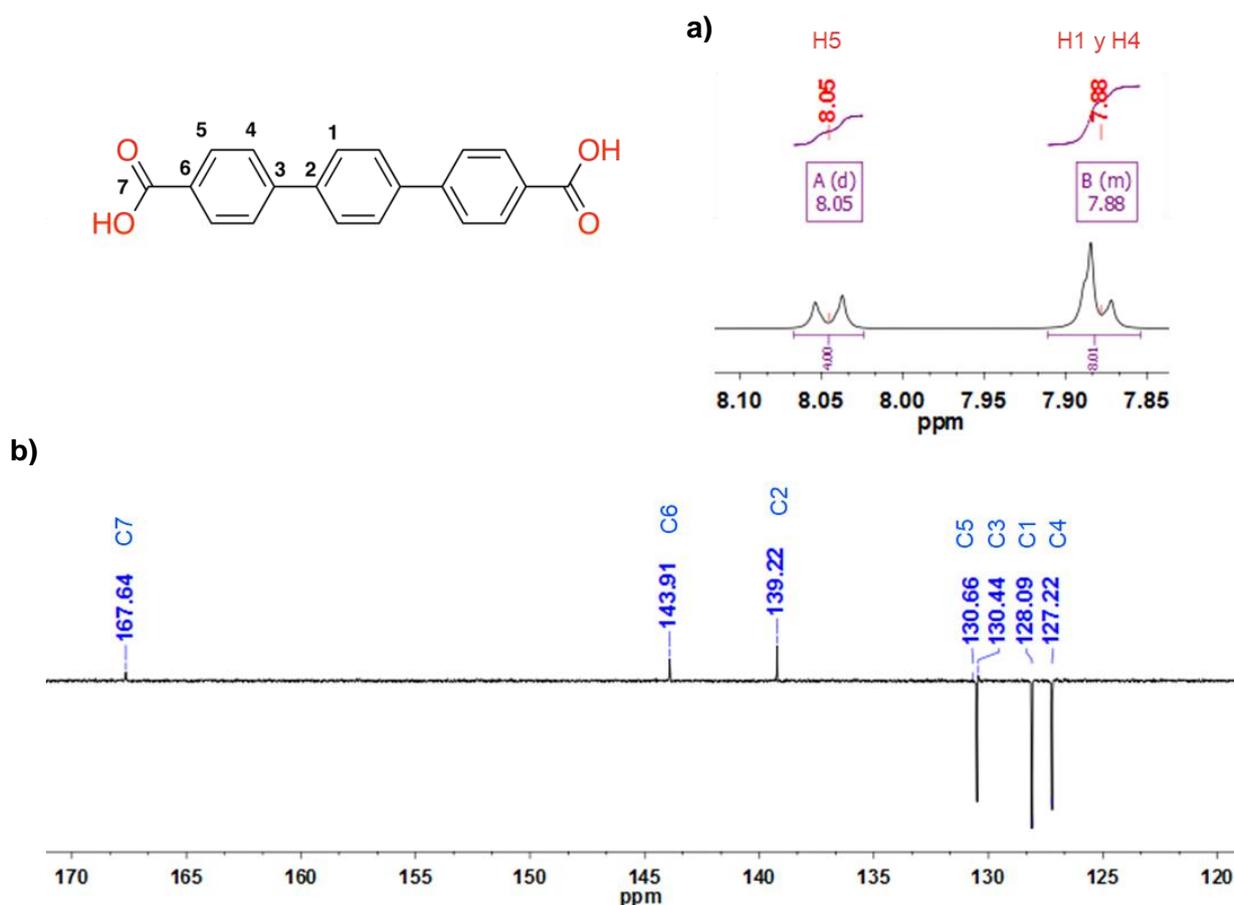


Figura 4.4 Asignación de los átomos de a) hidrógeno en  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) y de b) carbono en  $^{13}\text{C-NMR}$  APT (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) para ligante **L1**

Para el ligante **L1-d<sub>4</sub>** en los experimentos de <sup>1</sup>H-NMR se observan un sistema AA'XX' en 7.88 ppm ( $J = 8.4$  Hz) y 8.05 ppm ( $J = 8.4$  Hz) con una relación de integrales 1:1 que corresponden a los protones H1' y H2' (Figura 4.5a). De igual forma no se observa la señal del grupo ácido carboxílico posiblemente debido al intercambio isotópico por deuterio. Para este ligante se recurrió de nuevo a APT para visualizar los átomos de carbono existentes en molécula dado que los experimentos de <sup>13</sup>C-NMR no permitieron elucidar la estructura molecular por su baja solubilidad en DMSO-d<sub>6</sub>. Mediante este experimento también se pueden visualizar las siete señales de los átomos de carbono magnéticamente no equivalentes en la estructura, incluyendo una señal triplete en 127.2 ppm ( $J = 24.4$  Hz) correspondiente al átomo de carbono del fragmento central que muestra acomplamiento con los átomos de deuterio (Figura 4.5b).

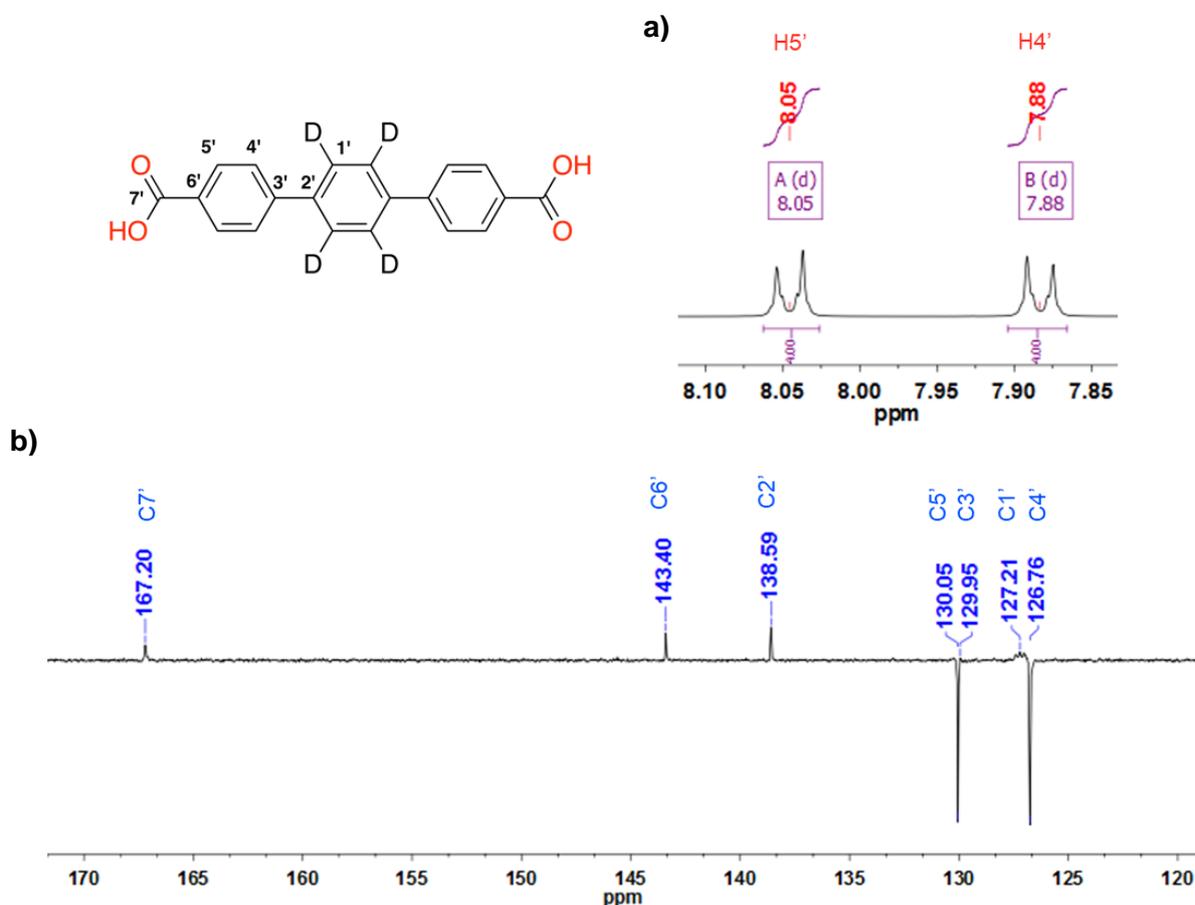
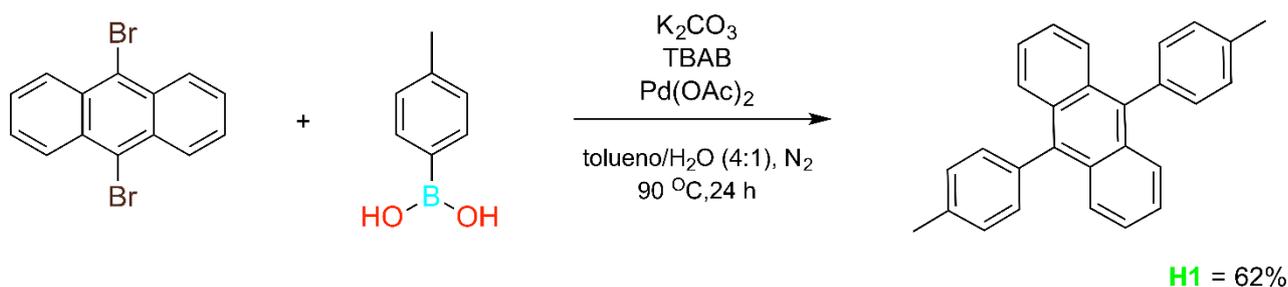


Figura 4.5 Asignación de los átomos de a) hidrógeno en <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) y de b) carbono en <sup>13</sup>C-NMR APT (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) para ligante **L1-d<sub>4</sub>**

#### 4.1.5 Síntesis y caracterización del huésped fluorescente H1

Como se mencionó, los MOFs se han estudiado como plataformas para diseñar materiales que funjan como fotointerruptores, sensores y sondas ya que sus propiedades estructurales y alta variabilidad composicional permiten que se incorporen ligantes o huéspedes que presenten un carácter fotoresponsivo. Además, su alta porosidad permite que moléculas luminiscentes se rearreglen geoméricamente dentro de sus poros al incorporarse como huéspedes.<sup>45</sup> Con tal propósito, se buscó diseñar un compuesto fluorescente que fungiera como huésped, cuyo volumen permitiese cambiar la dinámica rotacional del material por el impedimento estérico generado y a su vez se observasen cambios en sus propiedades fotofísicas al incorporarse en las cavidades del MOF sintetizado.

El 9,10-(4-metilfenil)antraceno (**H1**) se sintetizó mediante un acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura catalizado por Pd como se he reportado previamente.<sup>46</sup> La síntesis procede haciendo reaccionar 9,10-dibromoantraceno, ácido 4-metilfenilborónico,  $K_2CO_3$ ,  $Pd(OAc)_2$  y bromuro de tetra-*n*-butilamonio (TBAB, por sus siglas en inglés) en una mezcla de disolventes tolueno/ $H_2O$  (4:1) con atmósfera inerte de  $N_2$  durante 24 horas a 90 °C (Esquema 4.4). El producto se purificó por columna cromatográfica al vacío utilizando como fase móvil una mezcla de hexano/DCM aplicando un gradiente de polaridad creciente. Posteriormente el producto se recristalizó en hexano para obtener un polvo cristalino de coloración amarilla tenue con un rendimiento de 62%.



Esquema 4.5 Síntesis del huésped fluorescente **H1** mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura

<sup>45</sup> Hermann, D., Ruschewirz, U., et al. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5, 2744–2749.

<sup>46</sup> Kotha, S. & Ghosh, A.K. *Syn. Lett.* **2002**, (3): 0451-0452.

El compuesto **H1** se caracterizó por EMAR a través de DART y se encontró un pico con un valor de 359.17821 en m/z para el ion molecular  $[^{12}\text{C}_{28}^1\text{H}_{23}]^+$ , el cual concuerda con el valor calculado de 359.17998; lo que indica que se obtuvo exitosamente la molécula generada como producto del diacoplamiento entre los precursores. El compuesto también se caracterizó mediante IR-ATR donde se observaron las bandas propias de los anillos de fenileno conjugados en  $3031\text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ , los sobretonos en la región de  $1800\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ , y las flexiones  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  dentro del plano en  $1107\text{ cm}^{-1}$ . Para determinar la estabilidad térmica del compuesto **H1** se midió su temperatura de fusión y se registró un valor de  $280\text{-}282\text{ }^\circ\text{C}$ . Al igual que los ligantes **L1** y **L1-d4**, este producto se caracterizó por  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$ , además de experimentos bidimensionales COSY, HSQC, HMBC y NOESY. Asimismo, los experimentos bidimensionales en disolución permitieron establecer correlaciones homonucleares o heteronucleares para asignar cada átomo de hidrógeno y carbono a su señal correspondiente en los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$ ; información resumida en la Figura 4.6 y Tabla 4.2.

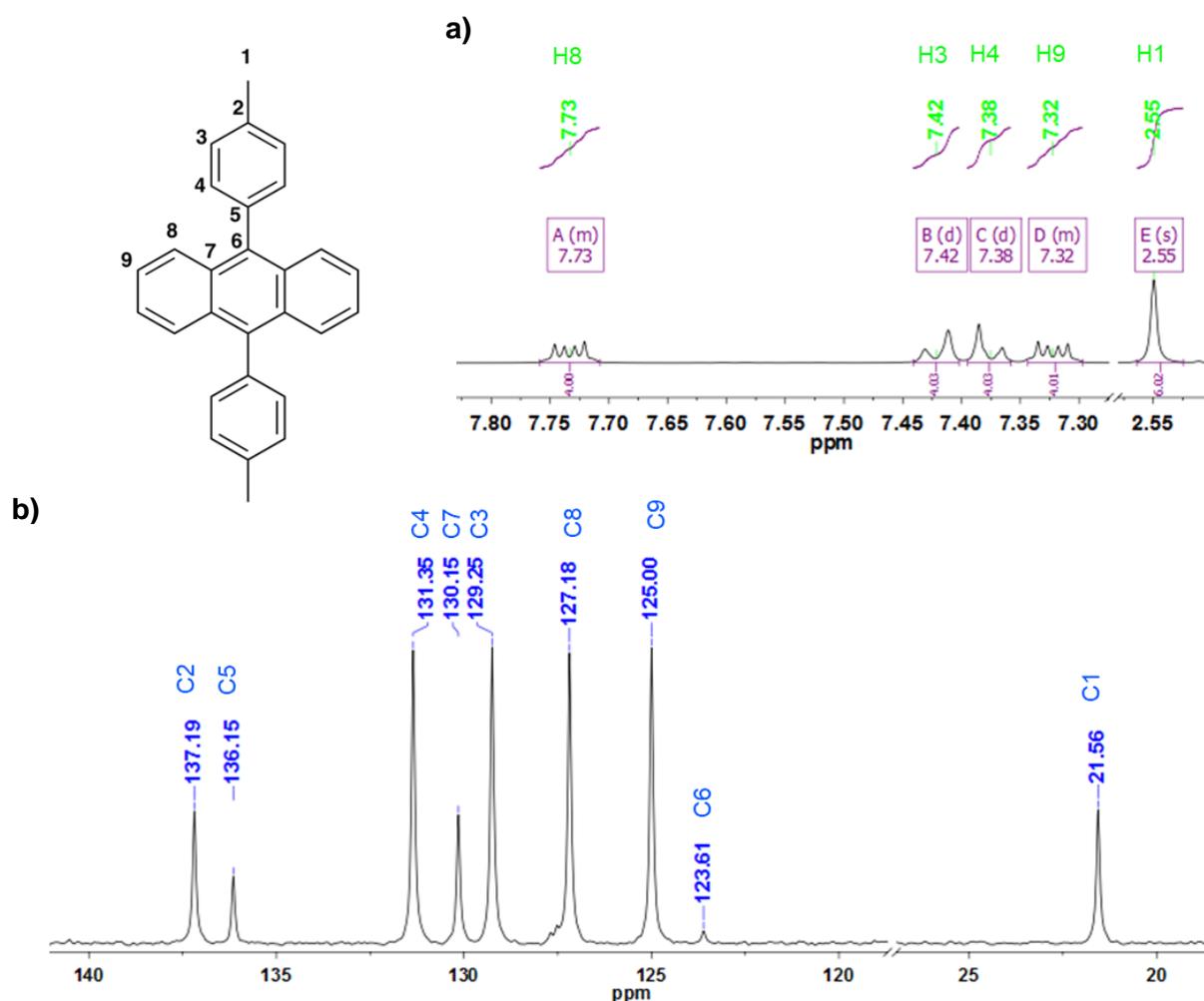


Figura 4.6 Asignación de los átomos de a) hidrógeno en  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) y de b) carbono en  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para huésped **H1**

En los experimentos de  $^1\text{H-NMR}$  se observan dos señales doblete de un sistema AA'XX' con un desplazamiento químico de 7.38 ppm ( $J = 7.9$  Hz) y 7.42 ppm ( $J = 7.9$  Hz); los cuales fueron asignados a los hidrógenos H3 y H4 respectivamente (Figura 4.6a). De igual forma se observan dos sistemas AA'A''A''' en 7.30-7.34 y 7.71-7.75 ppm, los cuales se asignaron a los hidrógenos H8 y H9 del fragmento central de la molécula. Dado que estos átomos pertenecen a un sistema electrónico conjugado aromático, existe una desprotección por la anisotropía diamagnética y se generan las variaciones observadas en la multiplicidad.<sup>47</sup> También se observa una señal singulete en 2.55 ppm asociada los grupos metilo de la molécula. En  $^{13}\text{C-NMR}$  se observaron nueve señales correspondientes a los átomos de carbono magnéticamente no equivalentes en la molécula y dado que la solubilidad de la muestra es buena en  $\text{CDCl}_3$ , no se requirió emplear la técnica APT para realizar la asignación de cada átomo. En el espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  se puede apreciar la señal de los grupos metilo en 21.56 ppm y ocho señales de átomos de carbono en la región aromática (150-100 ppm), lo que coincide con la estructura molecular del compuesto (Figura 4.6b).

Tabla 4.2 Resumen de datos para la asignación de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mediante NMR en dos dimensiones para el compuesto H1

Carbono	$\delta$ (ppm)	Tipo de $^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$ (ppm) [ $J$ en Hz]	HMBC (ppm) [# de enlaces]
1	21.56	$\text{CH}_3$	H-1, s (2.55)	H-3 (7.42) [3]
2	137.19	C		H-1 (2.55) [2] H-3 (7.42) [2] H-4 (7.38) [3]
3	129.25	CH	H-3, d (7.42) [7.9]	H-1 (2.55) [3] H-4 (7.38) [2]
4	131.35	CH	H-4, d (7.38) [7.9]	H-3 (7.42) [2]
5	136.15	C		H-3 (7.42) [3] H-4 (7.38) [2] H-8 (7.73) [4]
6	123.61	C		H-8 (7.73) [3]
7	130.15	C		H-8 (7.73) [2] H-9 (7.32) [3]
8	127.18	CH	H-8, m (7.73)	H-9 (7.32) [2]
9	125.00	CH	H-9, m (7.32)	H-8 (7.73) [2]

<sup>47</sup> Pauling, L. *J. Chem. Phys.* **1936**, 4(10), 673–677.

El compuesto **H1** se caracterizó mediante espectroscopía UV-vis y fluorescencia para estudiar sus propiedades de absorción y emisión respectivamente. Para analizar las propiedades fotofísicas del compuesto en diferentes ambientes de solvatación se utilizaron trece disolventes con diferentes constantes dieléctricas y establecer su comportamiento frente a una polaridad variable. En todos los espectros de absorción se identificaron cinco bandas características de absorción en 261, 339, 355, 371 y 393 nm, siendo la primera banda el máximo de absorción de mayor intensidad (Figura 4.7). Previamente se ha reportado que las cuatro bandas encontradas en el intervalo de 330-390 nm ( $\epsilon_{\max} \sim 10^4$ ) corresponden al fragmento central de antraceno de la molécula, y éstas representan transiciones  $S_0 \rightarrow S_1$  que alcanzan diferentes niveles de energía vibracional del estado excitado ( $\nu = 0, 1, 2, 3$ ).<sup>48</sup> Por último, la banda de absorción de mayor intensidad hallada en  $\lambda_{\max} = 261$  nm corresponde a la transición electrónica HOMO-LUMO del sistema  $\pi$  conjugado, es decir, la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  hacia el nivel vibracional más energético ( $\nu > 3$ ).<sup>49</sup> Se observa claramente que el comportamiento absorbivo del huésped **H1** no cambia en función de la polaridad del medio, lo cual resulta útil para su empleo como sonda fluorescente.

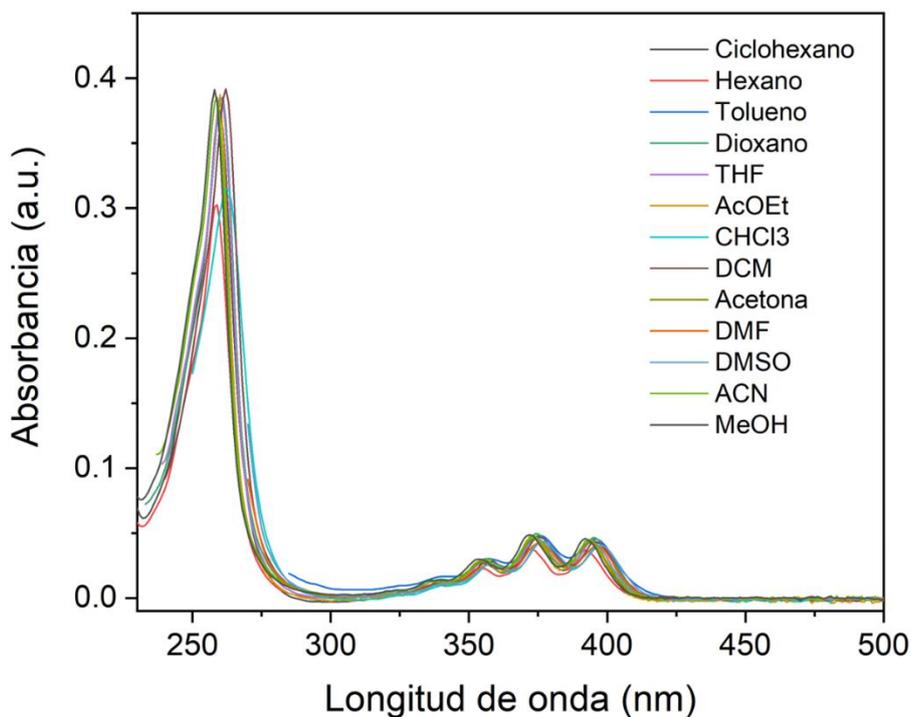


Figura 4.7 Espectro de absorción de **H1** en función de la polaridad

<sup>48</sup> Omary, M. A., & Patterson, H. H. (2017). Luminescence, Theory. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 636–653.

<sup>49</sup> Liu, X., Zhu, T., et al. *Crystals*, 2017, 9(10), 512.

Los espectros de emisión se recopilaron empleando una longitud de onda de excitación de 355 nm. En todos los casos se observan dos bandas de emisión en 415 y 435 nm, las cuales son las de mayor intensidad y corresponden a la relajación  $S_1 \rightarrow S_0$  desde niveles energéticos vibracionales  $v \leq 3$  debido a la relajación vibracional en el estado excitado  $S_1$ . Con estos valores se determinó un desplazamiento de Stokes igual a 149 y 174 nm con respecto a la banda de absorción en 355 nm. Existe una segunda región de bandas observada en aproximadamente 570 nm, la cual corresponde a la relajación del fragmento central de antraceno de la molécula; sin embargo, la intensidad de dicha región es mínima en comparación con las bandas descritas anteriormente. En estos experimentos no se observa que la intensidad de la emisión varíe notablemente al modificar la polaridad del disolvente y las diferencias observadas pueden atribuirse a la solubilidad del compuesto en cada disolvente. Considerando que el analito no posee heteroátomos o grupos polares, únicamente se esperaría que interactuase mediante fuerzas de dispersión con las moléculas del disolvente por lo que no presenta solvatocromismo.<sup>50</sup> También es apreciable que no existe una tendencia entre la variación en la intensidad de la emisión y el incremento en la polaridad del medio; por lo que no se podría relacionar ambas variables de forma directa.

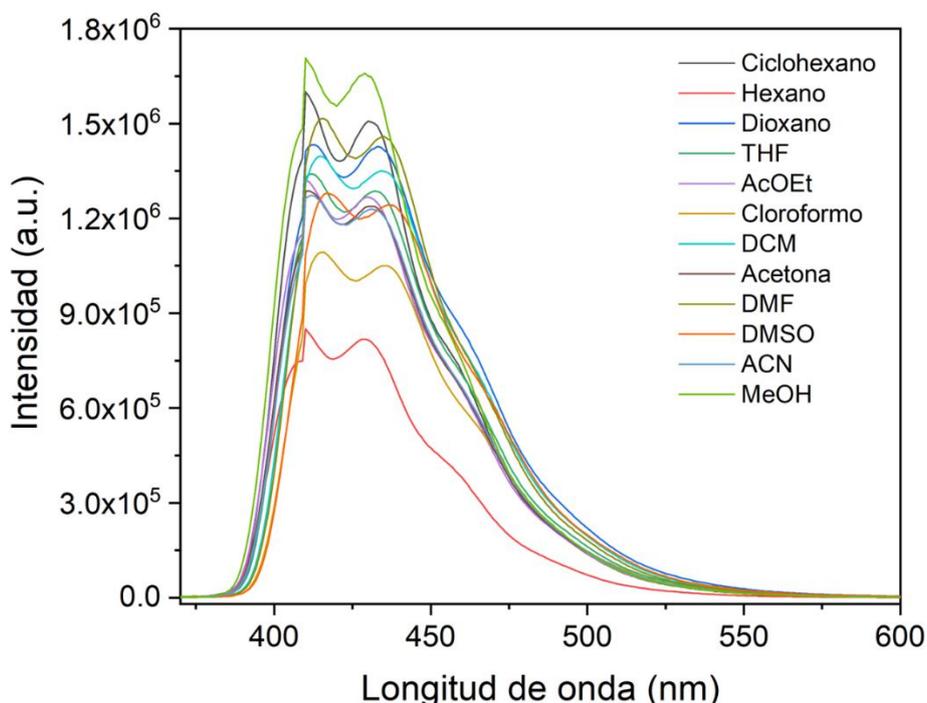


Figura 4.8 Espectro de emisión de H1 ( $\lambda_{ex} = 355$  nm) en diferentes medios polares

<sup>50</sup> Suppan, P. J. *Photochem. & Photobio.* **1990**, 50, 3, 293-330.

Existen reportes donde se ha planteado que la conversión interna desde estados singulete excitados del 9,10-difenilantraceno es promovida por la presencia de O<sub>2</sub> en el medio debido a la formación de conformeros impedidos estéricamente;<sup>51</sup> esto podría ser un factor que contribuya a la disminución de la fluorescencia en algunos de los disolventes donde se realizó el estudio. Los espectros de absorción y emisión del compuesto sirven como evidencia para demostrar que el comportamiento fluorescente del huésped **H1** no cambia en función de las propiedades del medio. De tal forma, los cambios observables en las propiedades fotofísicas del huésped **H1** al incorporarse en los poros del MOF sintetizado podrán atribuirse a la interacción huésped-MOF.

El compuesto **H1** fue cristalizado mediante evaporación lenta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, con lo cual se obtuvieron monocristales de dimensiones milimétricas con hábito regular prismático. Bajo luz blanca los cristales presentaron un tono ligeramente amarillo y opaco (Figura 4.9a), mientras que bajo luz UV presentaron fluorescencia (Figura 4.9b).

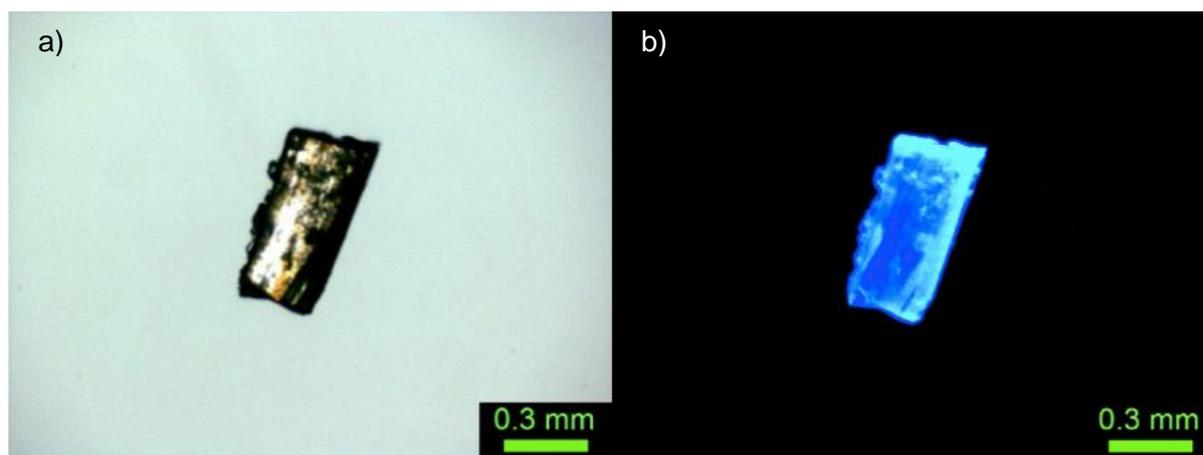


Figura 4.9 Monocristal de huésped **H1** en DCM irradiado con a) luz visible y b) luz ultravioleta

La estructura cristalina del huésped **H1** fue resuelta mediante difracción de rayos X de monocristal y se determinó que pertenece al sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial *C2/c*. La unidad asimétrica contiene 0.5 moléculas ( $Z' = 0.5$ ) y por celda unitaria existen cuatro moléculas ( $Z = 4$ ) (Figura 4.10).

<sup>51</sup> Darmanyán, A.P. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 396.

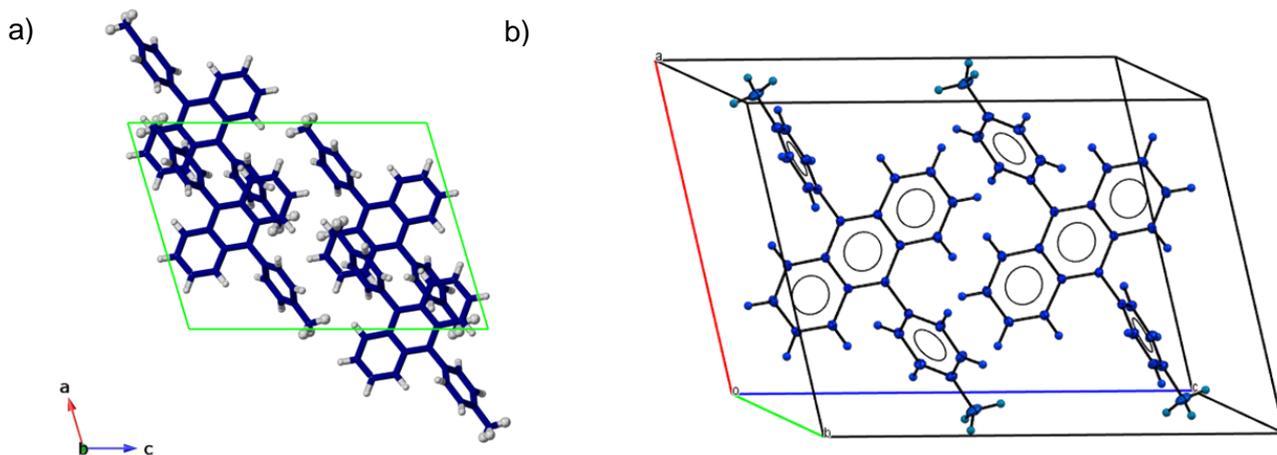


Figura 4.10 Celda unitaria del huésped fluorescente **H1** a través a) del eje cristalográfico *b* y b) visualización tridimensional

Posteriormente se realizó una comparación del patrón de difracción de rayos X de polvos recolectado con el calculado a partir de su estructura para corroborar que los polvos obtenidos por molienda conservan la misma estructura (Figura 4.11). Existe concordancia entre las reflexiones observadas por lo que fue posible descartar la presencia de polimorfos estructurales.

**Fórmula:**  $C_{22}H_{28}$   
**Grupo espacial:**  $C2/c$

**Parámetros de red**

$a = 12.6134(2) \text{ \AA}$   
 $b = 9.2648(2) \text{ \AA}$   
 $c = 17.3863(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$   
 $\beta = 106.4460(10)^\circ$   
 $\gamma = 90^\circ$

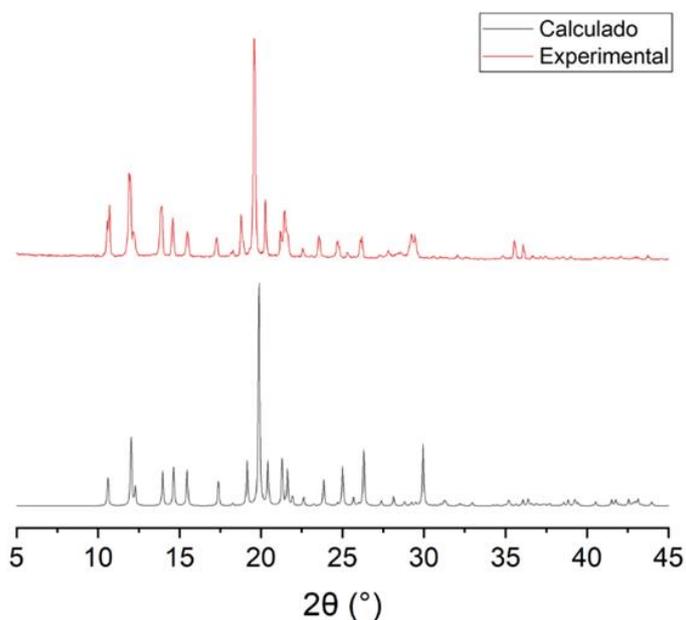


Figura 4.11 Parámetros de red y estructura cristalina del huésped fluorescente **H1** cristalizado en  $CH_2Cl_2$

Los estudios mediante difracción de rayos X de monocristal permitieron visualizar que la propagación de la unidad asimétrica en la red cristalina se lleva a cabo mediante distintas interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  (Figura 4.12) con distancias y ángulos donador-aceptor mostradas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Distancias de enlace y ángulos de las interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  del huésped **H1**

Enlace	D-H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	$\angle$ D - - H - - A (°)
C(13)-H(13) $\cdots$ C(6)	0.95	2.81	142.4
C(6)-H(6) $\cdots$ C(5)	0.95	2.85	150.8
C(3)-H(3) $\cdots$ C(12)	0.95	2.88	160.9

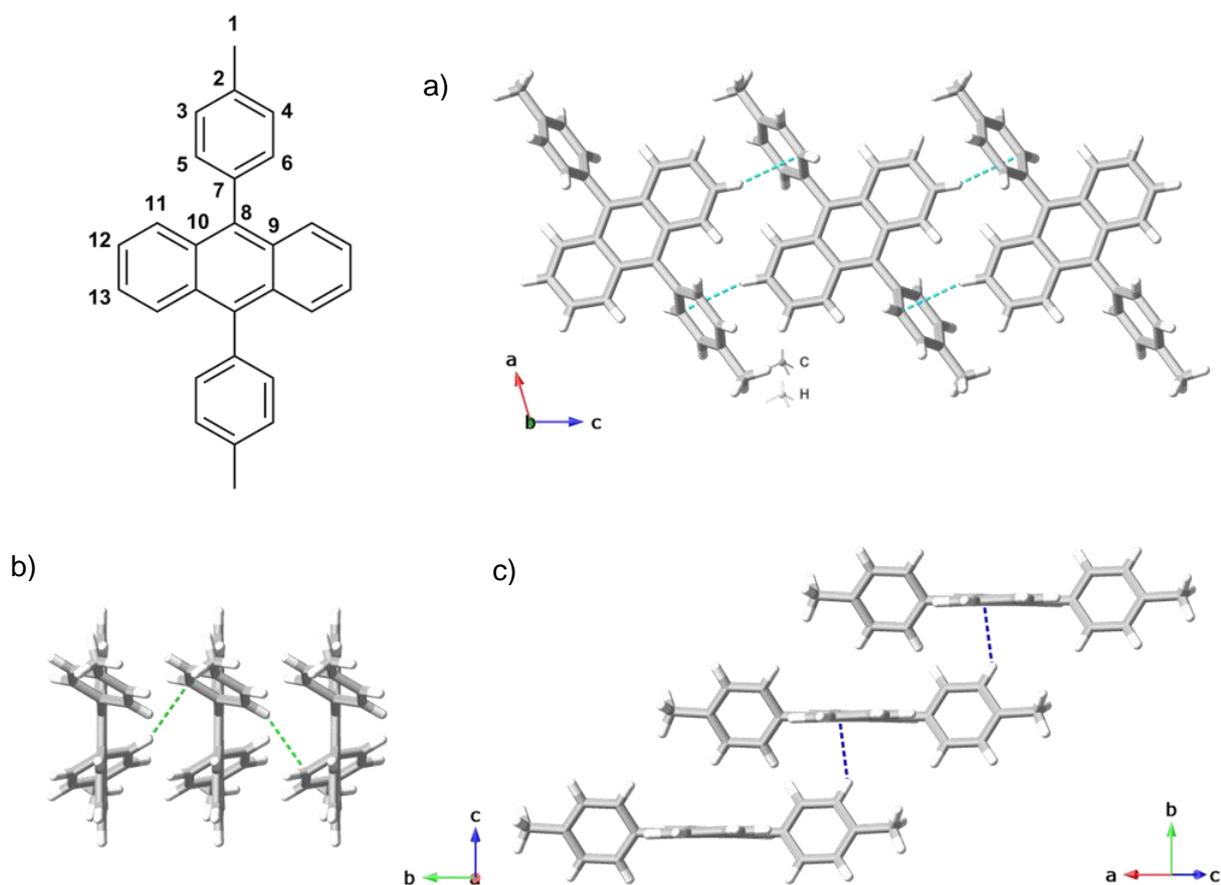


Figura 4.12 Interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  a través a) del eje cristalográfico *b*, b) del eje cristalográfico *a* y c) del plano (101) en el huésped **H1**

## 4.2 Síntesis solvotérmica y caracterización de estructuras metal orgánicas

En este apartado se discutirá la caracterización en el estado sólido de los precursores **6** y **6-d<sub>4</sub>**, así como de los ligantes **L1** y **L1-d<sub>4</sub>**. Posteriormente se discutirá el papel que desarrollan estos ligantes en la síntesis solvotérmica de las estructuras metal orgánicas **UiO-68** y **UiO-68-d<sub>4</sub>**, al igual que la caracterización de estos materiales porosos.

### 4.2.1 Caracterización de los precursores **6** y **6-d<sub>4</sub>** en el estado sólido

Los precursores **6** y **6-d<sub>4</sub>** se purificaron mediante recristalización en DMF para obtener un sólido cristalino traslúcido en ambos casos. Estos compuestos se estudiaron por PXRD y se confirmó que ambos poseen la misma estructura cristalina mediante la comparación de los planos observados en ambos difractogramas (Figura 4.13), lo cual indica que los átomos de protio (<sup>1</sup>H) y deuterio (<sup>2</sup>H) no son diferenciables mediante difracción de rayos X ya que poseen una densidad electrónica análoga y fungen como el mismo dispersor.

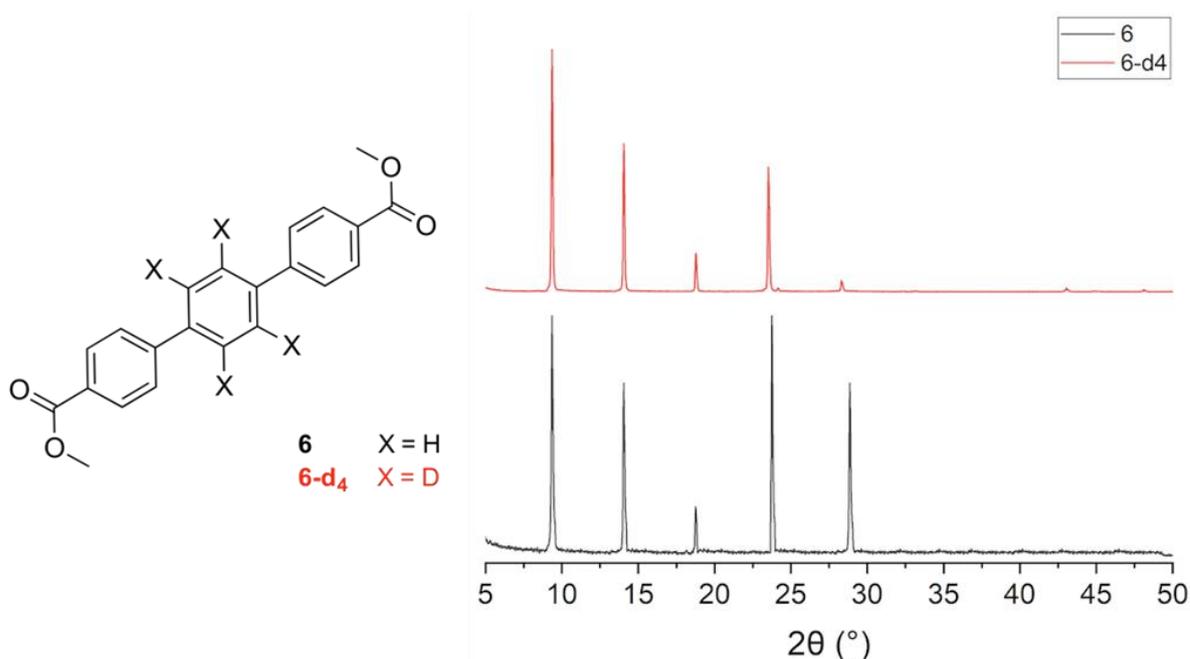


Figura 4.13 Patrón de difracción de rayos X de precursores **6** y **6-d<sub>4</sub>**

Los ligantes **L1** y **L1-d<sub>4</sub>** se caracterizaron por ssNMR empleando la técnica de giro de ángulo mágico por polarización cruzada (CPMAS, por sus siglas en inglés) para obtener los espectros de <sup>13</sup>C-NMR.<sup>52</sup>

<sup>52</sup> Leskes, M. (2019) Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Solid State. *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, 403-413

#### 4.2.2 Caracterización de ligantes L1 y L1-d<sub>4</sub> en el estado sólido

El espectro de <sup>13</sup>C-CPMAS del ligante **L1** se realizó a 19 °C con una frecuencia de giro aproximadamente igual a 7560 Hz y un campo magnético externo igual a 75 MHz. En éste se lograron resolver las señales de todos siete átomos carbonos constituyentes de la molécula (Figura 4.14), a diferencia de los estudios de <sup>13</sup>C-NMR en disolución donde no se lograban diferenciar los carbonos cuaternarios presentes en la estructura.

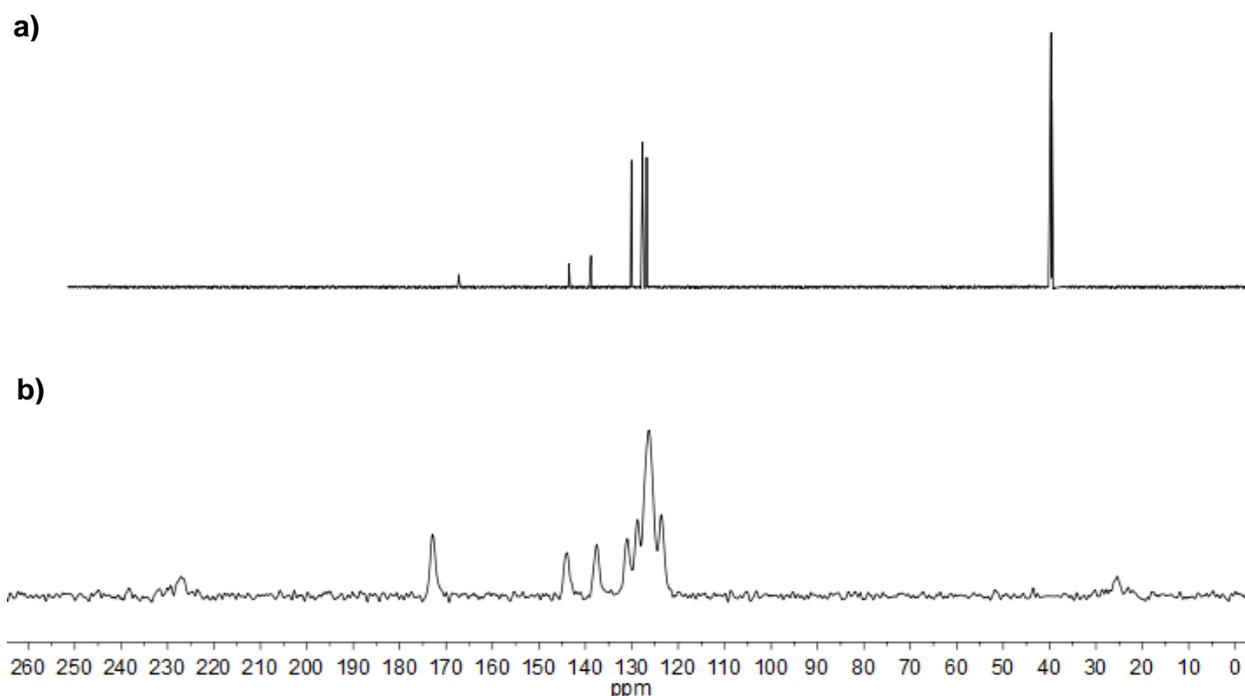
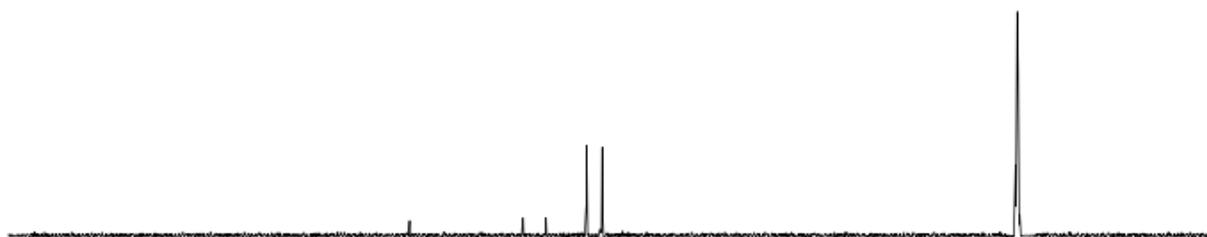


Figura 4.14 Espectros de a) <sup>13</sup>C-NMR en disolución y b) <sup>13</sup>C-CPMAS en estado sólido de ligante **L1**

El espectro de <sup>13</sup>C-CPMAS del ligante **L1-d<sub>4</sub>** se obtuvo con las mismas condiciones de temperatura y aplicando el mismo campo magnético externo, con una frecuencia de giro aproximadamente igual a 7500 Hz. De igual forma, se lograron resolver las señales de todos los carbonos constituyentes de la molécula en contraste con el espectro de <sup>13</sup>C-NMR en disolución (Figura 4.15). En algunos casos en el estado sólido, la unidad asimétrica puede generar una orientación atómica que provoque anisotropía en el arreglo cristalino, lo que explicaría el ensanchamiento de la señal del carbono terciario en 125.70 ppm señalado.<sup>53</sup> Esta explicación sería coherente con los resultados espectroscópicos obtenidos al caracterizar ambos ligantes en disolución.

<sup>53</sup> Nardelli, F., Borsacchi, J. et al. *Scienze Fische e Naturali*. **2020**. 31, 999-1010.

a)



b)

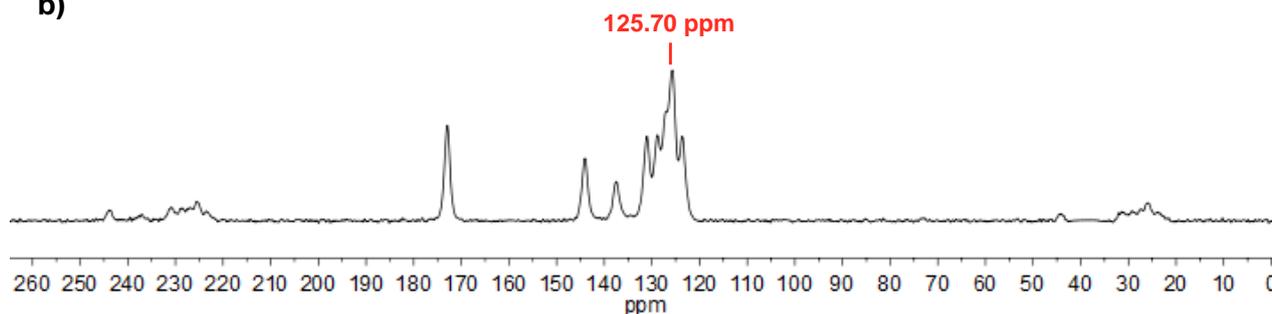


Figura 4.15 Espectros de a)  $^{13}\text{C}$ -NMR en disolución y b)  $^{13}\text{C}$ -CPMAS en estado sólido de ligante **L1-d<sub>4</sub>**

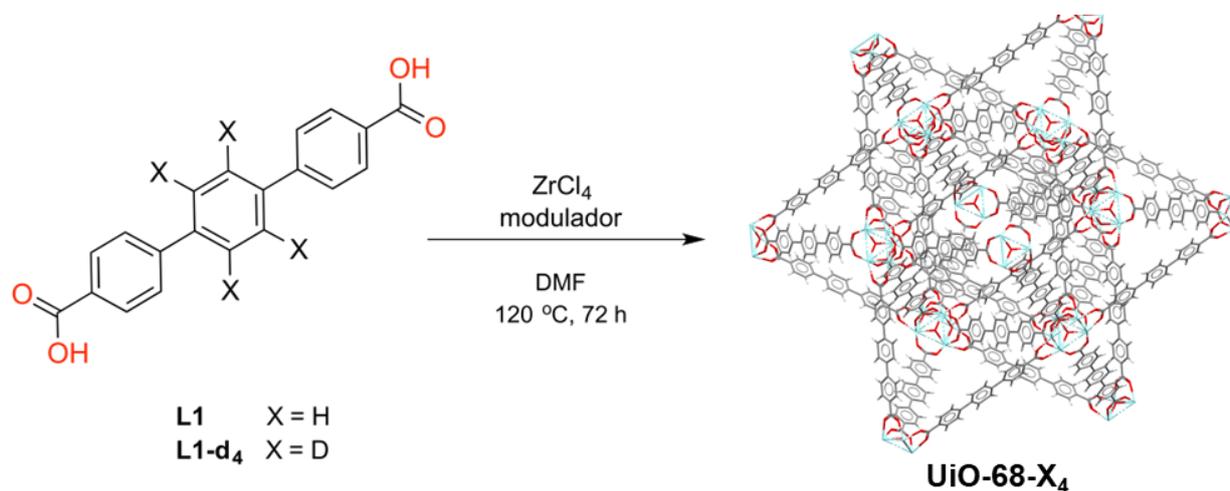
El propósito de realizar los estudios de  $^{13}\text{C}$ -CPMAS de ambos ligantes en el estado sólido era tener la capacidad de corroborar que la estructura química de éstos se mantiene intacta y no sufre cambios químicos o descomposiciones térmicas al integrarse como fragmento orgánico en las estructuras metal orgánicas.

#### 4.2.3 Síntesis solvotérmica de las estructuras metal orgánicas

Para sintetizar las estructuras metal orgánicas objetivo, se realizaron pruebas donde el ligante **L1** se sometió a síntesis solvotérmica (Esquema 4.6), haciéndolo reaccionar con  $\text{ZrCl}_4$  en DMF a 120 °C durante 72 horas empleando diferentes moduladores para determinar las condiciones que permitieran obtener cristales de **UiO-68** con la mejor forma y hábito, así como el mayor grado de cristalinidad. Para realizar las pruebas de síntesis solvotérmica, se pesaron 10 mg de cada ligante y 6.60 mg de  $\text{ZrCl}_4$  (0.9 eq), los cuales se llevaron a un vial con 2 mL de DMF el cual se sonicó durante 10 minutos para lograr solubilizar dichos reactivos. Posteriormente se agregó el modulador en diferentes cantidades estequiométricas de acuerdo con lo reportado en la literatura,<sup>54,55</sup> y la mezcla se volvió a sonicar durante 10 minutos.

<sup>54</sup> Lin, W., Ji, P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 20, 7004–7011.

<sup>55</sup> Li, J., Liu, X. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 28, 10547-10552.



Esquema 4.6 Síntesis solvotérmica de estructuras metal orgánicas reportadas **UiO-68** y su análogo deuterado **UiO-68-d<sub>4</sub>**. (Estructuras tridimensionales obtenidas del software Mercury)

Los viales se sellaron y mantuvieron en la estufa a una temperatura de 120 °C durante 72 horas. Al finalizar el tiempo indicado, los viales se removieron de la estufa hasta que alcanzaron temperatura ambiente. Los MOFs obtenidos se lavaron con 15 mL de DMF diariamente durante tres días consecutivos, seguidos de lavados con CHCl<sub>3</sub> por el mismo periodo de tiempo. Finalmente se filtraron al vacío para obtener un polvo cristalino de color blanco. Los MOFs obtenidos se visualizaron en el microscopio para encontrar los cristales con mejor forma y hábito, y así escoger las condiciones óptimas para sintetizar estos materiales (Figura 4.16).

Especie	Relación molar
Ligante	1.0 eq.
ZrCl <sub>4</sub>	0.9 eq.
Moduladores y equivalentes	
L-prolina	5.0 eq.
Ácido acético (AcOH)	100.0 eq.
Ácido benzoico (BZA)	26.0 eq.
Ácido trifluoroacético (TFA)	39.5 eq.

Figura 4.16 Relaciones molares (en equivalentes) de reactivos en pruebas de síntesis solvotérmica e imágenes de microscopio de productos obtenidos

Mediante el microscopio se observó que al utilizar ácido benzoico (BZA) como modulador no se obtuvieron cristales del MOF, por lo que estas condiciones se descartaron sin la necesidad de realizar estudios de difracción de rayos X. En el caso del ácido acético (AcOH) se encontraron trazas de lo que aparentaba ser el ligante cristalizado y pocos cristales de MOF con dimensiones nanométricas, por lo que estas condiciones también se descartaron para escalar la síntesis. A diferencia estas pruebas, al emplear L-prolina y ácido trifluoroacético (TFA) como moduladores se obtuvieron cristales de MOF de mayor tamaño con formas octaédricas regulares. Sin embargo, con L-prolina se observó una mayor cantidad de ligante que no reaccionó para formar el MOF, y por consiguiente se obtuvo un menor rendimiento de la síntesis y se descartaron estas condiciones. Por lo tanto, se escogió TFA como el mejor modulador para sintetizar el **UiO-68** y posteriormente extrapolar estas condiciones para obtener su análogo deuterado **UiO-68-d<sub>4</sub>**. Pevio a escalar la síntesis del MOF, se realizó una segunda serie de pruebas variando la cantidad de equivalentes de TFA para encontrar la relación estequiométrica que permitiera obtener cristales que contuviesen el menor número de defectos (mayor cristalinidad) en la red tridimensional. Usando como referencia la cantidad de modulador reportada en la literatura para sintetizar el MOF objetivo,<sup>56</sup> se planteó una serie de ensayos aumentando o disminuyendo dicha cantidad.

#### Cantidades estequiométricas de modulador empleadas

Prueba	Volumen TFA [mL]	Número de equivalentes
1	0.024	9.88
2	0.048	19.75
3	0.096	39.50
4	0.192	79.00
5	0.384	158.00
6	0.768	316.00

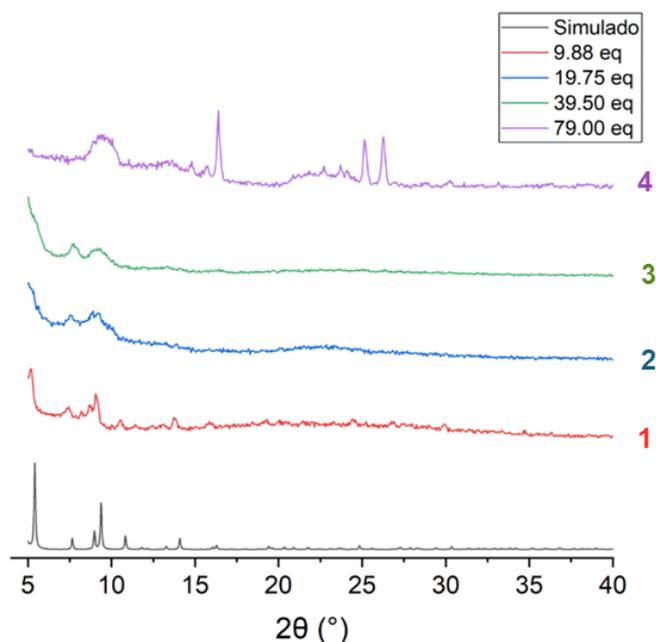


Figura 4.17 Difractogramas de pruebas realizadas al variar la cantidad de TFA en la síntesis del **UiO-68**

<sup>56</sup> Manna, K., Lin, W. et al *Nat. Comm.* **2016.** 7, 12610.

De la misma forma, las pruebas se realizaron empleando 10 mg de ligante, 6.60 mg de  $ZrCl_4$  (0.9 eq) y 2 mL de DMF siguiendo el procedimiento experimental descrito. Al finalizar el tiempo de reacción, se lavaron y trataron los productos para obtener polvos blancos cristalinos. Al visualizar los MOFs obtenidos en el microscopio se observaron cristales octaédricos con formas regulares en todos los casos. Los MOFs se analizaron mediante PXRD a excepción de los productos correspondientes a las pruebas realizadas con 158 y 316 equivalentes de TFA, ya que su rendimiento fue extremadamente bajo por lo que no fue posible recolectar muestra para el análisis. Al comparar los resultados obtenidos con el patrón de difracción simulado para el **UiO-68**, se observó que conforme aumenta el número de equivalentes de TFA se ensanchan los picos correspondientes a los planos cristalográficos del sistema, es decir, aumenta la amorficidad (Figura 4.17). Además, se corroboró que el rendimiento decae conforme se utilizan mayores volúmenes de TFA. Por esto se decidió escoger las primeras condiciones que involucraban usar el menor número de equivalentes de modulador (9.88 eq) para continuar con el escalamiento la síntesis.

Se ha reportado que en la síntesis del **UiO-68**, la cristalinidad y porosidad del material aumenta al emplear TFA como modulador ya que es un ácido fuerte ( $pK_a \approx 0$ ) por lo que su grado de desprotonación es mayor y establece una competencia de coordinación con el ligante, de tal forma que disminuye la cinética de cristalización y aumenta el tamaño de partícula.<sup>57</sup> Sin embargo, al aumentar la concentración de modulador se observa un mayor número de defectos en la estructura dado que únicamente se coordinan las moléculas de TFA al metal por la baja solubilidad del ligante. Los resultados obtenidos indican que la cristalinidad del **UiO-68** sintetizado es mayor al emplear moduladores de mayor acidez con menores cantidades. Una vez que las condiciones experimentales fueron optimizadas para obtener los MOFs objetivo, la síntesis fue escalada empleando 100 mg de cada ligante, y las cantidades de  $ZrCl_4$ , modulador y disolvente adecuadas. Finalmente, se obtuvieron el **UiO-68** y su análogo deuterado **UiO-68-d<sub>4</sub>** los cuales lucían como un polvo blanco cristalino y se calcularon rendimientos del 72% y 68% respectivamente. Al remover el remanente de ligante y secar el producto en ambos casos, los MOFs resultantes se estudiaron en el microscopio para observar cristales traslúcidos con un tamaño de partícula promedio de 5  $\mu m$  y formas octaédricas con hábitos regulares (Figura 4.18); en algunos casos se hallaron cristales con dimensiones de hasta 20  $\mu m$ .

---

<sup>57</sup> Bennett, T.D., Van de Voorde, B. et al *J. Mater. Chem. A*. **2015**, 3, 1737-1742.

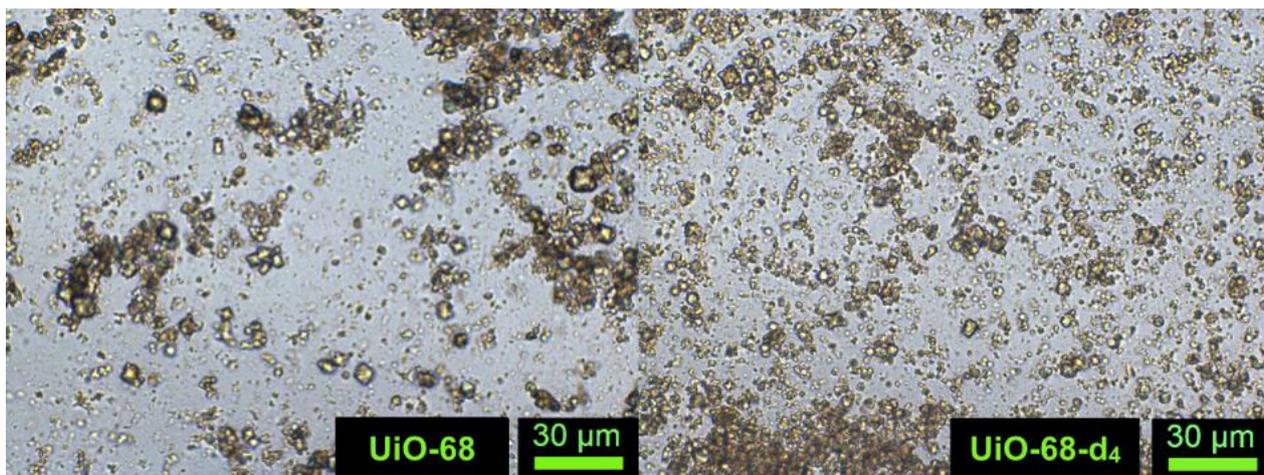


Figura 4.18 Imágenes de microscopio de cristales de **UiO-68** y **UiO-68-d<sub>4</sub>**

Los MOFs obtenidos **UiO-68** y **UiO-68-d<sub>4</sub>** se caracterizaron mediante IR-ATR (Figura 4.19 y Figura 4.20) donde se observa una banda ancha de muy baja intensidad en  $3030\text{ cm}^{-1}$  y  $3045\text{ cm}^{-1}$  respectivamente la cual corresponde a las vibraciones del enlace  $\text{O}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  presente en la estructura del SBU metálico con fórmula mínima  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ . A diferencia de los ligantes donde se observa una banda correspondiente al grupo carbonilo en  $1670\text{ cm}^{-1}$ , en ambos casos se observa una banda de alta intensidad en  $1409\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento de los enlaces C-O del grupo carboxilato que se desprotona para coordinarse a los átomos de Zr y formar la estructura metal orgánica.

Generalmente las bandas correspondientes a los estiramientos de enlaces  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}_{\text{sp}^3}$  se encuentran en el intervalo de  $1000$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , por lo que la banda descrita corresponde a un enlace de mayor orden que un enlace  $\sigma$ . Por el contrario, los estiramientos de grupos carbonilo se encuentran en el intervalo de  $1600$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  por lo que dicha banda corresponde a un enlace menor orden que un enlace  $\pi$ ; esto puede explicarse debido a la retrodonación que sucede del ligante hacia el metal para ocupar orbitales moleculares  $\pi^*$ . También se observan bandas en  $\sim 640\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la formación de los enlaces Zr-O que se forman por la coordinación del ligante con el SBU, así como los presentes en la estructura interna del mismo SBU. Las demás bandas de flexiones C-H dentro y fuera del plano en  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, estiramientos  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$  del anillo aromático y sobretonos se mantienen intactas por lo que se conserva la integridad estructural de los ligantes.

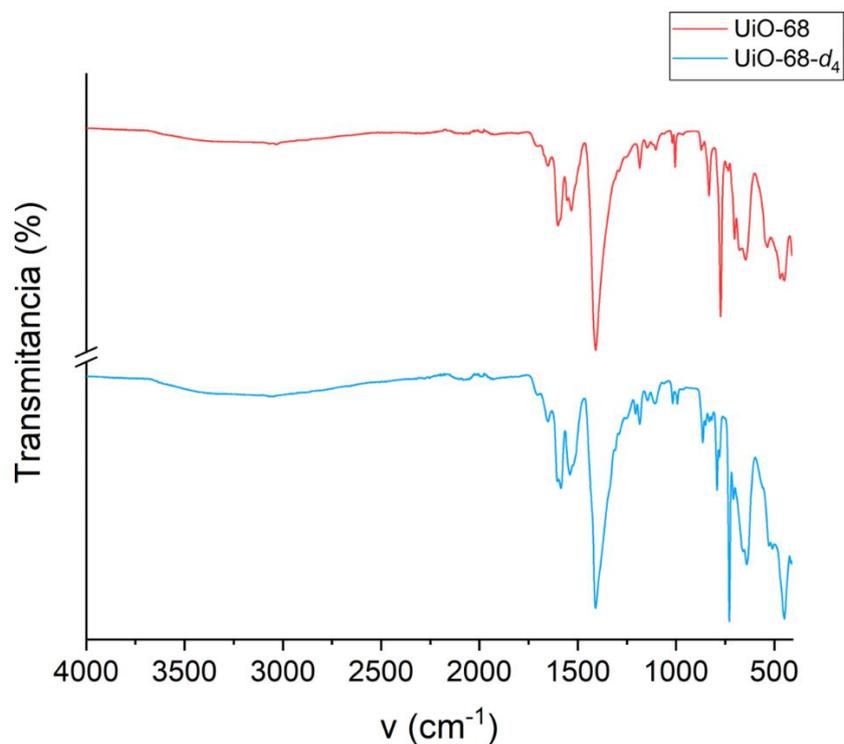


Figura 4.19 Espectro de IR-ATR de **UiO-68** y **UiO-68-d<sub>4</sub>**

Finalmente, el **UiO-68** y su análogo deuterado **UiO-68-d<sub>4</sub>** fueron caracterizados por PXRD para evaluar su cristalinidad (Figura 4.21). En ambos casos, las reflexiones observadas coinciden con el patrón de difracción calculado; sin embargo. Con estos resultados se concluyó la caracterización de las estructuras metal orgánicas sintetizadas.

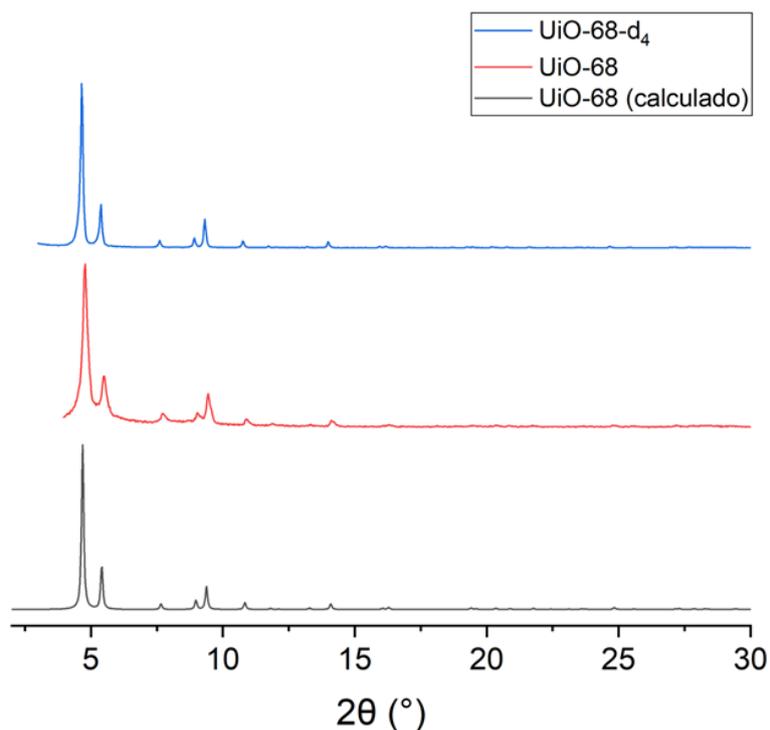


Figura 4.20 Difractogramas (calculado y experimental) de **UiO-68** y **UiO-68-d<sub>4</sub>**

### 4.3 Incorporación del huésped fluorescente en el UiO-68 y su caracterización

En este apartado final se discutirán los resultados obtenidos al realizar la introducción del huésped fluorescente **H1** a los poros del **UiO-68** con el propósito de estudiar los mecanismos que permitirían evaluar los cambios en la dinámica rotacional al extrapolar tal procedimiento a su análogo deuterado **UiO-68-d<sub>4</sub>**. También se discutirán los cambios observados en las propiedades fotofísicas tanto del huésped **H1** al ser confinado en los poros del material, así como del mismo MOF para establecer una relación entre los resultados obtenidos.

#### 4.3.1 Estudios de agregación del huésped fluorescente H1

Para obtener una primera aproximación de los posibles cambios en las propiedades fotofísicas que presentaría el huésped fluorescente **H1** al difundirse en los poros del material, se realizaron estudios de agregación empleando mezclas de THF/H<sub>2</sub>O. El confinamiento del huésped en los poros del MOF podría representar una vía para la generación de unidades monoméricas a diferencia de los excímeros que se forman en disolución.<sup>58</sup> Si este fuese el caso, mediante los estudios de agregación se esperaría observar una banda correspondiente a la formación de monómeros dentro de las cavidades del material.

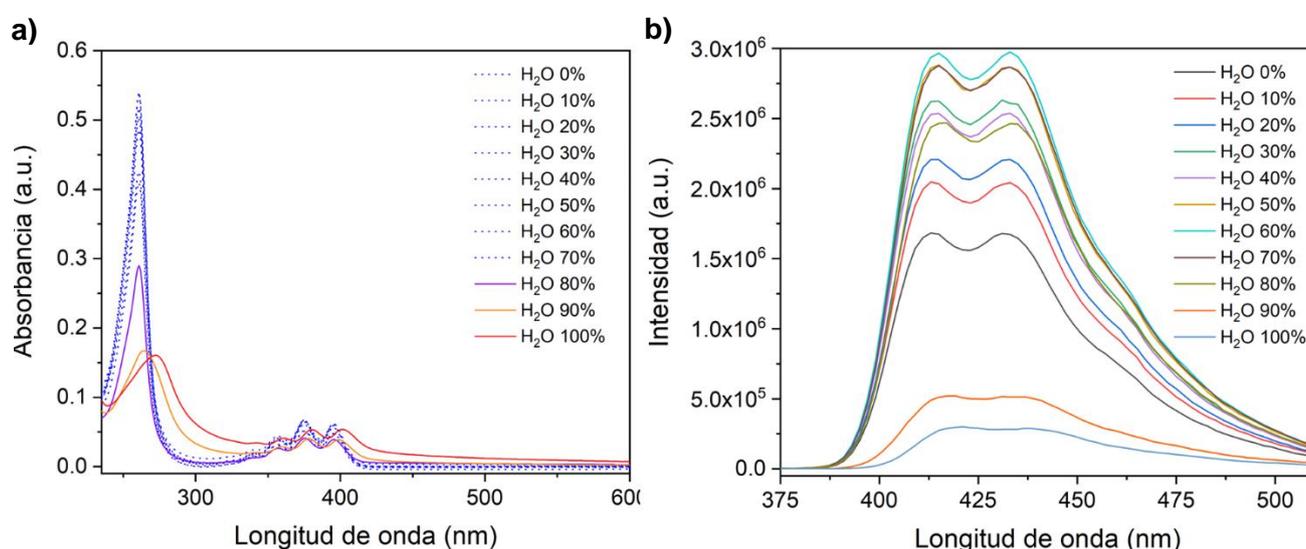


Figura 4.21 Espectro de a) absorción y b) emisión del huésped **H1** en función del porcentaje de H<sub>2</sub>O en el medio.

<sup>58</sup> Nandi, A., Ghosh, R. & Manna, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 11193.

En el espectro de absorción (Figura 4.22a) se observa que la intensidad de la banda de absorción más energética comienza a disminuir conforme aumenta el porcentaje de H<sub>2</sub>O en el medio. En el caso del espectro de emisión (Figura 4.22b) se observa que la intensidad de las bandas incrementa hasta alcanzar un 60% de H<sub>2</sub>O en el medio, y a partir de este valor la fluorescencia comienza a disminuir. Este comportamiento puede atribuirse a la precipitación del huésped **H1** conforme disminuye la hidrofobicidad del medio. Además, en ningún caso se observa una banda de absorción o emisión que pueda asociarse a la formación de monómeros, la cual sería de menor energía y longitud de onda.

#### 4.3.2 Propiedades fotofísicas en el estado sólido

Previo a realizar la introducción del huésped fluorescente **H1** a los poros del **UiO-68**, se caracterizaron las propiedades fotofísicas del MOF y del huésped midiendo su emisión en el estado sólido. En el caso del huésped **H1** se observan dos bandas de emisión características en 440 y 465 nm (Figura 4.23). En este caso se observa un desplazamiento batocrómico en las bandas de emisión con respecto al comportamiento que presenta el analito en disolución. Además, las bandas de emisión presentan una diferencia en su intensidad lo que sugiere la promoción o restricción de ciertos mecanismos de relajación.

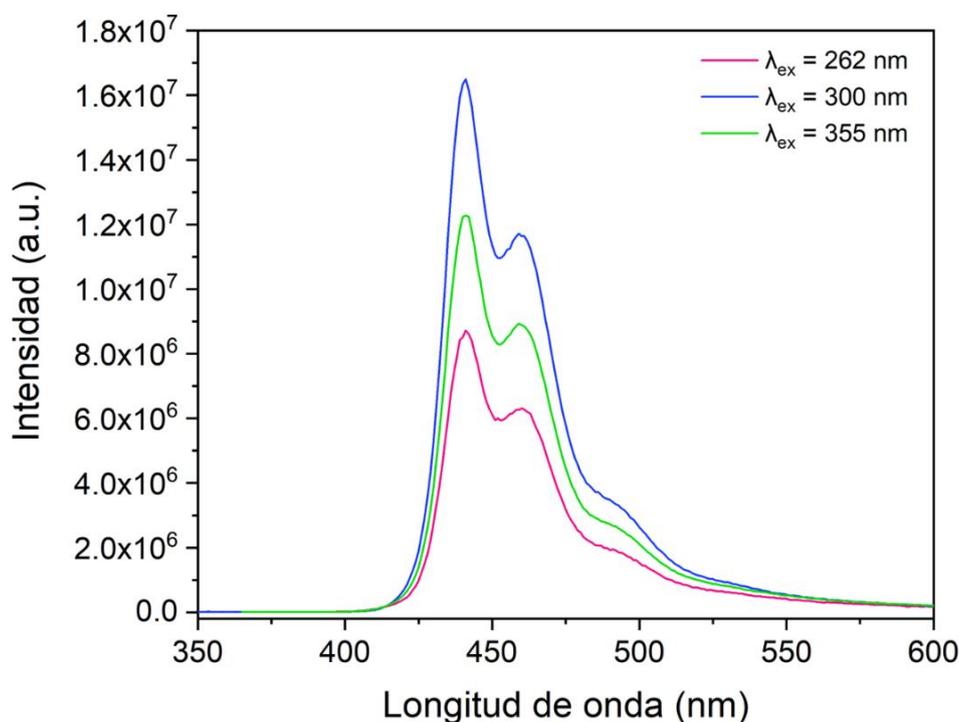


Figura 4.22 Espectro de emisión del huésped **H1** empleando diferentes longitudes de onda de excitación.

En el espectro de emisión del **UiO-68** se observan una banda de emisión ancha en aproximadamente 425 nm (Figura 4.24). En este caso no fue posible realizar una comparación con respecto al comportamiento del material en disolución ya que éste es insoluble.

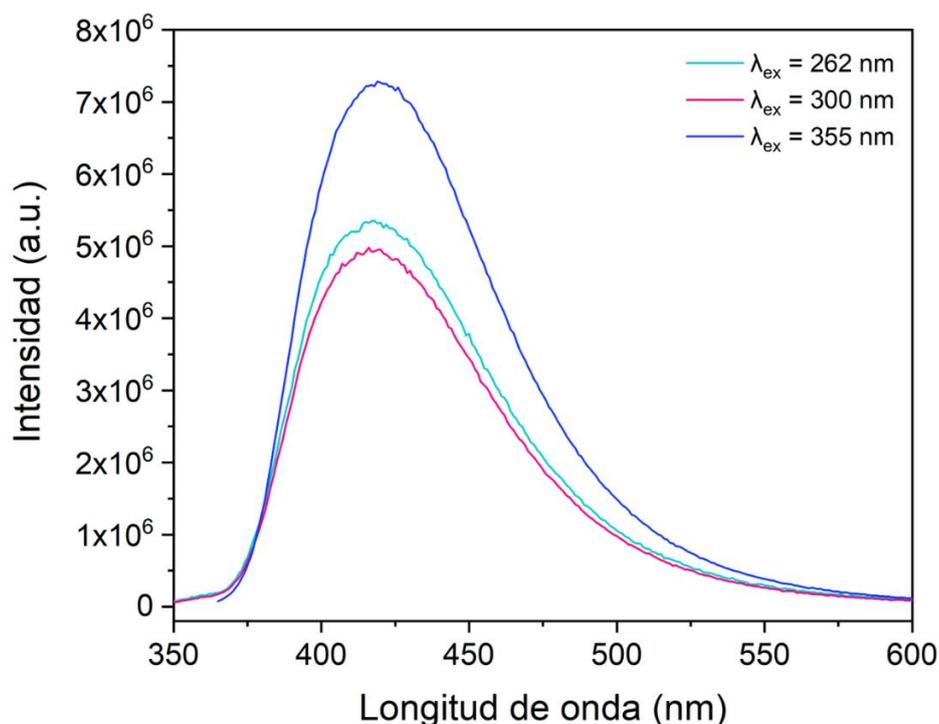


Figura 4.23 Espectro de emisión del **UiO-68** empleando diferentes longitudes de onda de excitación.

#### 4.3.3 Incorporación del huésped H1 a los poros del UiO-68 y caracterización

La introducción del huésped a los poros del MOF consiste en un proceso reversible de difusión. En disolución, las moléculas del huésped acceden al volumen libre del MOF ocupando los dos tipos de huecos octaédricos y tetraédricos presentes en el material hasta que se alcanza un equilibrio dinámico. Este procedimiento se llevó a cabo poniendo en contacto el **UiO-68** con una disolución de **H1** de concentración 1 mM (empleando una relación molar 20:1) y agitando el sistema para formar una suspensión. En primera instancia, la suspensión fue caracterizada mediante fluorimetría para analizar el perfil de emisión del sistema como función del tiempo. Dado que el MOF comienza a depositarse en el fondo de la celda cuando se detiene la agitación del sistema, en este experimento únicamente es posible detectar la emisión del huésped en disolución. En los espectros obtenidos se observa que la intensidad de la emisión disminuye en función del tiempo transcurrido (Figura 4.25).

Estos resultados muestran que la concentración del huésped **H1** en disolución disminuye, lo que indica que éste interactúa con el MOF ya sea superficialmente, ó como se esperaría, incorporándose a los poros del material hasta alcanzar un equilibrio.

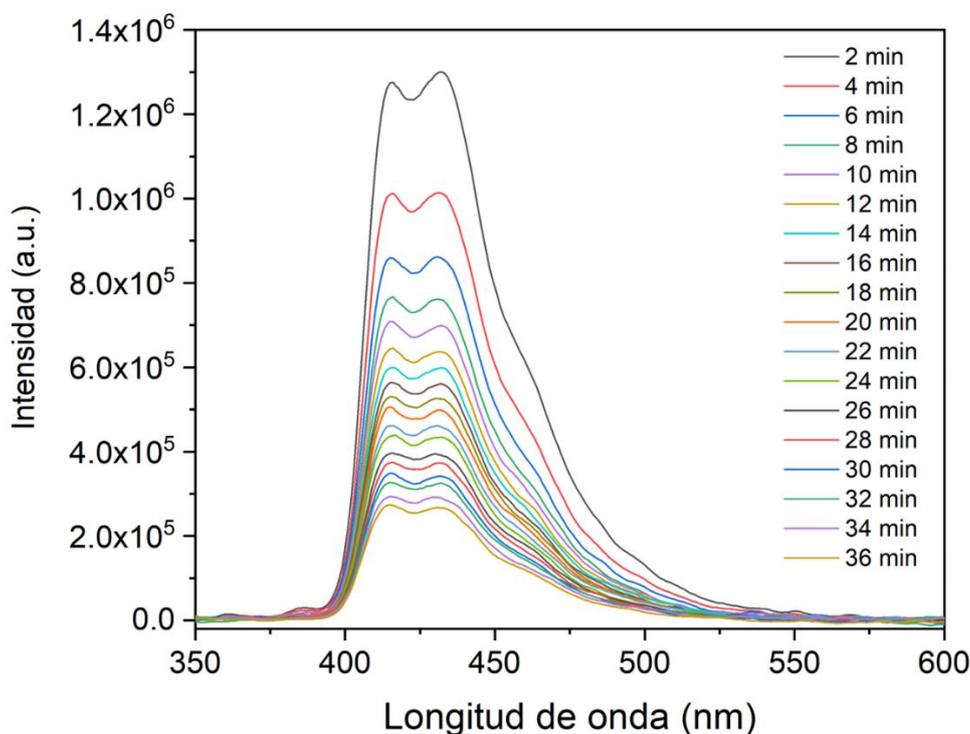


Figura 4.24 Espectros de emisión del **UiO-68** en contacto con el huésped fluorescente **H1** como función del tiempo en disolución.

Para investigar si alguna de las opciones es más probable, se midió la fluorescencia del MOF cargado con huésped **H1@UiO-68** en el estado sólido. En este caso, al finalizar la agitación la suspensión formada se filtró al vacío para obtener un sólido de color blanco. El sólido se caracterizó mediante fluorimetría empleando diferentes longitudes de onda de excitación y únicamente se observó la banda de emisión asociada al MOF (Figura 4.27). Para confirmar que la captura del huésped **H1** en los poros del material se lleva a cabo de manera eficiente, se esperaría apreciar un cambio en la emisión del material **H1@UiO-68**,<sup>59</sup> el cual no se observa. Aunque la ausencia de información constituye una evidencia negativa, es posible hipotetizar que la interacción de un huésped con el MOF puede ser visualizada como un sistema donador-aceptor donde acontecen fenómenos de transferencia de carga (CT, por sus siglas en inglés) que pueden causar el apagamiento de la fluorescencia.<sup>60</sup> Este resultado se contrapone a los experimentos en disolución, por lo que será necesario continuar el estudio del sistema.

<sup>59</sup> Yamamoto, S., Pirillo, J. Awaga, K. et al *Chem. Sci.* **2018**, 9, 3282.

<sup>60</sup> Liu, J.J., Fu, J.J., Cheng, F.X. et al *Dyes and Pigments.* **2022**, 205, 110542.

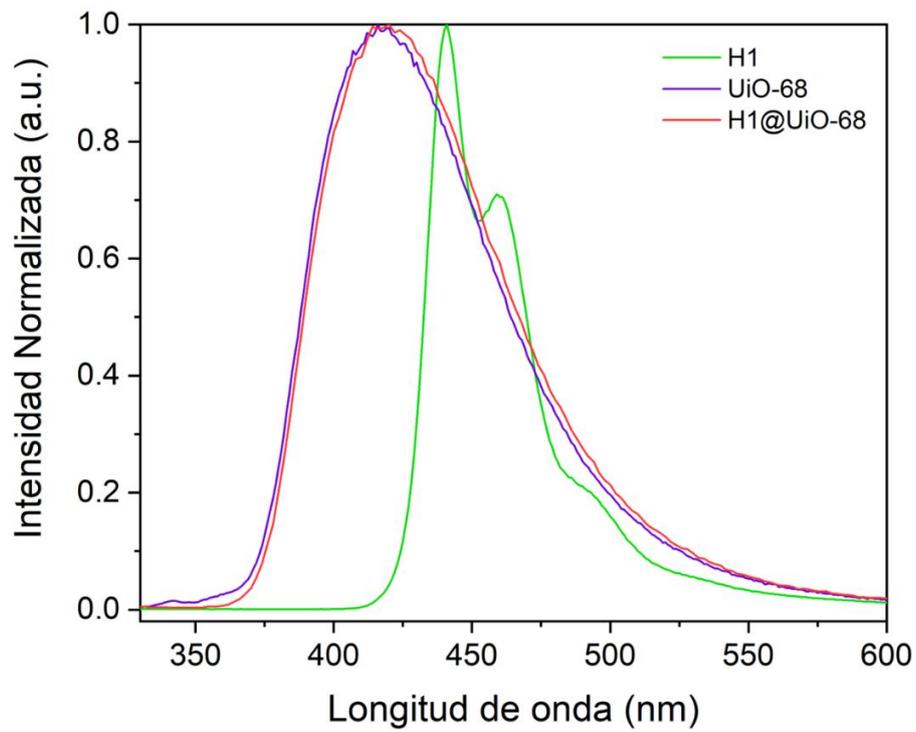


Figura 4.25 Comparación de espectros de emisión normalizados del huésped fluorescente **H1**, **UiO-68** y **H1@UiO-68** empleando una longitud de onda de excitación igual a 300 nm.

## 5. Conclusiones

- Se sintetizaron los ligantes dicarboxílicos **L1** y su análogo deuterado **L1-d<sub>4</sub>**, así como el huésped fluorescente derivado de antraceno **H1**. Éstos se caracterizaron mediante NMR de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectroscopía IR y espectrometría de masas.
- Las estructuras metal orgánicas reportadas **UiO-68** y **UiO-68-d<sub>4</sub>** fueron sintetizadas a partir de los ligantes **L1** y **L1-d<sub>4</sub>**, cuyas condiciones solvotérmicas fueron optimizadas al emplear Zr(IV) para formar el SBU y TFA como modulador.
- Los MOFs obtenidos se caracterizaron mediante IR y PXRD, obteniendo espectros de infrarrojo y patrones de difracción que coinciden las estructuras reportadas.
- Las propiedades fotofísicas del huésped fluorescente **H1** y del **UiO-68** se estudiaron en el estado sólido y en disolución, para los cuales se observan bandas de emisión características y distinguibles en cada caso. El huésped **H1** no presenta solvatocromismo ni forma agregados no fluorescentes en disolución.
- Los estudios preliminares sobre la difusión del huésped **H1** al incorporarse en los poros del **UiO-68** no son concluyentes ya que no fue posible determinar el grado de ocupación en los poros del material resultante **H1@UiO-68**.
- De acuerdo con la hipótesis planteada, los cambios en la dinámica rotacional del **UiO-68-d<sub>4</sub>** al incorporar el huésped fluorescente **H1** en sus poros serán estudiados mediante <sup>2</sup>H-ssNMR con muestras que han sido enviadas a la Universidad Estatal de Florida para realizar dicho análisis. Naturalmente, no se ha establecido una relación entre la dinámica rotacional y propiedades fotofísicas del sistema.

## 6. Sección experimental

### 6.1 Purificación y aislamiento de compuestos químicos

#### 6.1.1 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos y disolventes se obtuvieron de la compañía Sigma-Aldrich® y fueron utilizados sin purificación previa.

#### 6.1.2 Purificación y aislamiento de compuestos químicos

El avance y seguimiento de las reacciones, al igual que el monitoreo del proceso de purificación de los productos obtenidos, se realizó mediante cromatografía de capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) empleando el sistema eluyente adecuado de acuerdo a la polaridad de los analitos. Se utilizaron placas de aluminio recubiertas con una capa de sílica gel de 0.20 mm de espesor, la cual contenía un indicador fluorescente (60 GF<sub>254</sub> - Merck) y se utilizó luz UV como técnica de revelado. El proceso de purificación de los productos obtenidos se realizó por cromatografía en columna al vacío utilizando sílica gel (230 - 400 mesh) como fase estacionaria y diferentes mezclas de disolventes como fases móviles.<sup>61</sup>

### 6.2 Condiciones y equipos de caracterización

#### 6.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27; las unidades de las bandas se encuentran expresadas en cm<sup>-1</sup> (4000-500).

#### 6.2.2 Espectroscopía UV-vis y fluorescencia

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro DS5 UV-vis de Edinburgh Instruments empleando un intervalo de longitudes de onda ( $\lambda$ ) aproximadamente igual para cada disolvente (210-700 nm). Los espectros de emisión se obtuvieron en un espectrofluorímetro FS5 de Edinburgh Instruments. Cada estudio se realizó preparando una disolución stock 1.0 mmol/L del compuesto correspondiente en THF, de la cual se tomaron alícuotas de 10  $\mu$ L para diluirse en 2.49 mL de disolvente y así realizar las mediciones.

---

<sup>61</sup> Pedersen, D.S., Rosenbohm, C. *Synthesis* **2001**(16): 2431-2434.

### 6.2.3 Espectrometría de Masas

Los espectros de masas se obtuvieron mediante Análisis Directo en Tiempo Real (DART, por sus siglas en inglés) en un espectrómetro de masas Jeol The AccuTOF JMS-T100LC en el que se empleó polietilenglicol 600 (PEG-600) como estándar interno.

### 6.2.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en Disolución

Los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron adquiridos a temperatura ambiente en equipos Bruker Avance III 400 MHz y Bruker Ascend 500 MHz con automuestreador. Se emplearon  $\text{CDCl}_3$  ó  $\text{DMSO-d}_6$  como disolventes, según se especifica en cada espectro obtenido. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan en Hertz (Hz). Los espectros bidimensionales se obtuvieron al concertar los espectros descritos anteriormente.

### 6.2.5 Difracción de Rayos X de Polvos

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD, por sus siglas en inglés) se adquirieron con un difractómetro Bruker D8 Advance LinxEye con radiación  $\text{Cu-K}\alpha_1$  igual a  $0.15040 \text{ \AA}$ . Se realizó un barrido en un intervalo  $2\theta$  de  $(5-50)^\circ$  con una relación de paso angular de  $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$ .

### 6.2.6 Difracción de Rayos X de Monocristal

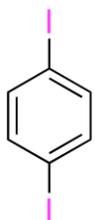
La determinación de estructura por difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD, por sus siglas en inglés) se realizó a una temperatura de 100 K con un difractómetro Bruker APEX-II CCD con radiación  $\text{Mo-K}\alpha$  igual a  $0.71073 \text{ \AA}$

### 6.2.7 Análisis térmico

Los análisis termogravimétricos (TGA, por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se realizaron con un analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter.

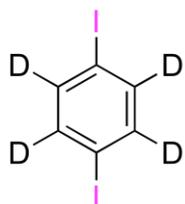
## 6.3 Síntesis de los compuestos químicos

### 6.3.1 1,4-diyodobenceno (1)



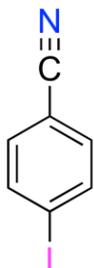
En un matraz de fondo redondo con dos bocas se adicionaron 60.0 mL de AcOH y 30.0 mL de Ac<sub>2</sub>O en atmósfera de nitrógeno y en un baño de hielo-sal se disminuyó la temperatura del sistema hasta 0 °C. Se adicionaron lentamente I<sub>2</sub> (12.78 g, 50.35 mmol) y NaIO<sub>4</sub> (3.60 g, 16.83 mmol) y se agitó la mezcla de reacción durante 15 minutos manteniendo la misma temperatura. Después, con un embudo de adición se agregaron 15.9 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gota a gota y se continuó la agitación durante el proceso. Se añadieron 3.8 mL (42.25 mmol) de benceno y se retiró el sistema del baño de hielo-sal para continuar la agitación por 4 horas. El producto se lavó con una disolución saturada de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hasta observar la formación de un precipitado blanco el cual se filtró al vacío. El producto se recristalizó en EtOH para obtener un sólido blanco cristalino (10.23 g, 72.77%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3066, 1893, 1716, 991, 793, 461 cm<sup>-1</sup>. **p.f.** = 116-118 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.41 (s, 4H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 139.9, 93.9. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>6</sub><sup>1</sup>H<sub>4</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 329.84024, determinado 329.84027,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 0.11.

### 6.3.2 1,4-diyodobenceno-d<sub>4</sub> (1-d<sub>4</sub>)



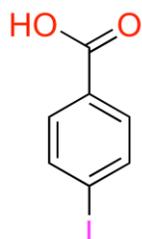
Se realizó el mismo procedimiento y tratamiento que se empleó para sintetizar el compuesto **1** con las siguientes cantidades de reactivos y disolventes: I<sub>2</sub> (2.11 g, 8.33 mmol), 0.62 mL (7.00 mmol) de benceno-d<sub>6</sub>, NaIO<sub>4</sub> (598 mg, 2.80 mmol) 2.6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10.0 mL de AcOH, 5.0 mL de Ac<sub>2</sub>O, Se obtuvo un sólido blanco cristalino (1.38 g, 58.80%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3247, 2486, 2287, 1330, 968, 659 cm<sup>-1</sup>. **p.f.** = 117-119 °C. **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 139.0 (t, J = 25.3 Hz), 93.2. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>6</sub><sup>2</sup>H<sub>4</sub><sup>127</sup>I<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 333.86534, determinado 333.86566,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 0.95.

### 6.3.3 4-yodobenzonitrilo (2)



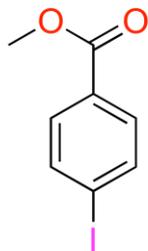
En un matraz de fondo redondo con dos bocas se adicionaron 1,4-diyodobenceno (1.00 g, 3.03 mmol), CuCN (135 mg, 1.52 mmol) y éter-18-corona-6 (100 mg, 0.38 mmol) en atmósfera de nitrógeno. Se inyectaron 4.0 mL de DMF al sistema y se burbujeó por 15 minutos con N<sub>2</sub>. Finalmente la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 12 horas a 120 °C hasta observar la formación de un precipitado. Se agregaron 100 mL de una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl a la mezcla de reacción y el producto se recuperó realizando una extracción líquido-líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x30 mL). La fase orgánica recuperada se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se filtró al vacío. Se eliminó el disolvente por evaporación y el producto se fijó en sílica gel para ser purificado por columna cromatográfica al vacío empleando como eluyente una mezcla Hex/AcOEt (9:1). Se obtuvo un polvo blanco (179 mg, 51.85%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3077, 2922, 2226, 1908, 1577, 1474, 1390, 1010, 815, 537 cm<sup>-1</sup>. **p.f.** = 112-114 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.85 (d, 2H), 7.37 (d, 2H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 138.7, 133.3, 118.4, 111.9, 100.4. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>7</sub><sup>1</sup>H<sub>5</sub><sup>127</sup>I<sub>1</sub><sup>14</sup>N<sub>1</sub>]<sup>+</sup> 229.94667, determinado 229.94744,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 3.37.

### 6.3.4 ácido 4-yodobenzoico (3)



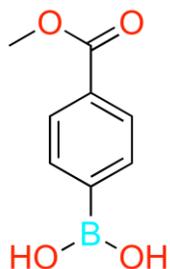
En un matraz de fondo redondo con una boca, se agregó 4-yodobenzonitrilo (200 mg, 0.87 mmol) y se disolvió con 2.0 mL de EtOH en agitación. Posteriormente se adicionaron 5.0 mL de una disolución NaOH 2.0 mol L<sup>-1</sup> y la mezcla se agitó por 6 horas a reflujo. Se agregaron 5.0 mL de H<sub>2</sub>O a la mezcla de reacción y se realizaron extracciones líquido-líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x15 mL). La fase acuosa se recuperó y se llevó a un pH = 1 para así formar un precipitado mientras aumentaba la acidez del medio. El producto se filtró al vacío y se obtuvo un polvo blanco (184 mg, 85.09%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3086, 2834, 1931, 1803, 1673, 1579, 1423, 1392, 1293, 1007, 752 cm<sup>-1</sup>. **p.f.** = 252-253 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.85 (d, 2H), 7.79 (d, 2H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.3, 138.57, 131.9, 131.1, 100.8. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>7</sub><sup>1</sup>H<sub>6</sub><sup>127</sup>I<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 248.94125, determinado 248.94108,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 0.66.

### 6.3.5 4-yodobenzoato de metilo (4)



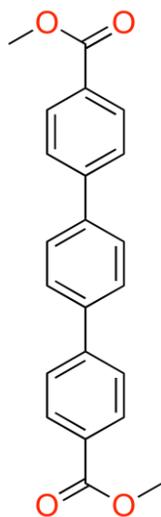
En un matraz de fondo redondo con una boca, se agregó 4-yodobenzoato de metilo (500 mg, 2.02 mmol) y se disolvió con 4.5 mL de MeOH. La mezcla de reacción se agitó por 12 horas a reflujo. Se agregaron 30 mL de una disolución NaOH 1.0 mol L<sup>-1</sup> a la mezcla de reacción y se realizaron extracciones líquido-líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x30 mL). La fase orgánica se recuperó, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se filtró al vacío. Se eliminó el disolvente por evaporación y el producto se purificó por columna cromatográfica al vacío empleando como eluyente una mezcla Hex/AcOEt (7:3). Se obtuvo un polvo blanco (464 mg, 87.86%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3081, 2947, 1934, 1810, 1707, 1584, 1436, 1391, 1271, 1106, 752 cm<sup>-1</sup>. **p.f.** = 100-102 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.80 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 3.91 (s, 3H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166.8, 137.9, 131.2, 129.8, 100.9, 52.4. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>8</sub><sup>1</sup>H<sub>8</sub><sup>127</sup>I<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 262.95690, determinado 262.95795,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 3.99.

### 6.3.6 ácido 4-(metoxicarbonil)fenilborónico (5)



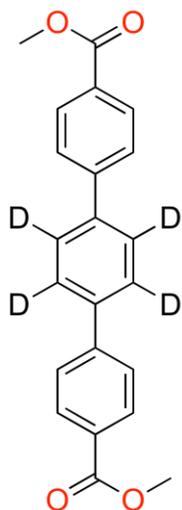
En un matraz de fondo redondo se agregaron 4-yodobenzoato de metilo (50 mg, 0.19 mmol) y <sup>t</sup>BuOK (43 mg, 0.38 mmol), y se disolvieron en 1.0 mL de MeOH en un baño de hielo-sal a 0 °C. Posteriormente se agregó pausadamente tetrahidroxidiboro (85 mg, 0.95 mmol) al medio de reacción y se agitó vigorosamente por 30 minutos. Se retiró el sistema del baño de hielo-sal y se continuó con la agitación por otros 30 minutos. La mezcla de reacción fue diluida con 10 mL de una disolución HCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> y se realizaron extracciones líquido-líquido con AcOEt (3x15 mL). La fase orgánica recuperada se lavó con 10 mL de una disolución saturada de NaOH (ac) para posteriormente filtrarse al vacío. El disolvente se eliminó por evaporación y el producto se recristalizó en hexano para obtener un polvo blanco (27 mg, 78.21%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3343, 3045 2962, 1687, 1409, 1335, 1293, 1013, 770 cm<sup>-1</sup>. **p.f.** = 185-188 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.80 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 3.91 (s, 3H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166.8, 137.9, 131.2, 129.8, 100.9, 52.4. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>8</sub><sup>1</sup>H<sub>10</sub><sup>11</sup>B<sub>1</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 181.06721, determinado 181.06682,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 2.16.

### 6.3.7 dimetil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilato (6)



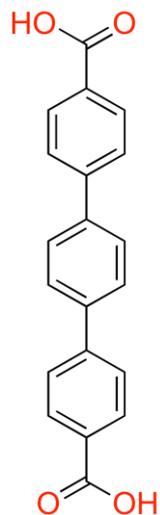
En un matraz de fondo redondo con una boca se agregaron  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (128 mg, 1.21 mmol) y  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.03% mol) y se disolvieron en 8.0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  previamente burbujeada con  $\text{N}_2$ . En un vaso de precipitados de 100 mL de adiciónó 1,4-diyodobenceno (100 mg, 0.30 mmol) y ácido-4-(metoxicarbonil)benzenoborónico (131 mg, 0.73 mmol) y se disolvieron en 7.0 mL de DMF previamente burbujeado en  $\text{N}_2$ . La mezcla anterior se agregó al matraz en atmósfera de nitrógeno y se agitó por 12 horas a 60 °C. La mezcla de reacción se lavó con 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y se transfirió a un vaso de precipitados con hielo para observar la formación de un precipitado. El producto se filtró al vacío y se lavó con 50 mL de una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ac) y 100 mL de una disolución de  $\text{NaOH}$  1.0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Finalmente, se realizaron lavados con 40 mL de una disolución de  $\text{HCl}$  1.0 mol  $\text{L}^{-1}$  para filtrarse al vacío. El producto final se recristalizó en DMF para obtener un sólido blanco cristalino (104 mg, 98.95%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 3016, 2958, 1942, 1718, 1605, 1431, 1398, 1273, 1108, 828, 760  $\text{cm}^{-1}$ . **p.f.**  $\geq 300$  °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.13 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H), 7.74 (s, 4H), 7.72 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4H), 3.95 (s, 6H).  **$^{13}\text{C NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.8, 144.7, 139.6, 130.0, 128.9, 127.6, 126.8, 52.0. **HMRS** (DART)  $m/z$  calculado [ $^{12}\text{C}_{22}^{1}\text{H}_{19}^{16}\text{O}_4$ ] $^+$  347.12833, determinado 347.12705,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 3.68.

### 6.3.8 dimetil-[1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxilato- $d_4$ (6- $d_4$ )



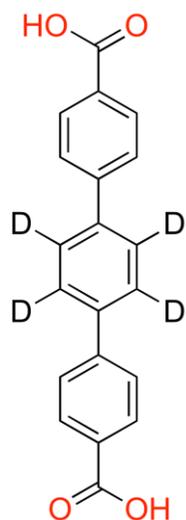
Se realizó el mismo procedimiento y tratamiento que se empleó para sintetizar el compuesto **6** con las siguientes cantidades de reactivos y disolventes: ácido-4-(metoxicarbonil)benzenoborónico (131 mg, 0.73 mmol), 1,4-diyodobenceno- $d_4$  (100 mg, 0.30 mmol),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (129 mg, 1.21 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.03% mol), 8.0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 7.0 mL de DMF. Se obtuvo un sólido blanco cristalino (104 mg, 97.52%). **IR** (ATR)  $\nu_{\text{max}}$ : 3015, 2957, 1940, 1718, 1604, 1431, 1320, 1280, 1108, 722  $\text{cm}^{-1}$ . **p.f.**  $\geq 300$  °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.14 (d,  $J = 15.6$  Hz, 4H), 7.72 (d,  $J = 15.5$  Hz, 4H), 3.95 (s,  $J = 9.4$  Hz, 6H).  **$^{13}\text{C NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.1, 144.9, 139.7, 130.3, 129.3, 127.5 (t,  $J = 25.9$  Hz), 127.1, 52.3. **HMRS** (DART)  $m/z$  calculado [ $^{12}\text{C}_{22}^{1}\text{H}_{15}^{2}\text{H}_4^{16}\text{O}_4$ ] $^+$  351.15344, determinado 351.15217,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 3.63.

### 6.3.9 ácido [1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxílico (L1)



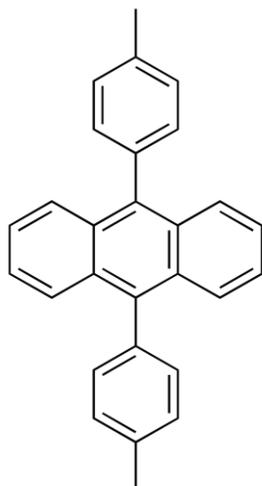
En un matraz de fondo redondo con una boca se agregaron terfenil-4,4'-dicarboxilato de metilo (100 mg, 0.29 mmol) y NaOH (46 mg, 1.15 mmol), los cuales se disolvieron en 20.0 mL de THF/H<sub>2</sub>O/MeOH (2:1:1). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente por 24 horas a reflujo. La mezcla de reacción se diluyó con 20.0 mL de H<sub>2</sub>O y se eliminaron el THF y MeOH por evaporación. Se agregó HCl hasta alcanzar un pH = 1 para observar la formación de un precipitado. El producto se filtró al vacío y se lavó con volúmenes de H<sub>2</sub>O hasta alcanzar un pH = 7. Se obtuvo un polvo blanco (78 mg, 84.87%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3016, 2819, 1672, 1606, 1431, 1317, 1288, 762 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.04 (s, 2H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.88-7.87 (m, 8H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.6, 143.9, 139.2, 130.5, 130.4, 128.0, 127.2. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>20</sub><sup>1</sup>H<sub>15</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 319.09703, determinado 319.09716,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 0.40

### 6.3.10 ácido [1,1':4',1''-terfenil]-4,4''-dicarboxílico-d<sub>4</sub> (L1-d<sub>4</sub>)



Se realizó el mismo procedimiento y tratamiento que se empleó para sintetizar el compuesto **7** con las siguientes cantidades de reactivos y disolventes: terfenil-4,4'-dicarboxilato de metilo-d<sub>4</sub> (100 mg, 0.29 mmol), NaOH (46 mg, 1.15 mmol) y 20.0 mL de THF/H<sub>2</sub>O/MeOH (2:1:1). Se obtuvo un polvo blanco (67 mg, 73.29%). **IR** (ATR)  $\nu_{\max}$ : 3015, 2815, 1670, 1605, 1417, 1318, 1287, 719 cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.02 (s, 2H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.88 (m, J = 8.4 Hz, 4H). **<sup>13</sup>C NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 167.2, 143.4, 138.6, 130.0, 129.9, 127.2 (t, J = 24.4 Hz), 126.8. **HMRS** (DART) m/z calculado [<sup>12</sup>C<sub>20</sub><sup>1</sup>H<sub>11</sub><sup>2</sup>H<sub>4</sub><sup>16</sup>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 323.12214, determinado 323.12210,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 0.13.

### 6.3.11 9,10-bis-(4-metilfenil)antraceno (H1)



En un matraz de fondo redondo con dos bocas se adicionaron  $K_2CO_3$  (177 mg, 1.29 mmol) y TBAB (0.075% mol) en atmósfera de  $N_2$  y se disolvieron en 2.8 mL de tolueno/ $H_2O$  (4:1) con los disolventes previamente burbujeados. Se agregaron 9,10-dibromoantraceno (100 mg, 0.30 mmol) y ácido 4-metilbencenoborónico (97 mg, 0.71 mmol) manteniendo la atmósfera de  $N_2$ . Se adicionó  $Pd(OAc)_2$  (0.05% mol) y se agitó la mezcla de reacción por 24 horas a 90 °C. La mezcla de reacción se diluyó con 10.0 mL de  $H_2O$  y se realizaron extracciones líquida-líquido con  $CH_2Cl_2$  (3x15 mL). La fase orgánica se recuperó, se secó con  $Na_2SO_4$  y se filtró al vacío. Se eliminó el disolvente por evaporación y el producto se purificó por columna cromatográfica al vacío empleando como eluyente una mezcla Hex/AcOEt con un gradiente de concentración. El producto se recristalizó en hexano para obtener un polvo blanco cristalino (82 mg, 61.70%). **IR** (ATR)  $\nu_{max}$ : 3031, 2914, 1918, 1811, 1437, 1391, 1107, 766  $cm^{-1}$ . **p.f.** = 280-282 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.73 (m, 4H), 7.42 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.38 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H) 7.32 (m, 4H), 2.55 (s, 6H).  **$^{13}C$  NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 137.2, 136.1, 131.4, 130.1, 129.2, 127.2, 125.0, 123.6, 21.6. **HMRS** (DART)  $m/z$  calculado [ $^{12}C_{28}^{1}H_{23}$ ] $^+$  359.17998, determinado 359.17821,  $|\Delta m/z|$ (ppm): 4.92.

## 7. Anexo

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

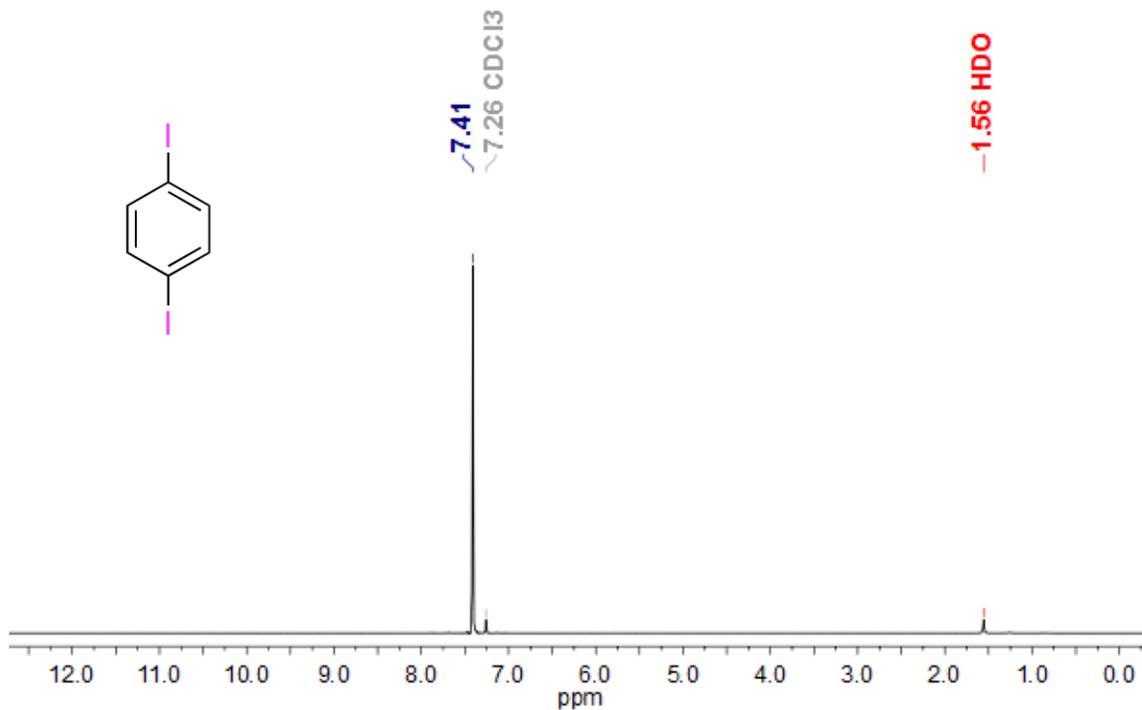


Figura 7.1 Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR del compuesto 1 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

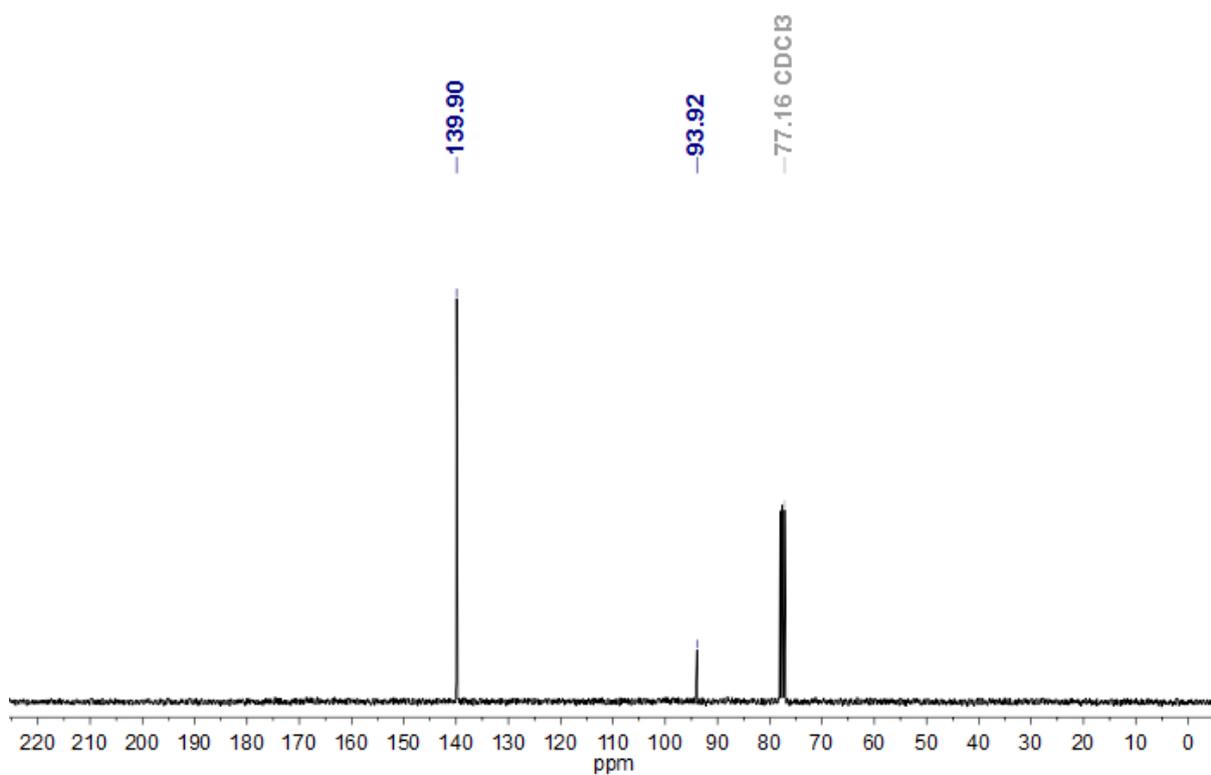


Figura 7.2 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR del compuesto 1 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

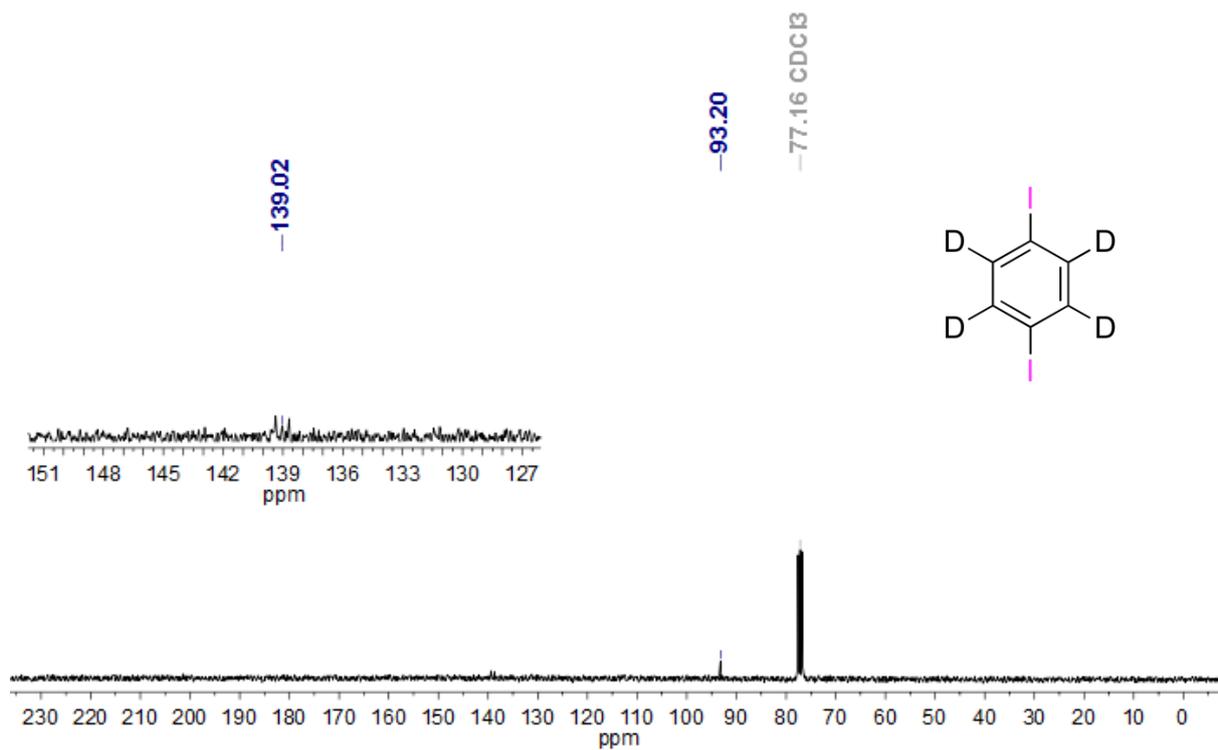


Figura 7.3 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR del compuesto **1-d<sub>4</sub>** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

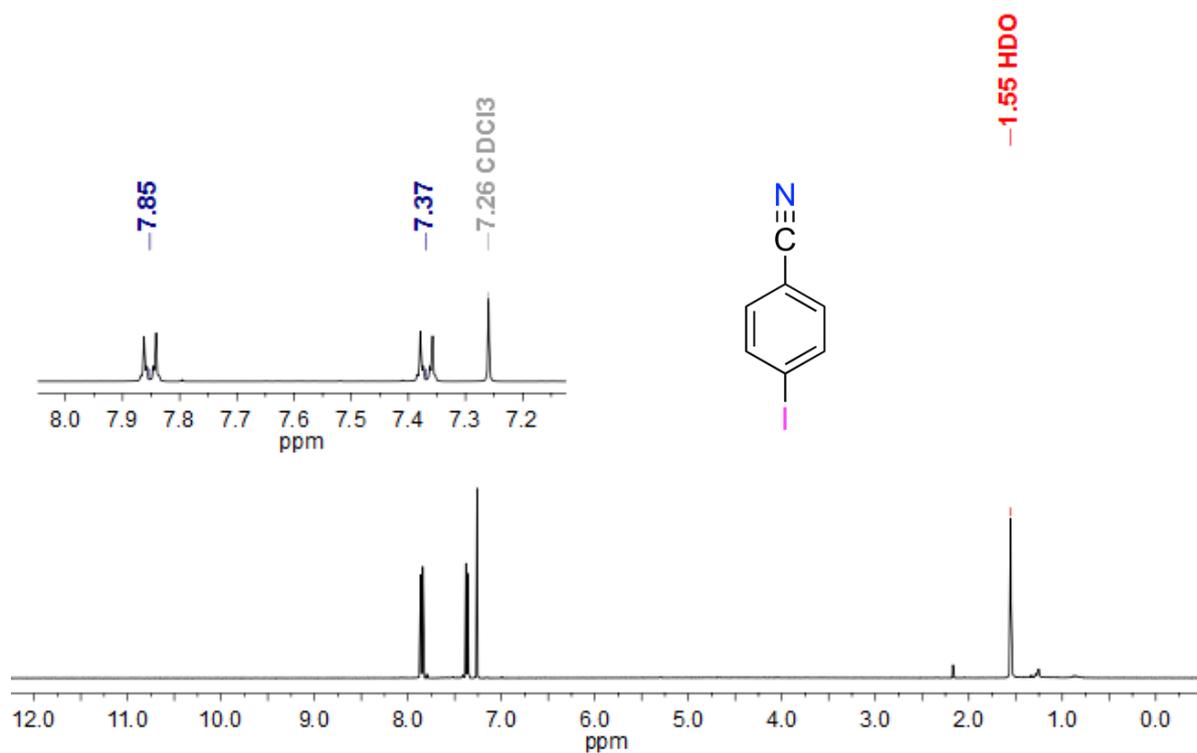


Figura 7.4 Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del compuesto 2 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

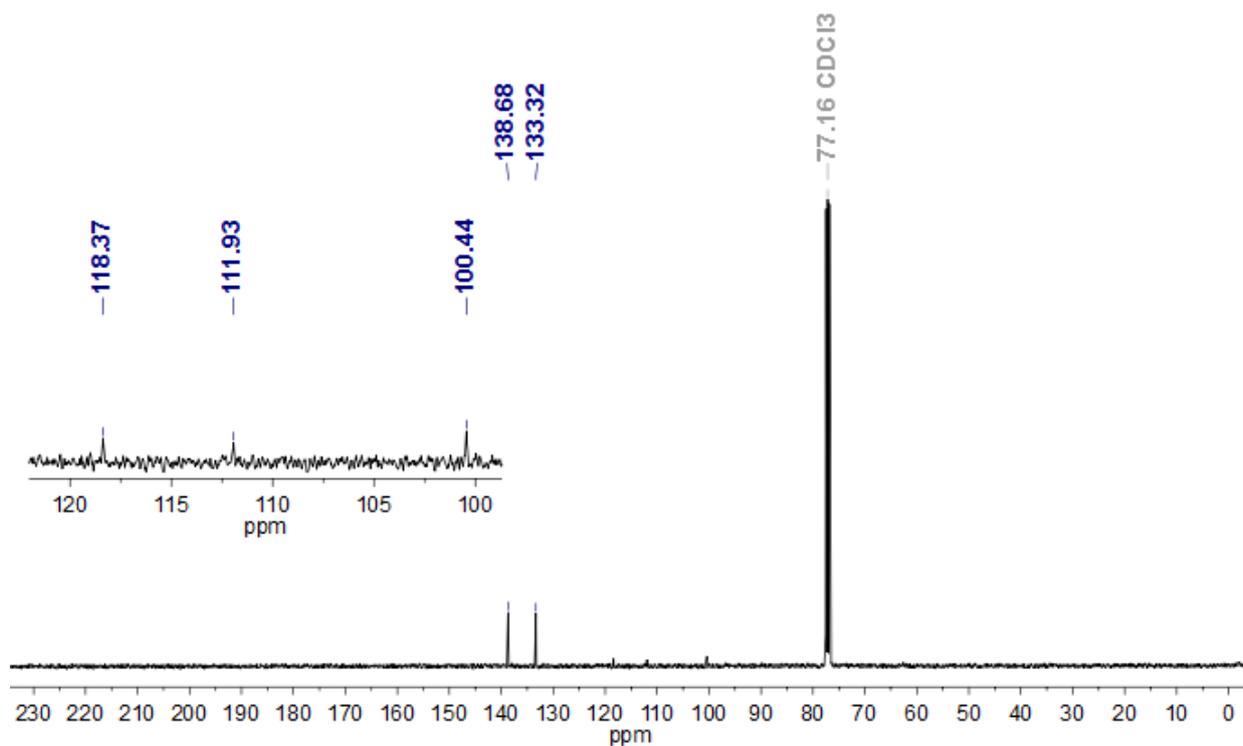


Figura 7.5 Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  del compuesto 2 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

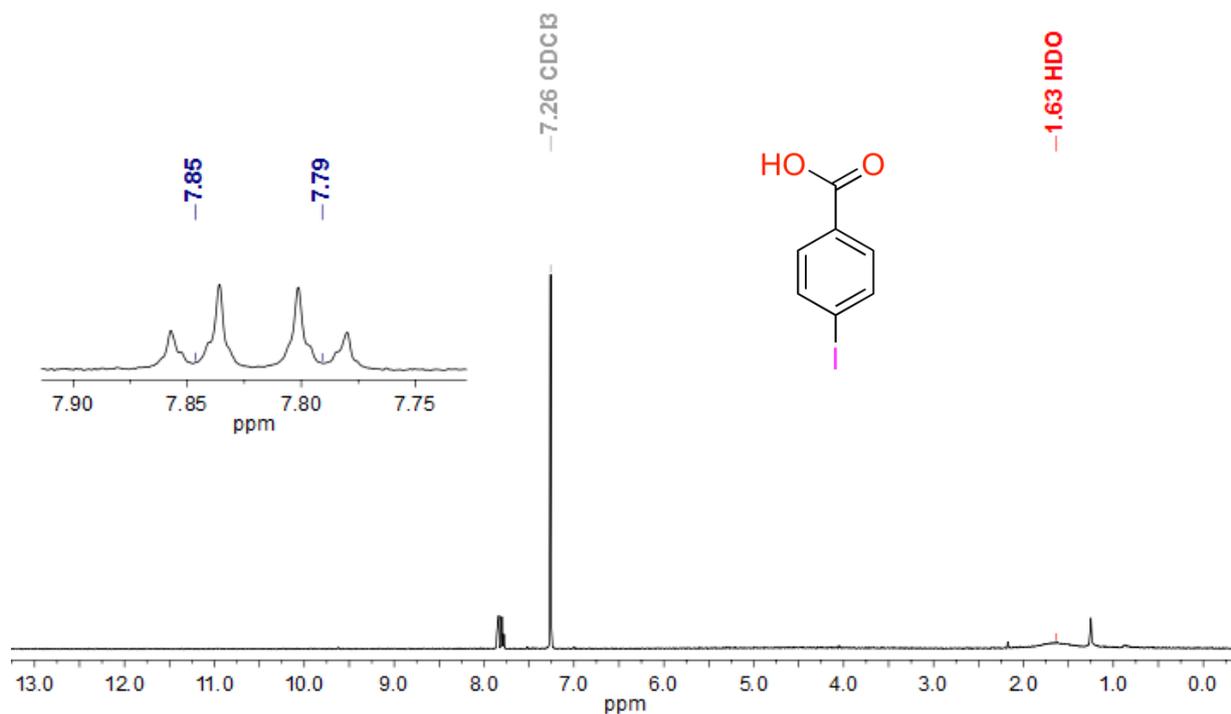


Figura 7.6 Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del compuesto **3** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

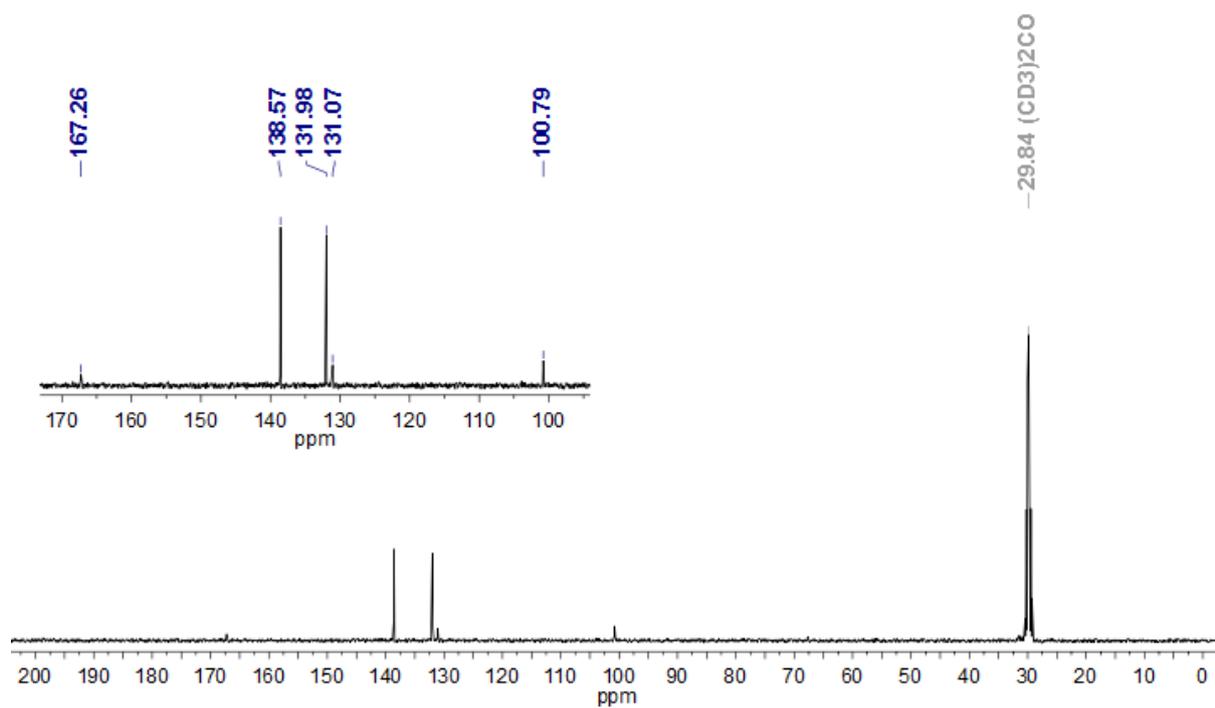


Figura 7.7 Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  del compuesto **3** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

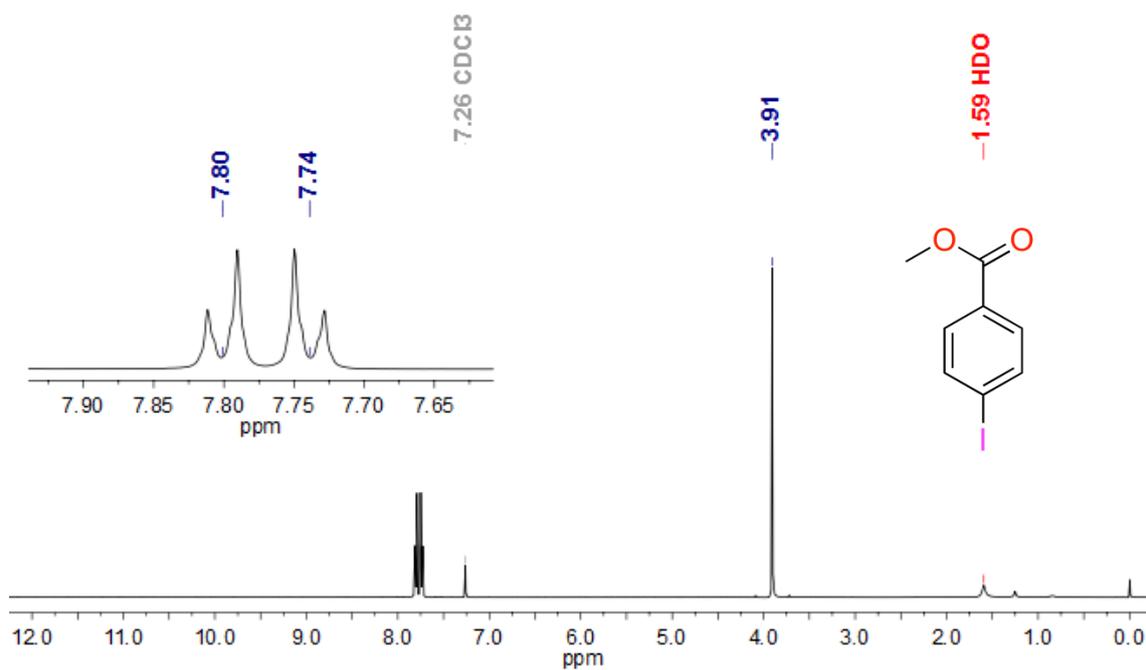


Figura 7.8 Espectro de <sup>1</sup>H-NMR del compuesto 4 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

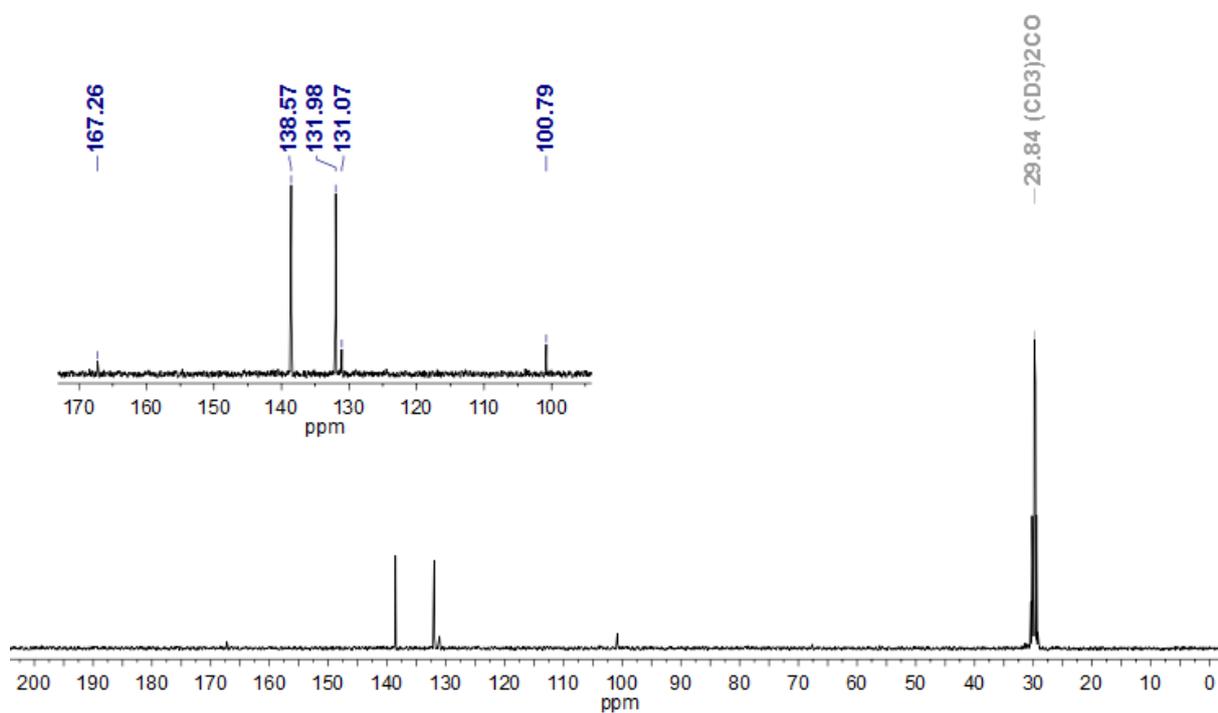


Figura 7.9 Espectro de <sup>13</sup>C-NMR del compuesto 4 (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

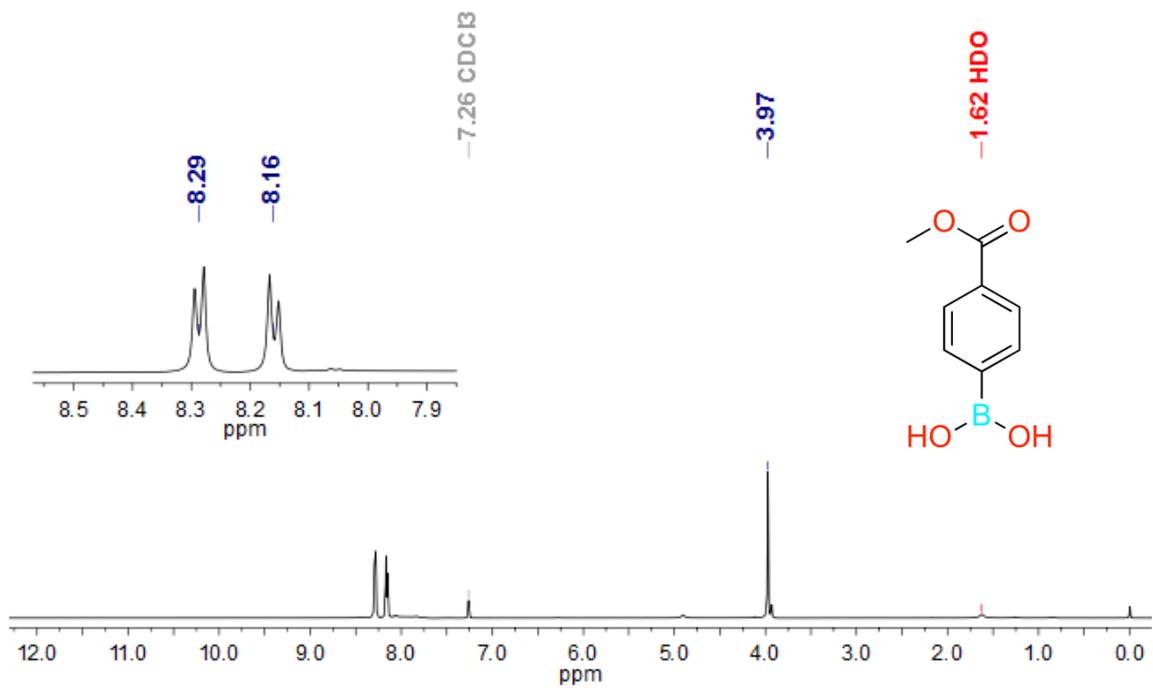


Figura 7.10 Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del compuesto 5 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

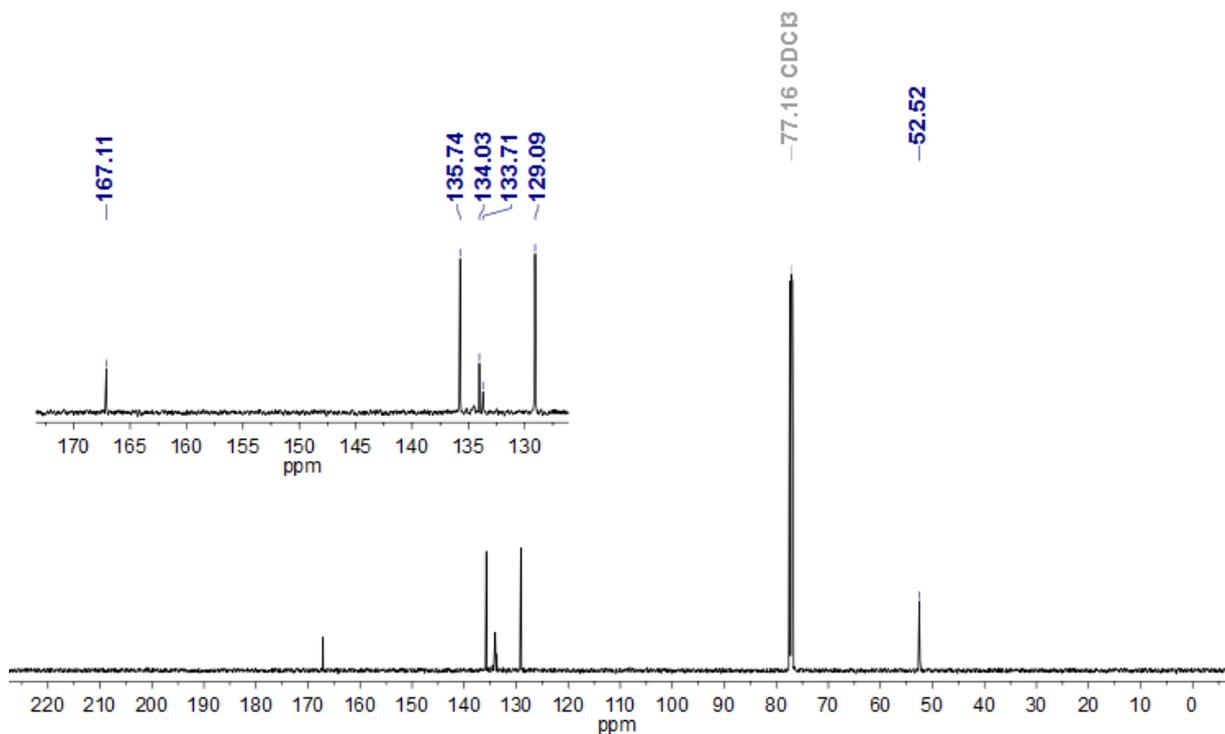


Figura 7.11 Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  del compuesto 5 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

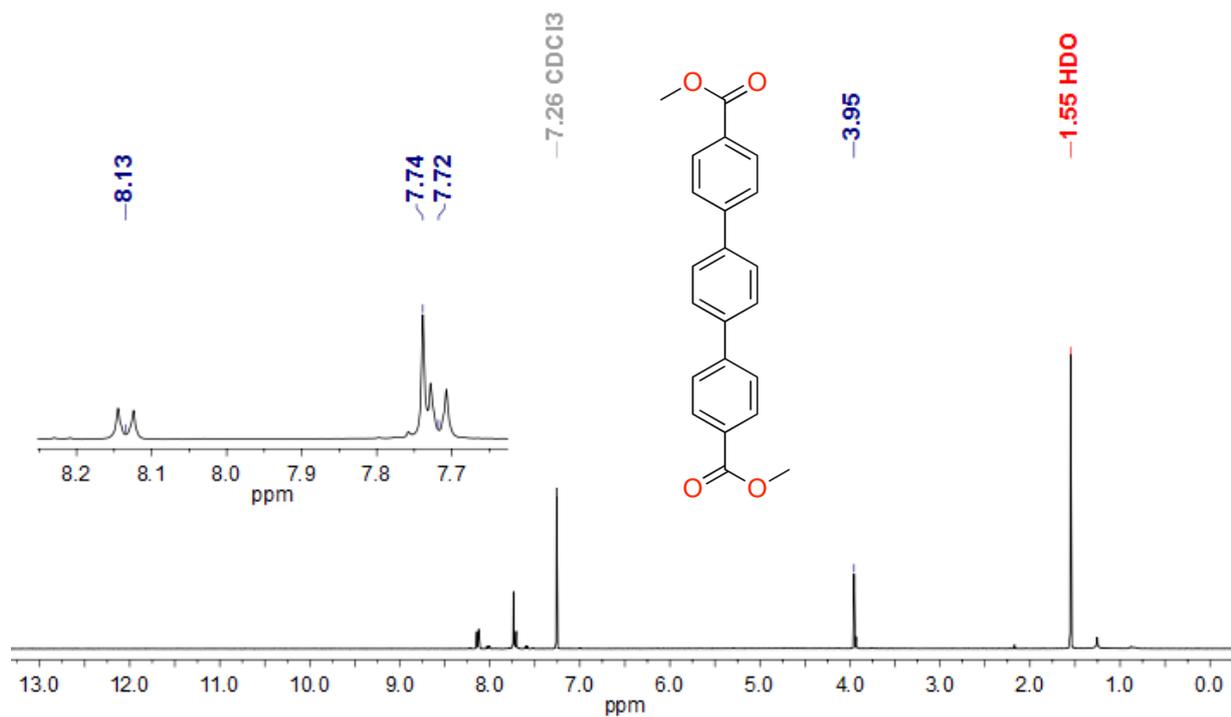


Figura 7.12 Espectro de <sup>1</sup>H-NMR del compuesto 6 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

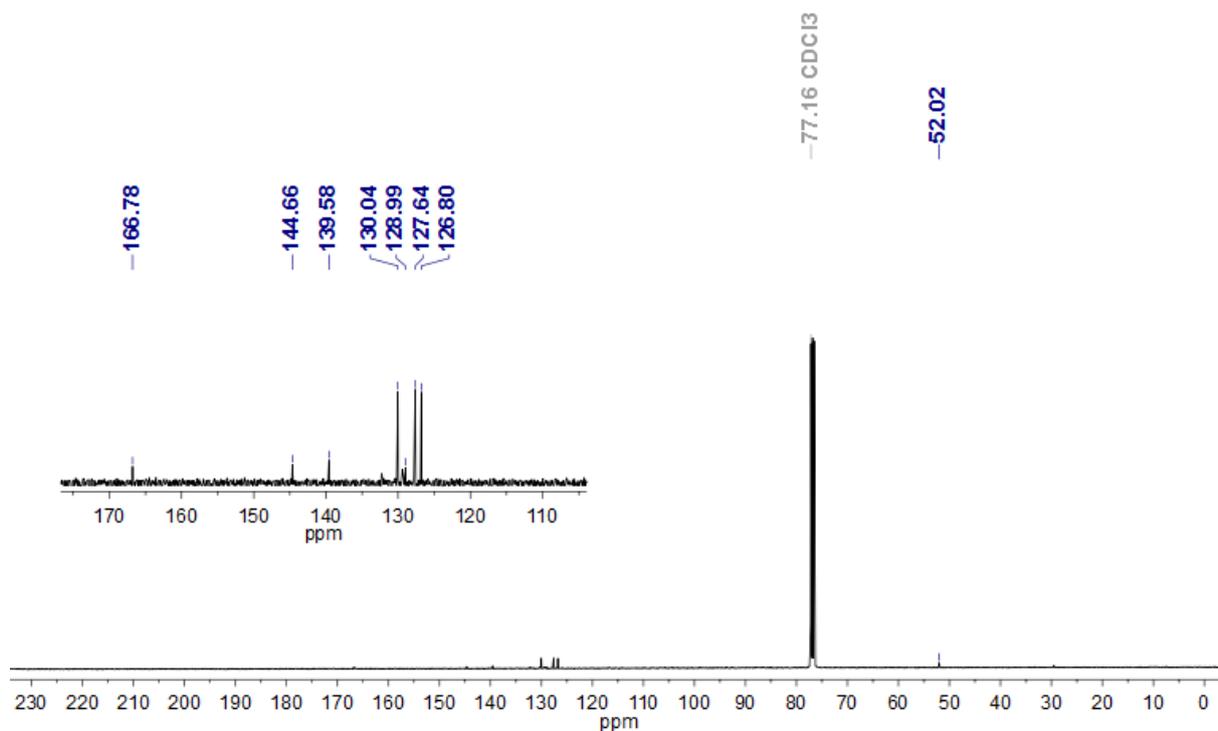


Figura 7.13 Espectro de <sup>13</sup>C-NMR del compuesto 6 (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

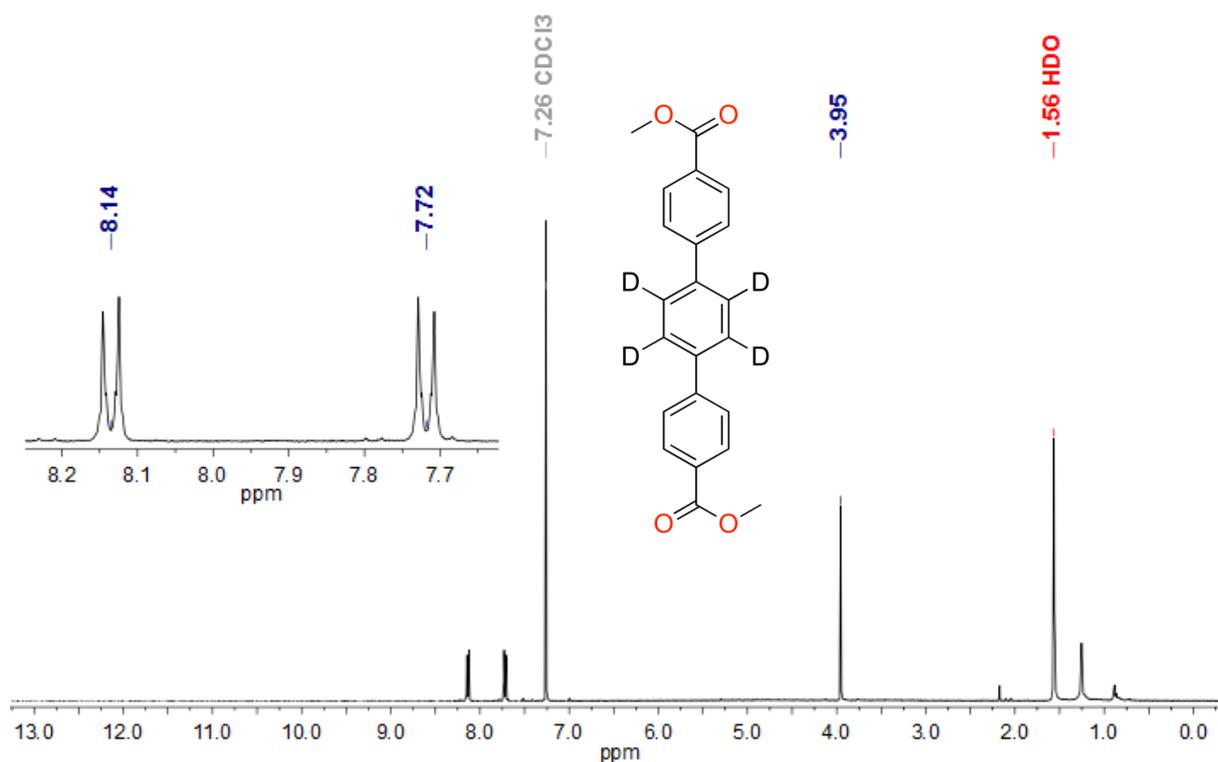


Figura 7.14 Espectro de <sup>1</sup>H-NMR del compuesto **6-d<sub>4</sub>** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

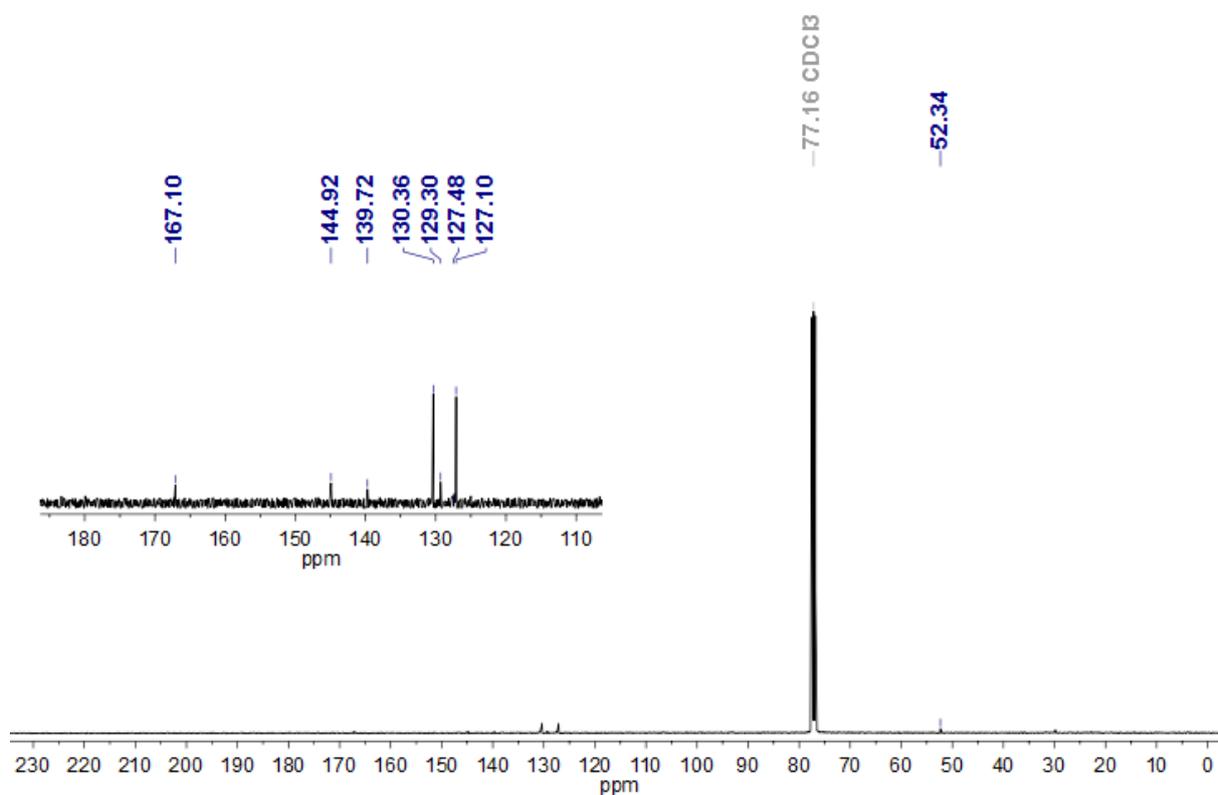


Figura 7.15 Espectro de <sup>13</sup>C-NMR del compuesto **6-d<sub>4</sub>** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

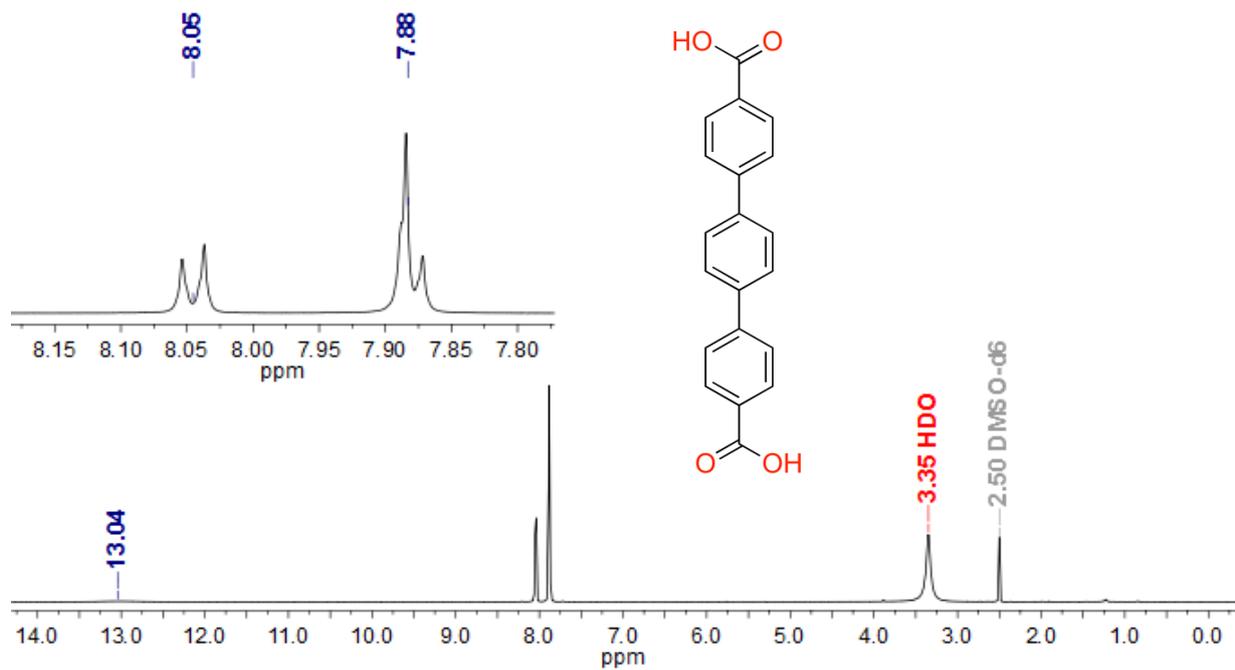


Figura 7.16 Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del compuesto L1 (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

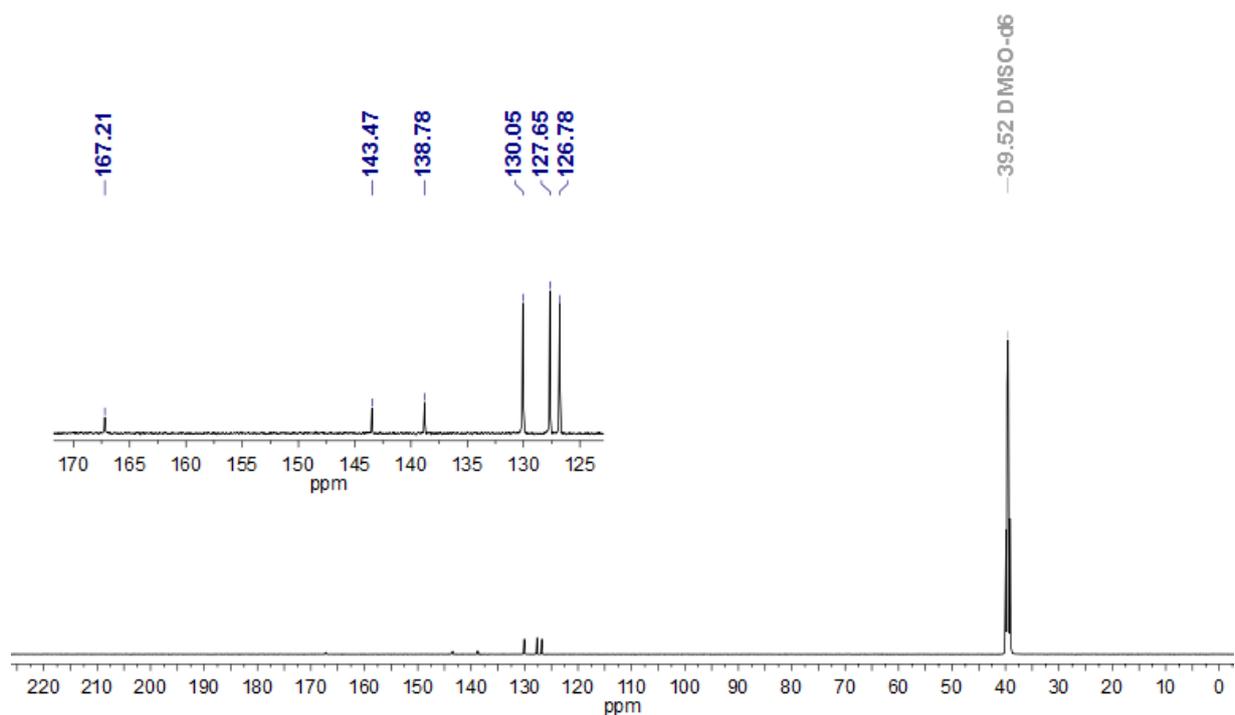


Figura 7.17 Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  del compuesto L1 (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

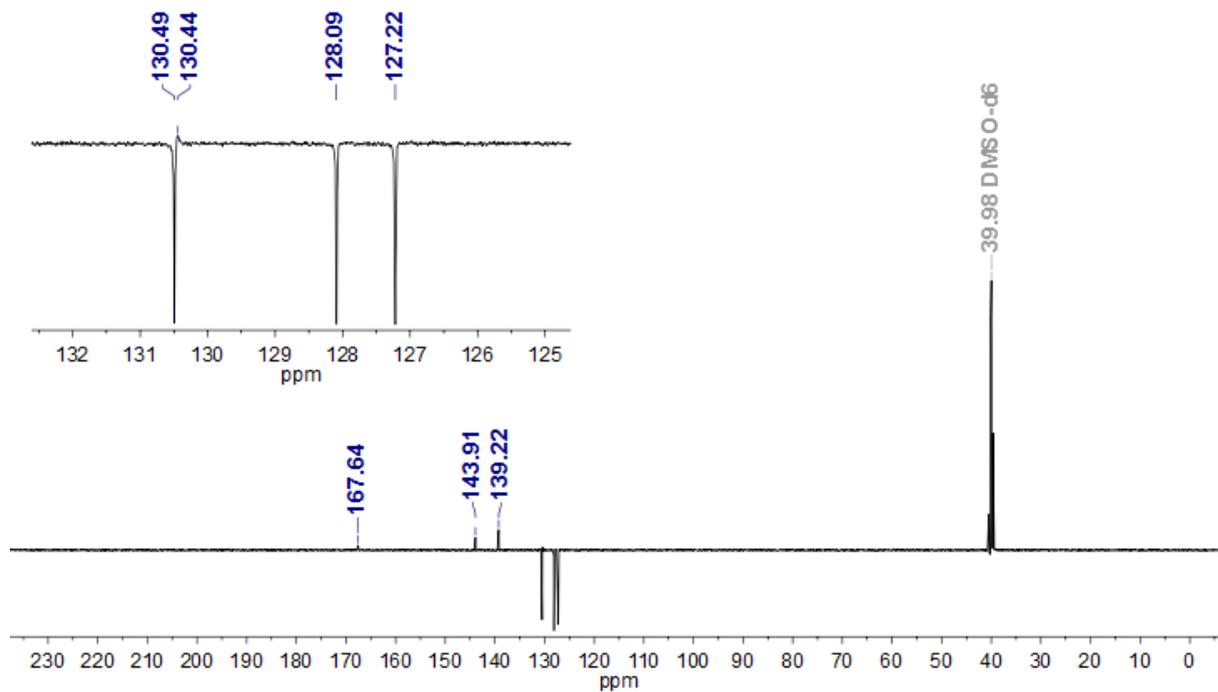


Figura 7.18 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR APT del compuesto L1 (75 MHz, DMSO- $d_6$ )

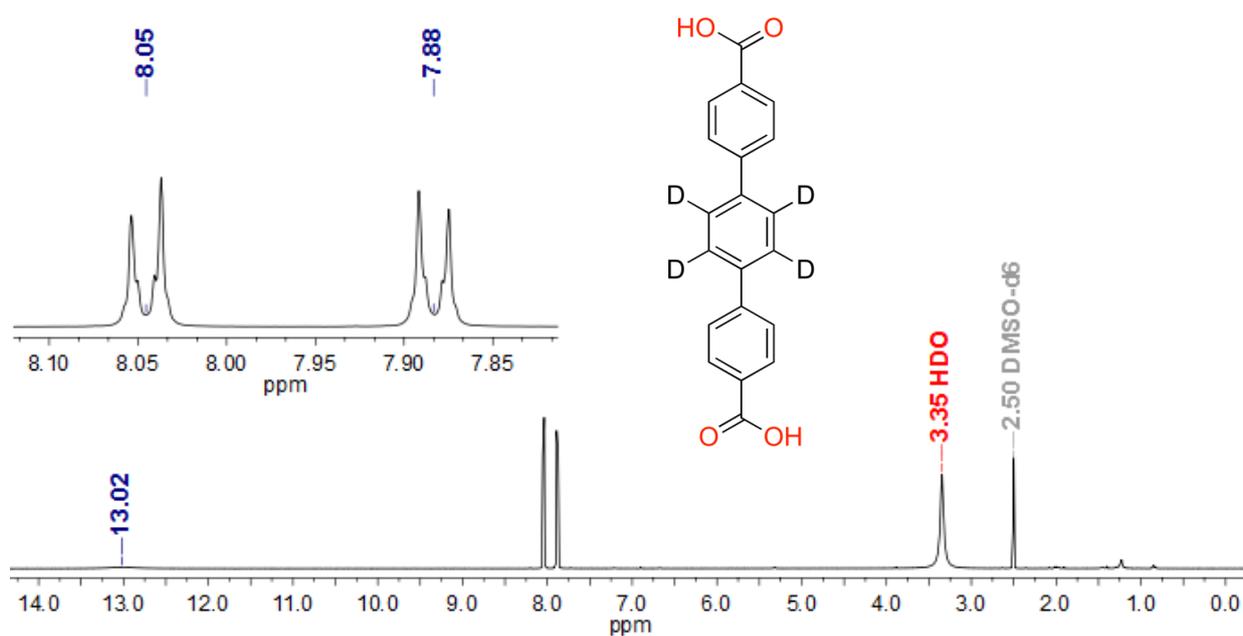


Figura 7.19 Espectro de <sup>1</sup>H-NMR del compuesto **L1-d<sub>4</sub>** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

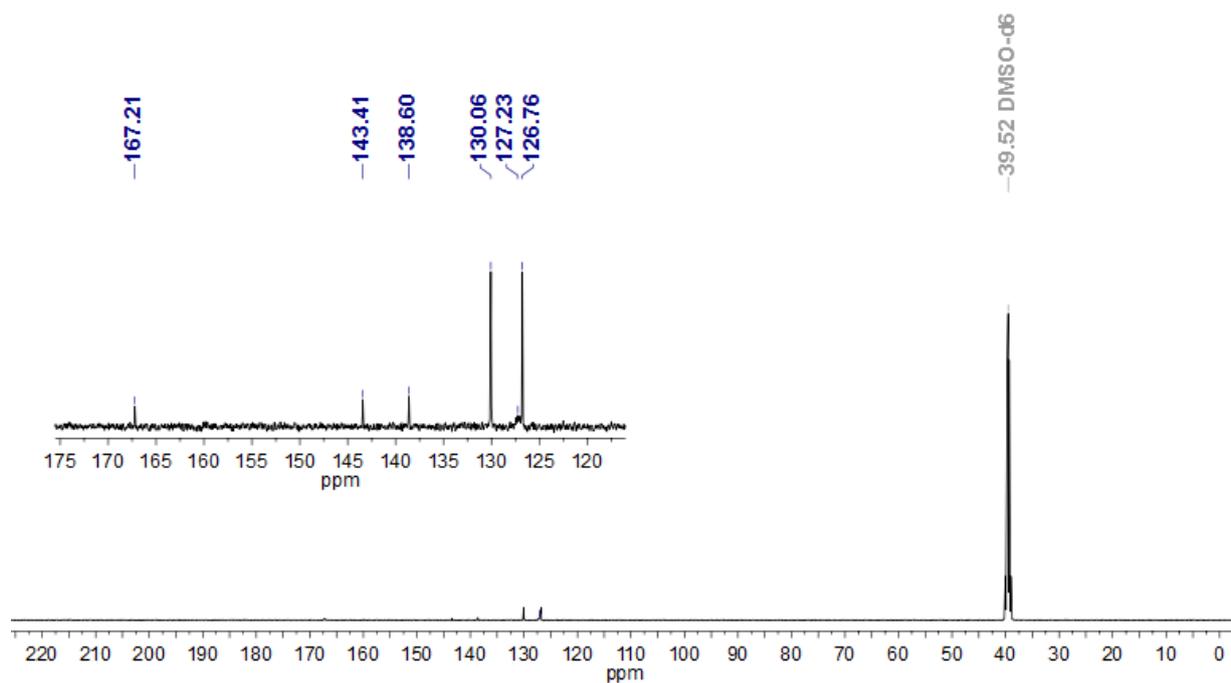


Figura 7.20 Espectro de <sup>13</sup>C-NMR del compuesto **L1-d<sub>4</sub>** (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

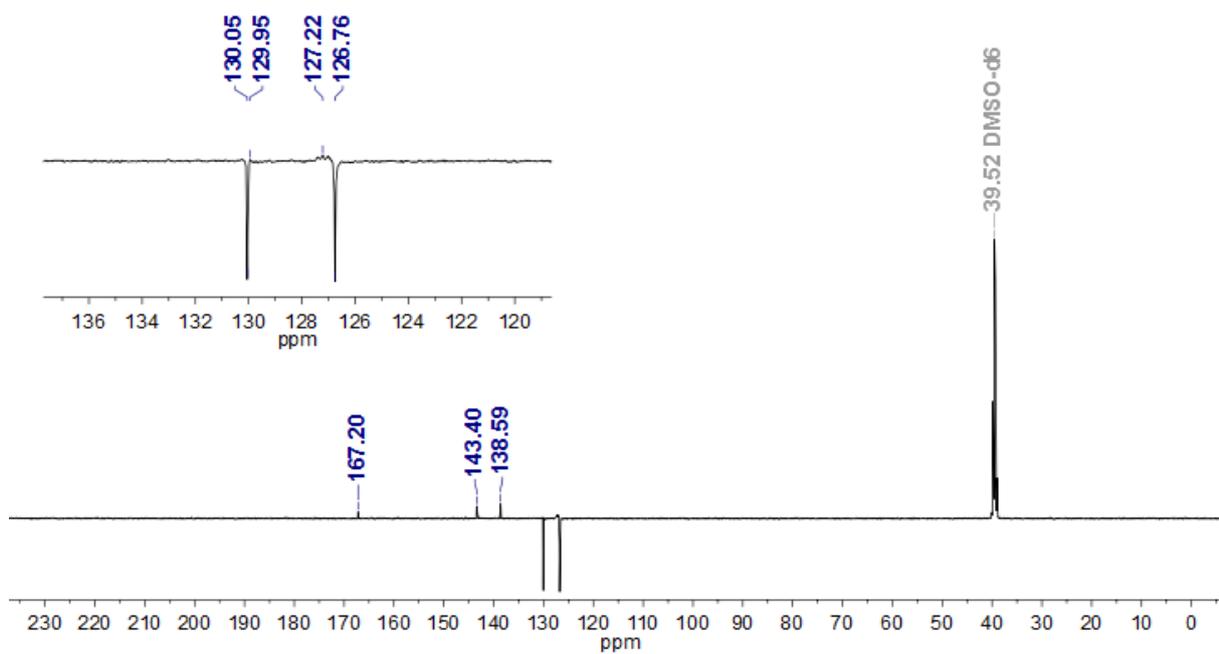


Figura 7.21 Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR APT del compuesto **L1-d<sub>4</sub>** (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

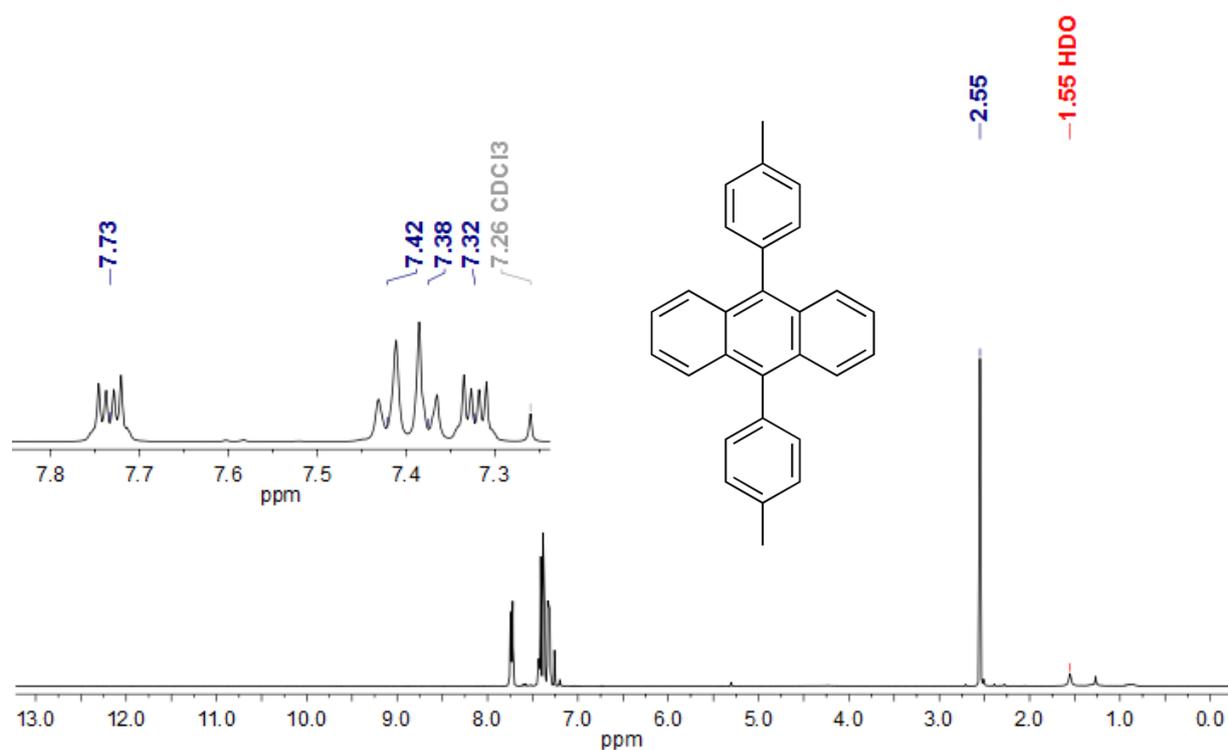


Figura 7.22 Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del compuesto H1 (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

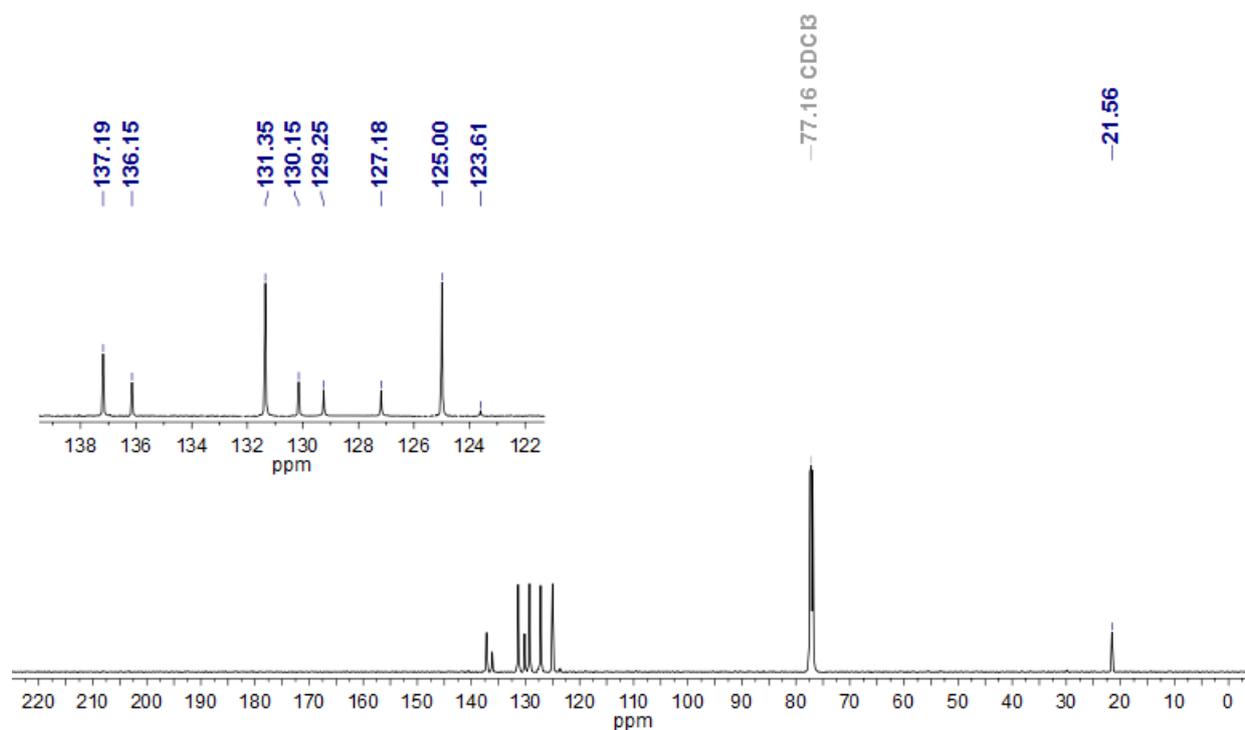


Figura 7.23 Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  del compuesto H1 (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

## 7.2 Espectros de NMR bidimensionales en disolución

Tabla 7.1 Resumen de datos para la asignación de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mediante NMR en dos dimensiones para ligante **L1**

Carbono	$\delta$ (ppm)	Tipo de $^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$ (ppm) [J en Hz]	HMBC (ppm) [# de enlaces]
1	128.09	CH	H-1, m (7.87-7.88)	H-4 (7.88) [4]
2	139.22	C		H-1 (8.05) [2] H-4 (7.88) [3]
3	130.44	C		H-1 (8.05) [3] H-4 (7.88) [2] H-5 (7.88) [3]
4	127.22	CH	H-4, m (7.87-7.88)	H-1 (8.05) [4] H-5 (7.88) [2]
5	130.66	CH	H-5, d (8.05) [8.4]	H-4 (7.88) [2]
6	143.91	C		H-4 (7.88) [3] H-5 (7.88) [2]
7	167.64	C		H-5 (7.88) [3]

Tabla 7.2 Resumen de datos para la asignación de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  mediante NMR en dos dimensiones para ligante **L1-d<sub>4</sub>**

Carbono	$\delta$ (ppm)	Tipo de $^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$ (ppm) [J en Hz]	HMBC (ppm) [# de enlaces]
1'	127.21	C		H-4' (7.88) [4]
2'	138.59	C		H-4' (7.88) [3]
3'	129.95	C		H-4' (7.88) [2] H-5' (7.88) [3]
4'	126.76	CH	H-4', d (7.88) [8.4]	H-5' (7.88) [2]
5'	130.05	CH	H-5', d (8.05) [8.4]	H-4' (7.88) [2]
6'	143.40	C		H-5' (7.88) [2]
7'	167.20	C		H-5' (7.88) [3]

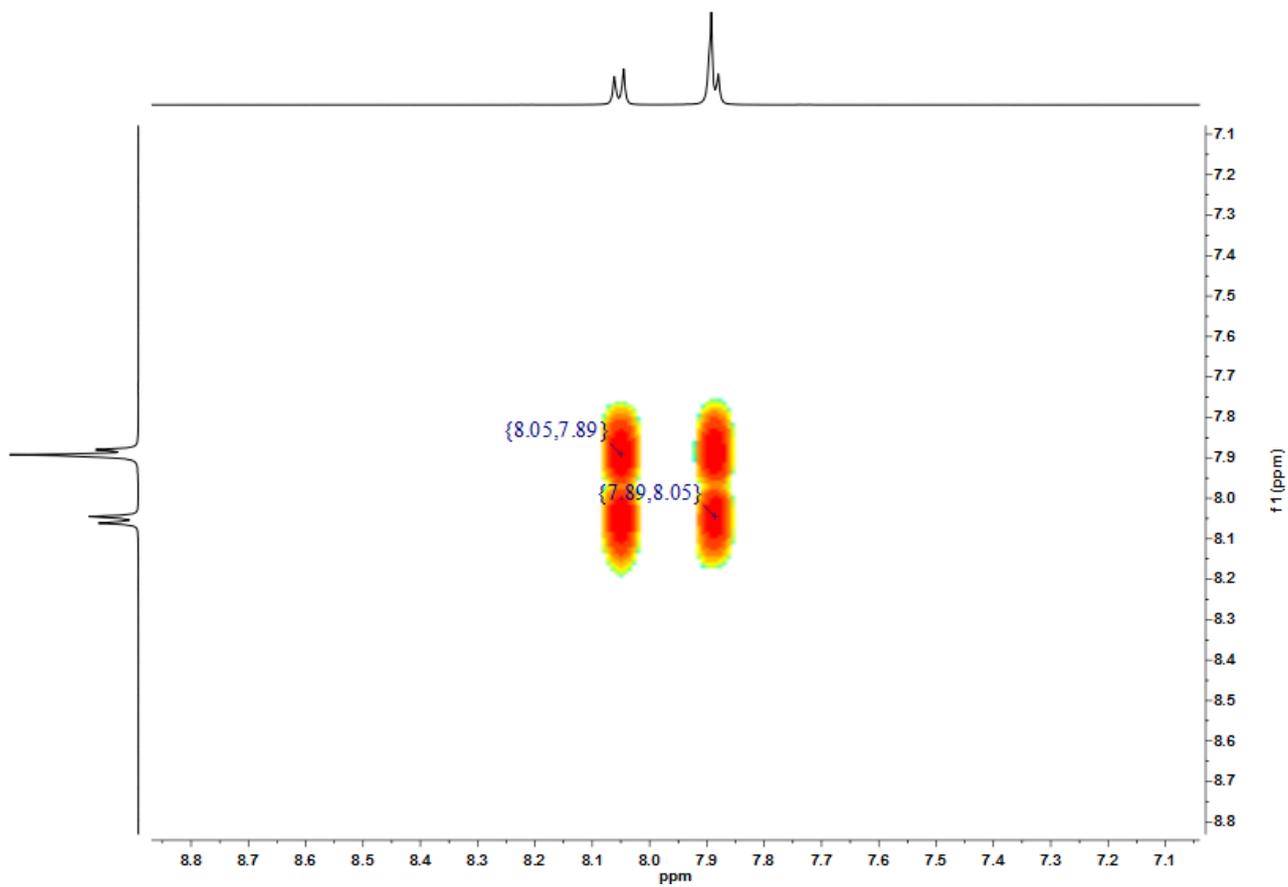


Figura 7.24 Espectro COSY del compuesto **L1** (H<sub>2</sub>TPDC)  
(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

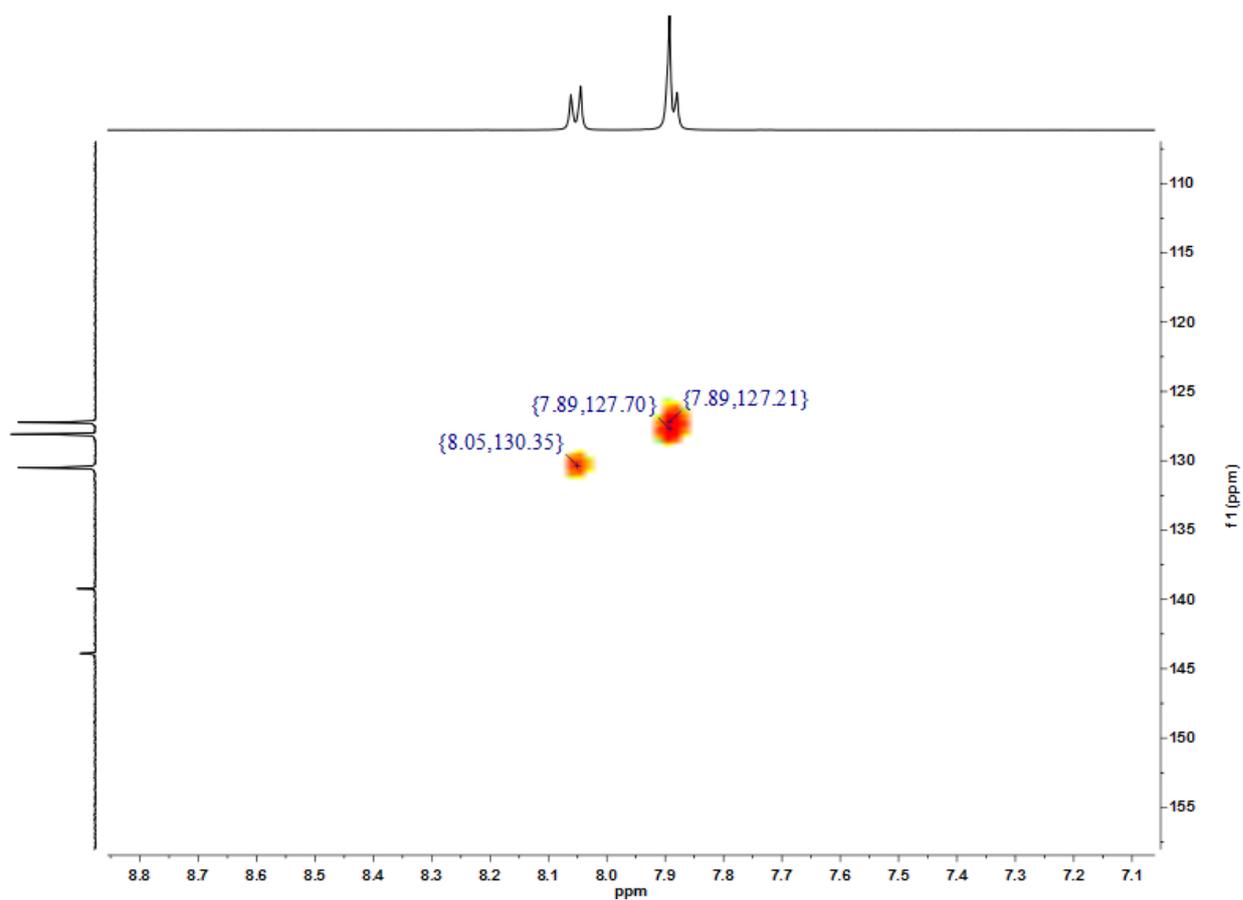


Figura 7.25 Espectro HSQC del compuesto L1 (H<sub>2</sub>TPDC)  
(75 y 500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

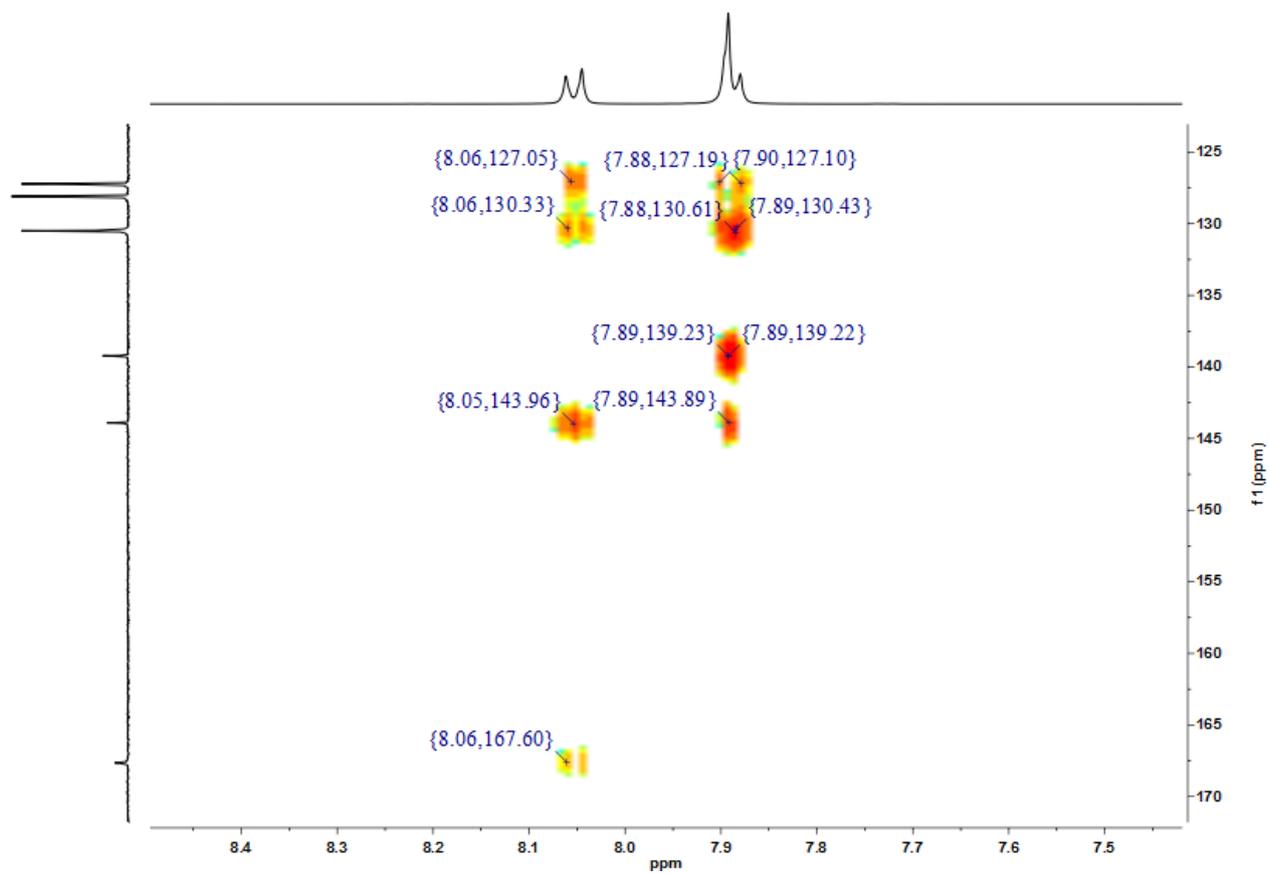


Figura 7.26 Espectro HMBC del compuesto L1 (H<sub>2</sub>TPDC)  
(75 y 500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

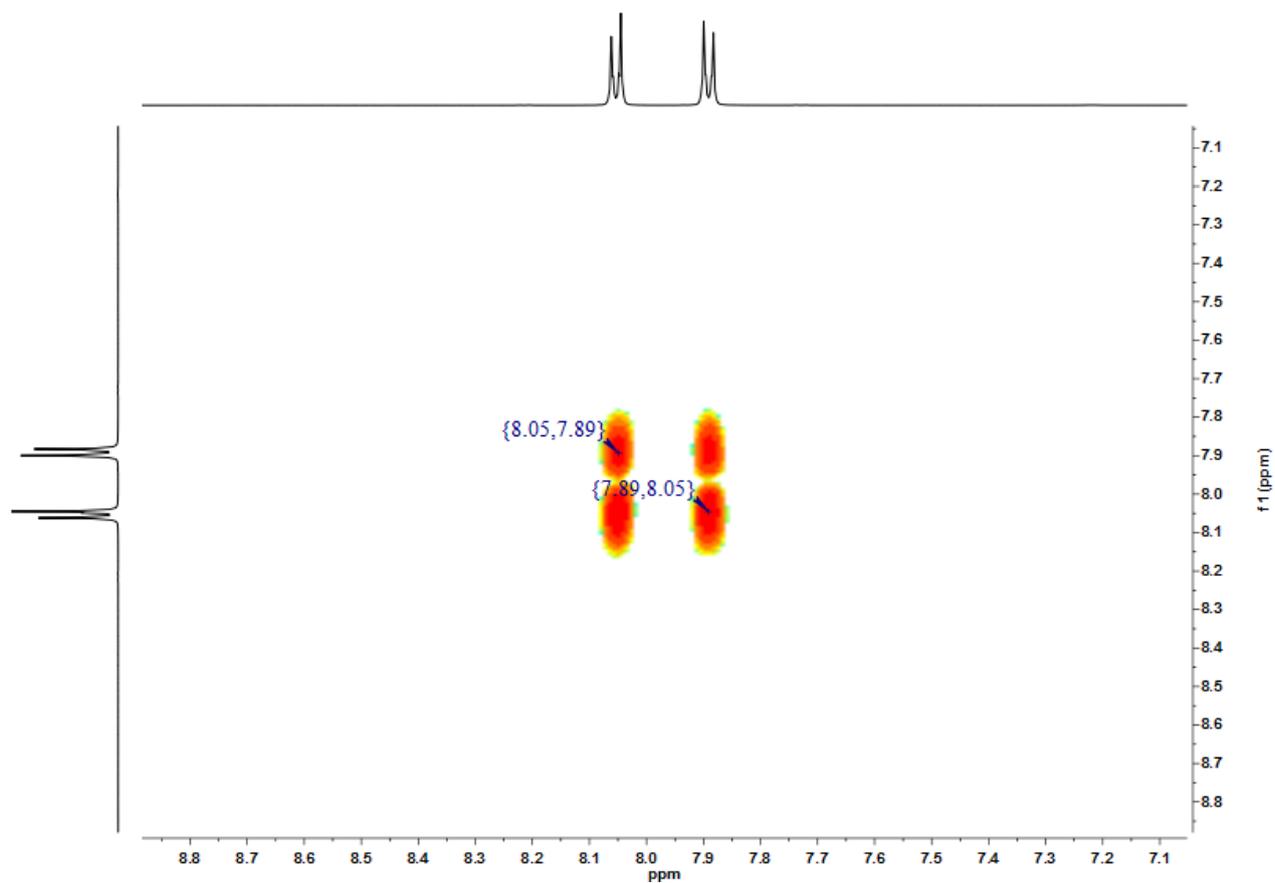


Figura 7.27 Espectro COSY del compuesto **L1-*d*<sub>4</sub>** (H<sub>2</sub>TPDC-*d*<sub>4</sub>)  
(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

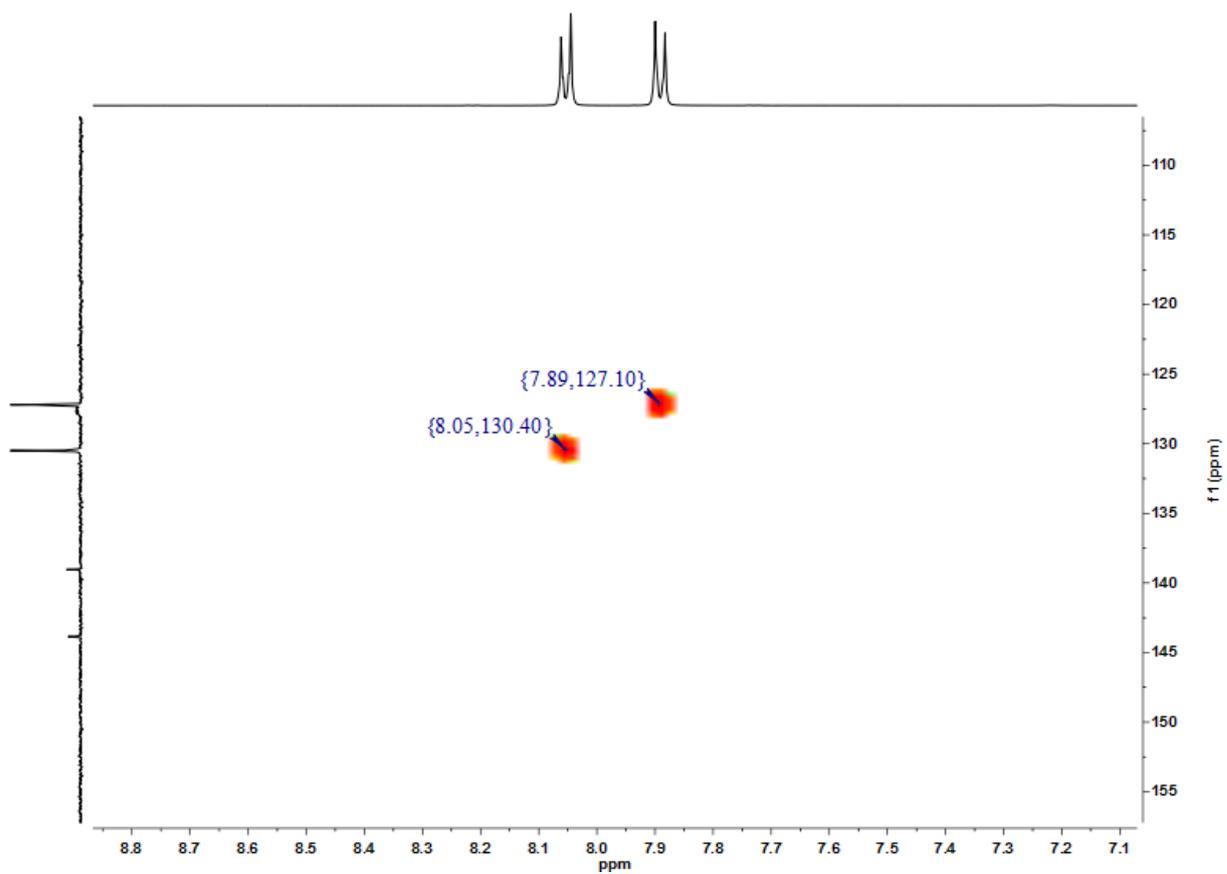


Figura 7.28 Espectro HSQC del compuesto **L1- $d_4$**  ( $\text{H}_2\text{TPDC-}d_4$ )  
(75 y 500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

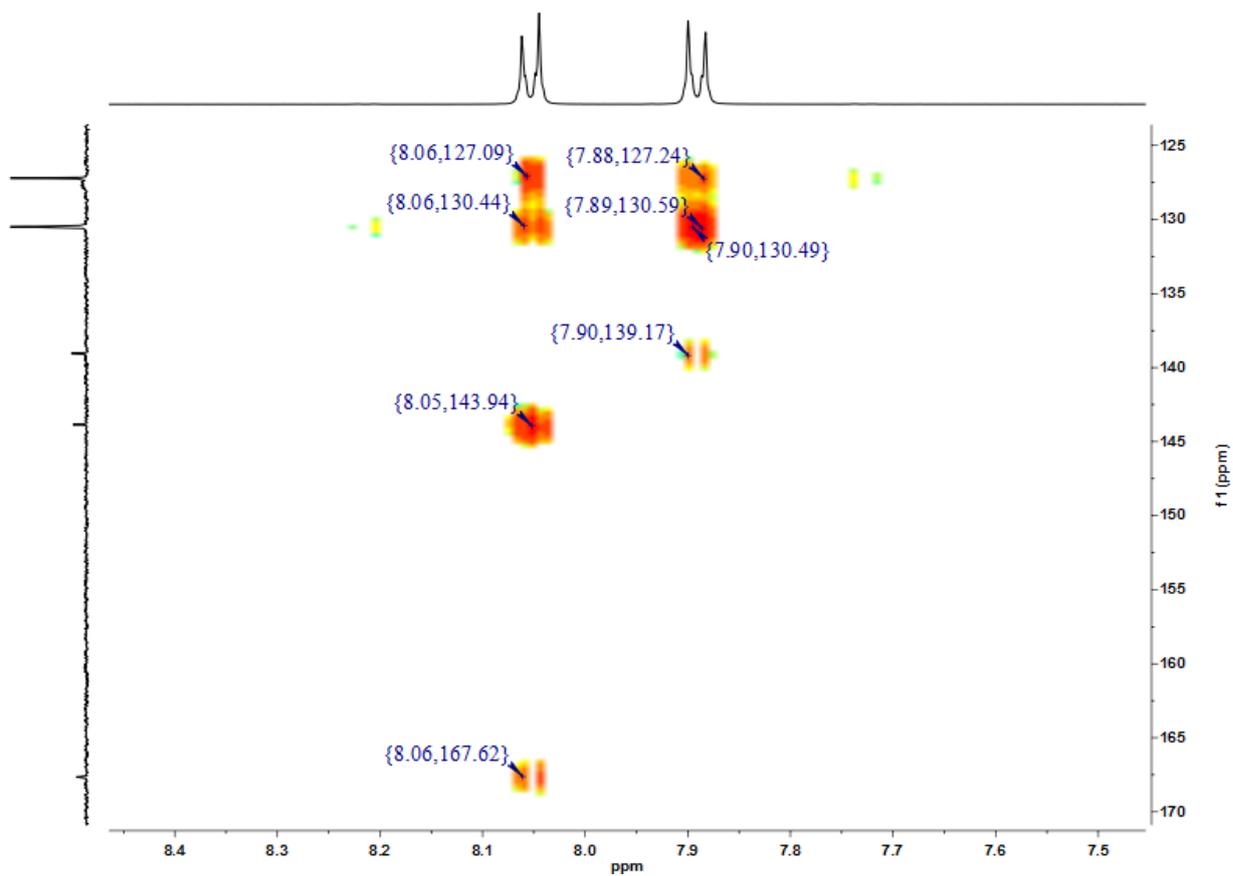


Figura 7.29 Espectro HMBC del compuesto **L1- $d_4$**  ( $\text{H}_2\text{TPDC-}d_4$ )  
(75 y 500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

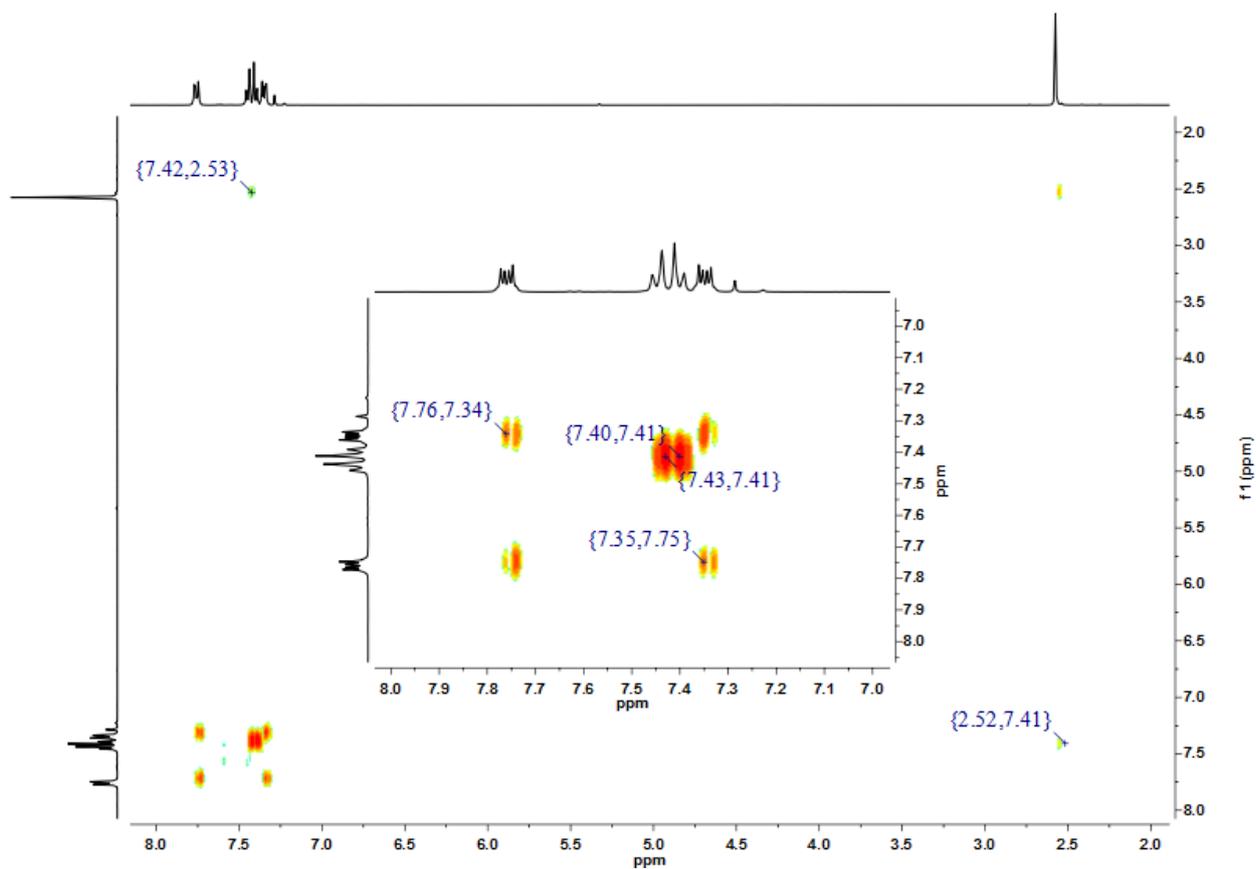


Figura 7.30 Espectro COSY del compuesto H1 (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

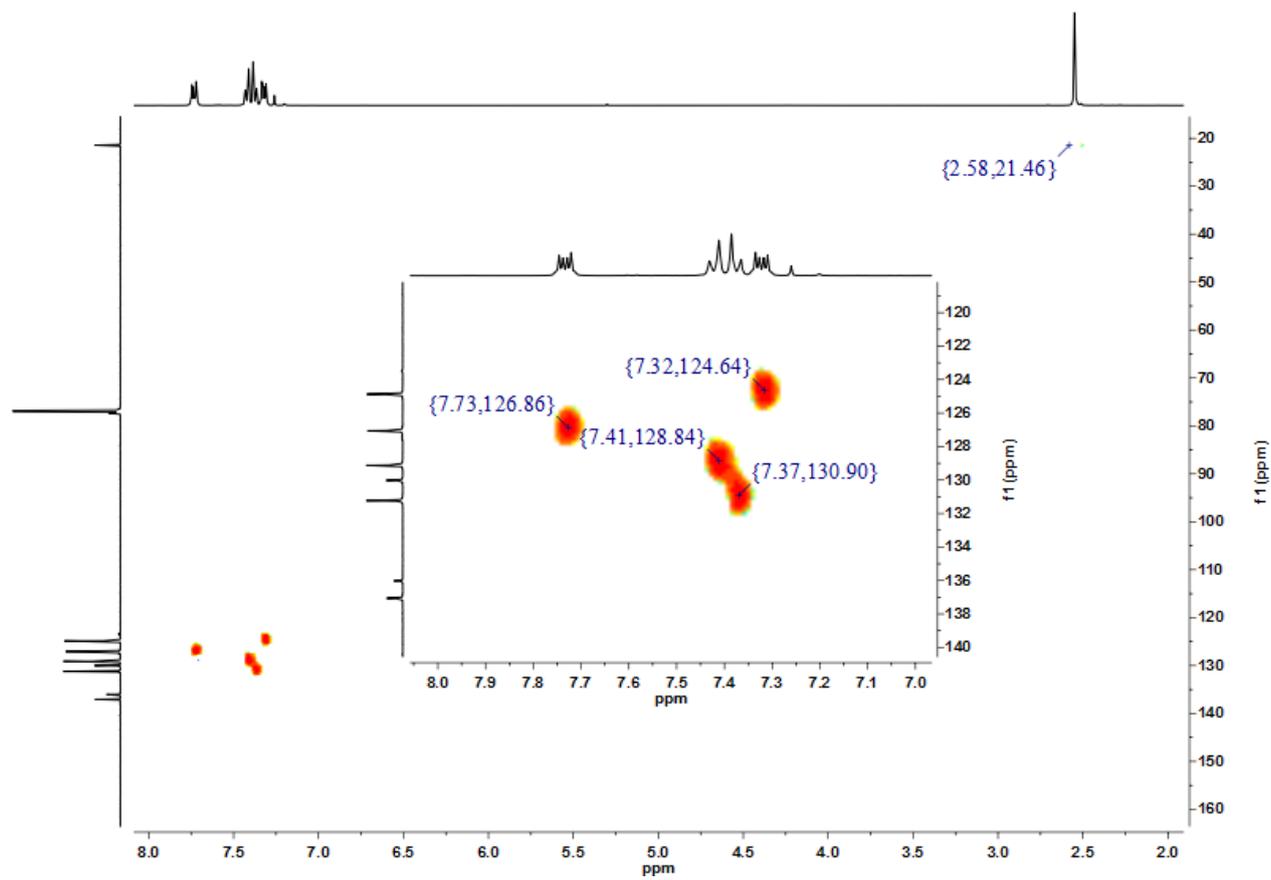


Figura 7.31 Espectro HSQC del compuesto H1 (75 y 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

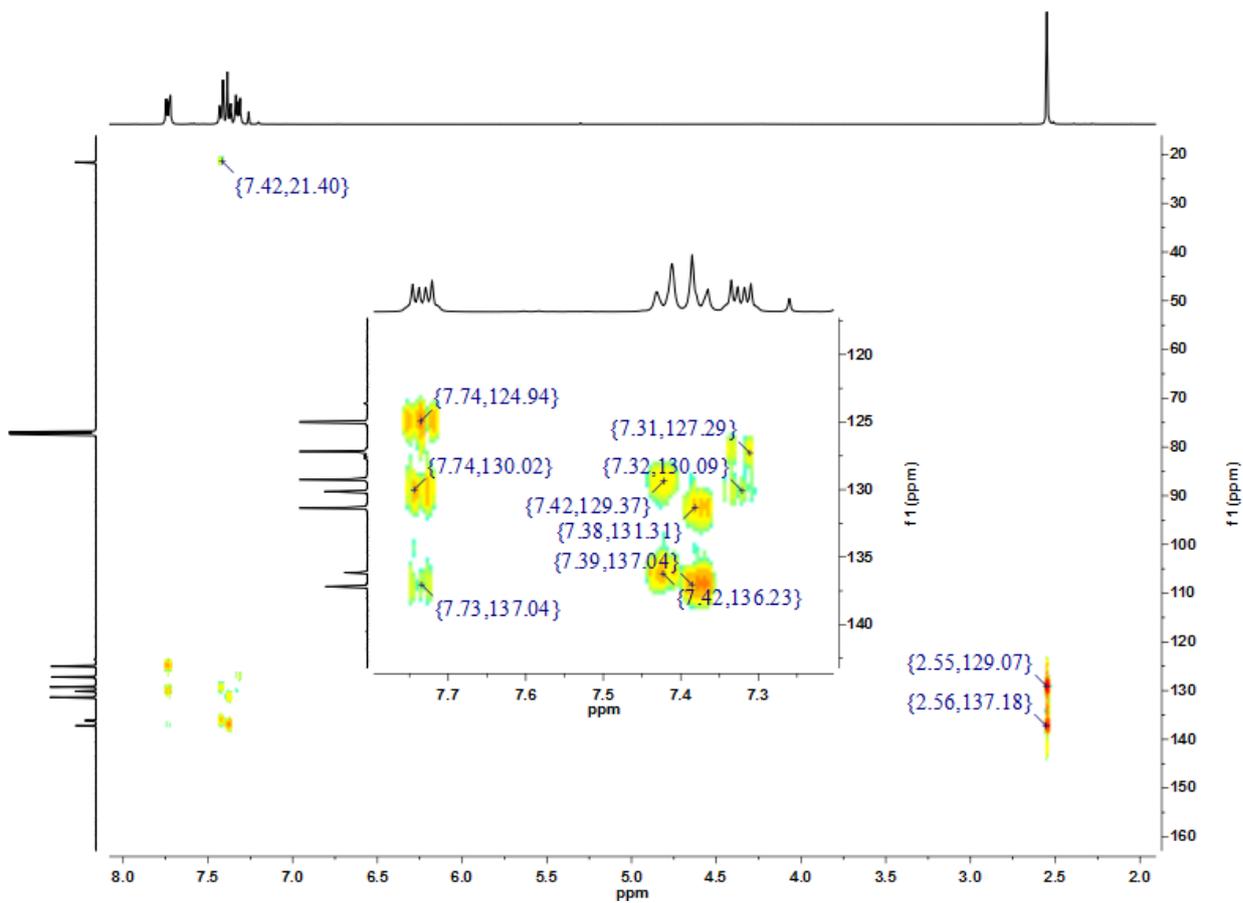


Figura 7.32 Espectro HMBC del compuesto H1 (75 y 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

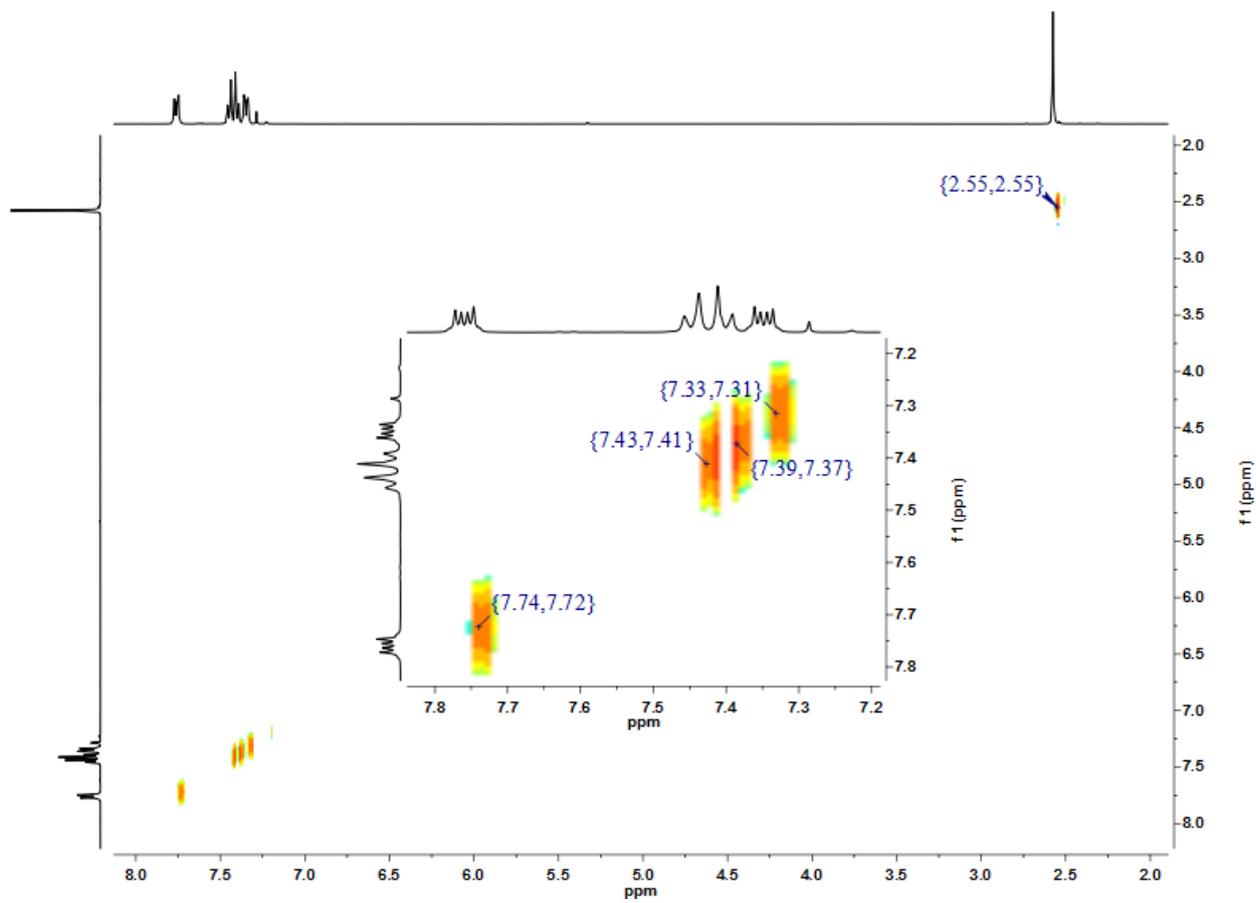


Figura 7.33 Espectro NOESY del compuesto **H1** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

### 7.3 Análisis térmicos

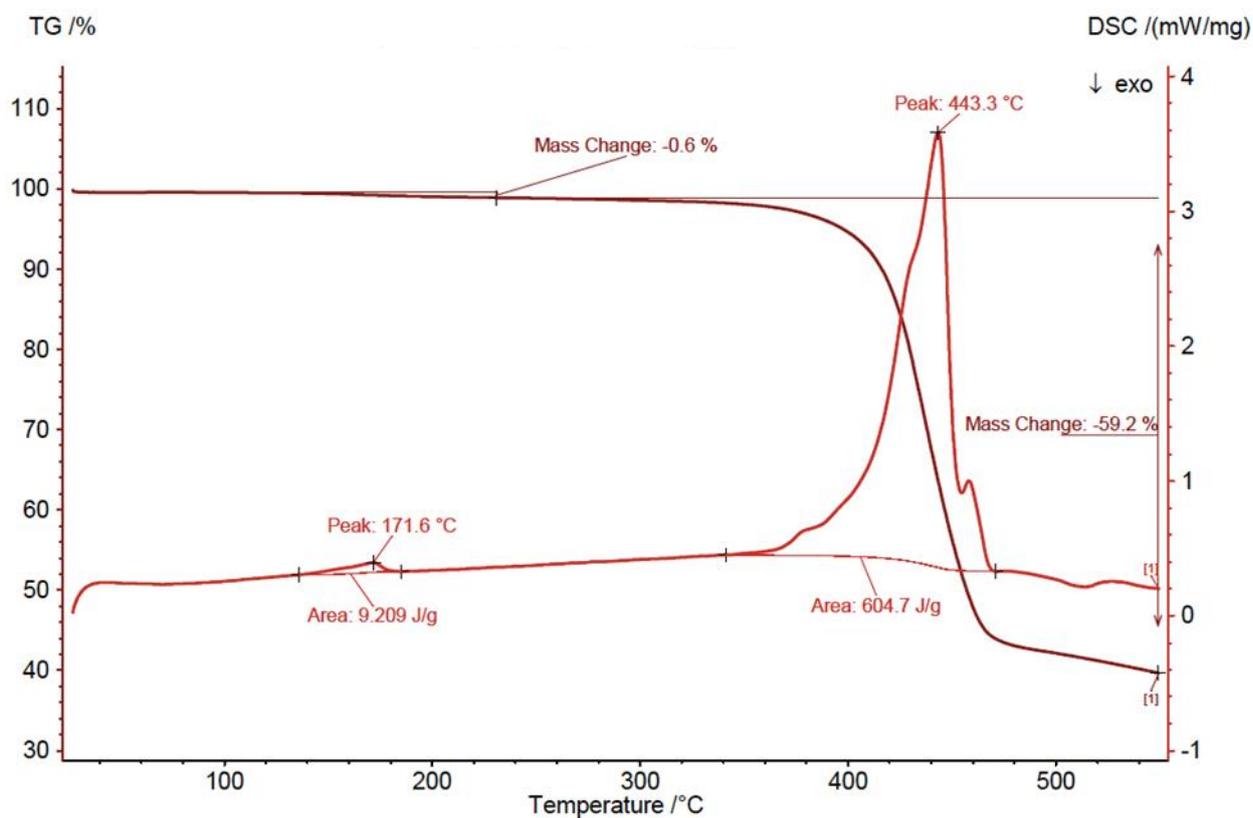


Figura 7.34 Curvas de DSC y TGA del compuesto L1 (H<sub>2</sub>TPDC)

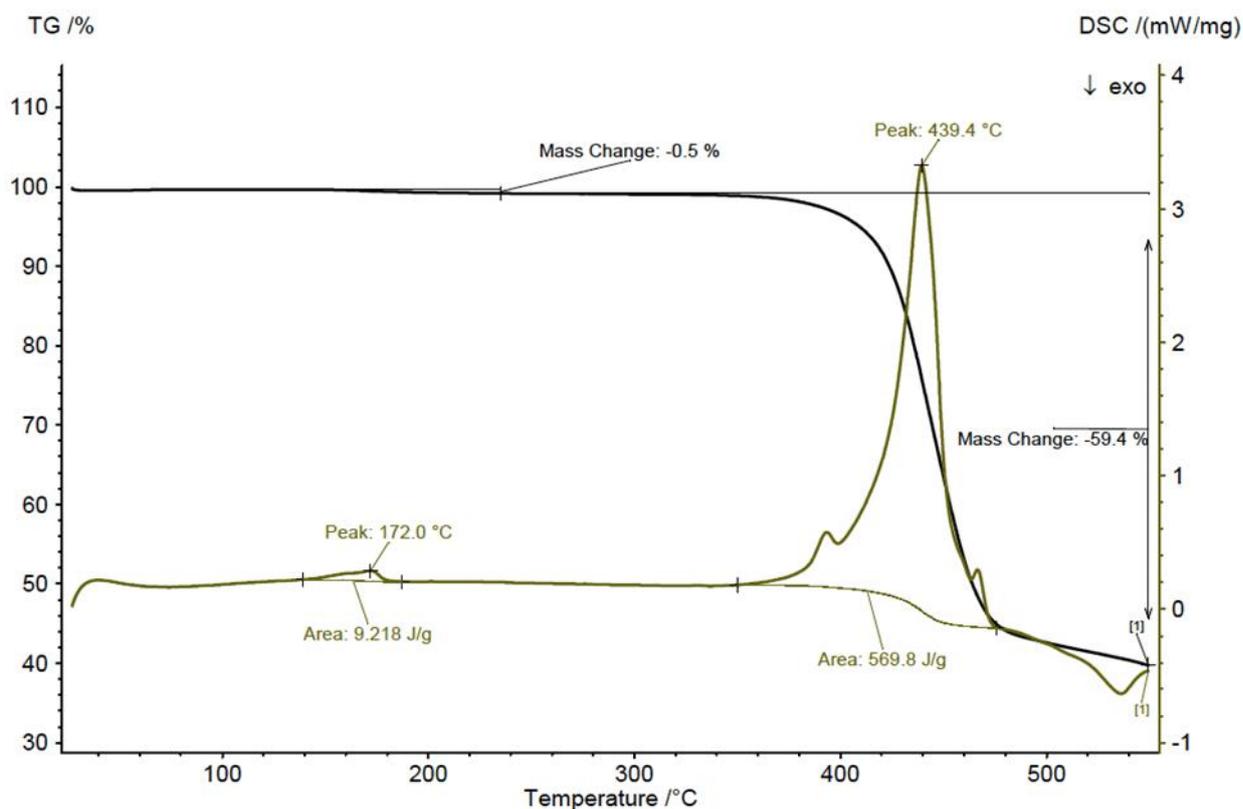


Figura 7.35 Curvas de DSC y TGA del compuesto L1-d<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>TPDC-d<sub>4</sub>)

## 7.4 Datos cristalográficos

Tabla 7.3 Datos cristalográficos y refinamiento de estructura **H1** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

<b>Disolvente</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub>
<b>Masa molecular</b>	358.45 uma
<b>Temperatura</b>	100 K
<b>Longitud de onda</b>	0.71073 Å
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	C2/c
<b>Parámetros de red</b>	$a = 12.6134(2) \text{ \AA}$ $b = 9.2648(2) \text{ \AA}$ $c = 17.3863(4) \text{ \AA}$  $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.4460(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
<b>Volúmen</b>	1948.65(7) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4
<b>Z'</b>	0.5
<b>Ángulos entre planos</b>	67.06°
<b>Densidad</b>	1.222 Mg/m <sup>3</sup>
<b>Coefficiente de absorción</b>	0.069 mm <sup>-1</sup>
<b>F (000)</b>	760
<b>Reflexiones colectadas</b>	23535
<b>Reflexiones independientes</b>	4283 [R(int.) = 0.0525]