

Síntesis de una red metal-orgánica tipo MOF-902 modificada con el ligando orgánico 2,2'-  
bipiridina-5,5'-dicarbaldehído

Maria Fernanda Medina González

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Fernando Martínez Ortega

Doctor en Química

Codirector

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Doctor en Ciencias e Ingeniería de los Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Pregrado en Química

Bucaramanga

2023

**Dedicatoria**

*A William J. Medina y Gloria A. González*

### Agradecimientos

Un especial agradecimiento al Profesor **Fernando Martínez Ortega** por la guianza y apoyo durante el proyecto, por todos sus consejos y por permitirme trabajar en su grupo de investigación.

Al Profesor **José Antonio Henao Martínez** por su calidez como persona y maestro, por su constante colaboración y como evaluador del proyecto. Así mismo, al Grupo de Investigación en Química Estructural **GIQUE** y al personal de trabajo por su amabilidad y colaboración en la toma de muestras.

Al grupo de investigación en polímeros **GIP** por su colaboración en la toma de espectros de análisis termogravimétrico (TGA) y al profesor **Gustavo Emilio Ramírez Caballero** por su apoyo y codirección en el trabajo.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Programa Ecosistema Científico-Colombia Científica del Fondo Francisco José de Caldas; mediante el desarrollo del proyecto No 5.

A la **Universidad Industrial de Santander** por su apoyo mediante el proyecto 2500 de la DIEF de Ciencias y al **Parque tecnológico Guatiguará** por permitirme el uso de sus instalaciones.

Al grupo de investigación en catálisis **CICAT** y a los miembros del grupo por su amabilidad y colaboración.

A **Andrés Felipe Villamizar** por su valiosa colaboración, por sus enseñanzas y consejos los cuales me ayudaron a crecer como persona y profesional. Por su preciada amistad y apoyo incondicional.

A mis compañeras de laboratorio **Laura Valdivieso** por su amistad y colaboración, por las tardes de café, las charlas tratando de resolver nuestros dilemas y el agradable ambiente de trabajo en nuestro laboratorio y **Danna Malaver** por su colaboración y compañía durante el trabajo en el laboratorio de fotocátalisis.

A mi papá **William J. Medina**, por su apoyo y valiosos consejos, por influirme el amor a la ciencia que me llevo a este maravilloso mundo y a este momento. A mi mamá, **Gloria A. González** por su constante amor y apoyo, por creer en mi cuando más lo necesité. Ustedes fueron mi inspiración en este logro.

**Tabla de contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	16
1 Objetivos.....	19
1.1 Objetivo general.....	19
1.2 Objetivos específicos .....	19
2 Estado del arte .....	19
2.1 Redes Organometálicas MOFs .....	19
2.2 Métodos de Síntesis .....	24
2.3 Aplicaciones de las redes organometálicas.....	26
3 Parte experimental .....	28
3.1 Síntesis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina .....	31
3.2 Síntesis de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído .....	34
3.3 Síntesis de una MOF de titanio tipo 902 modificada.....	36
4 Discusión de resultados .....	37
4.1 Síntesis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina .....	38
4.2 Síntesis de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído .....	51
4.3 Síntesis de una MOF de titanio tipo 902 modificada.....	56
5 Conclusiones.....	74

Referencias Bibliográficas ..... 75

Apéndices..... 80

**Lista de Tablas**

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de reacción para la síntesis de 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina <b>3b</b> .. .....	38
Tabla 2. Porcentajes de pérdida de masa del perfil termogravimétrico de la MOF Ti <b>7</b> .....	63
Tabla 3. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para la MOF de titanio <b>7</b> y la MOF 902 reportada.....	70
Tabla 4. Parámetros, volumen de celda y $R_{wp}$ calculados para la MOF de Titanio <b>7</b> , reportados para la MOF-902, con grupo espacial $P6_3$ .....	73

### Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Representación de la conformación estructural de las MOFs .....	20
Figura 2. Representación del procedimiento de síntesis de la MOF-901 y MOF-902. a) generación in situ del cluster Ti-oxo y los grupos aldehído, y b) Modelo de espacio lleno de la estructura cristalina de la MOF-901 y la MOF-902 isorecticular, la cual contiene un ligando aldehído de mayor longitud. Color de los átomos: Ti, azul; C, negro; H, rosado; y capa secundaria, anaranjado (Nguyen et al., 2017) .....	23
Figura 3. Esquema representativo de los tres tipos de fotocatalizadores en la MOF. Tipo I, clusters inorgánicos que actúan como nanosemiconductores monodispersos; tipo II, ligandos orgánicos fotocatalíticos ideales para la heterogenización de moléculas; tipo III , la unidad fotocatalítica se encapsula como molécula huésped en las cavidades de la MOF (Zeng et al., 2016).....	28
Figura 4. Espectro FTIR de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3a</b> .....	45
Figura 5. Comparación de los espectros de infrarrojo de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina <b>1</b> y 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina <b>3a</b> .....	46
Figura 6. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina <b>3a</b> .....	48
Figura 7. Espectro de <sup>13</sup> C-APT de la bipiridina <b>3a</b> (CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz).....	50
Figura 8. Diagrama ORTEP de la bipiridina <b>3a</b> y parámetros de la celda unidad.....	51
Figura 9. Espectro infrarrojo, FTIR, de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, <b>4</b> .....	53
Figura 10. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, <b>4</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz) .....	54
Figura 11. Espectro de <sup>13</sup> C-APT de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, <b>4</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 100 MHz) .....	56

Figura 12. Espectro infrarrojo, FTIR, de la MOF-902-modificada con el ligando <b>4</b> .....	58
Figura 13. Comparación de los espectros de infrarrojo de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído <b>4</b> con la MOF de Ti <b>7</b> .....	60
Figura 14. Espectro de $^1\text{H}$ -RMN y expansión de la región de frecuencias altas de la MOF-902 modificada con el ligando <b>4</b> (DMSO- $d_6$ , 100 MHz).....	62
Figura 15. Análisis termogravimétrico, TGA, de la MOF de Ti <b>7</b> activada.....	64
Figura 16. Perfil termogravimétrico de la MOF-902 reportada bajo atmósfera de aire (Nguyen et al., 2017).....	66
Figura 17. Espectro UV-Vis de Reflectancia Difusa de la MOF <b>7</b> activada e imagen del producto obtenido.....	67
Figura 18. Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de la MOF-902 activada e imagen del material (Nguyen et al., 2017).....	68
Figura 19. Cálculo de $E_g$ para la MOF de titanio <b>7</b> .....	69
Figura 20. Isotherma de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ a 77 K para la MOF de titanio <b>7</b> .....	70
Figura 21. Difractograma obtenido para la MOF de Ti <b>7</b> , experimental y normalizado. Sistema ortorrómbico $a= 10.78006 \text{ \AA}$ $b= 7.95354 \text{ \AA}$ $c= 3.87750 \text{ \AA}$ , $\text{Vol}= 332.46 \text{ \AA}^3$ .....	72
Figura 22. Difractograma reportado de la MOF-902 (Nguyen et al., 2017).....	73

**Lista de esquemas**

	<b>Pág.</b>
Esquema 1. Hidrólisis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina <b>3a</b> .....	51
Esquema 2. Síntesis de una MOF de Titanio <b>7</b> .....	57

## Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Espectro infrarrojo, FTIR, correspondiente a 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, <b>1</b> .....	80
Apéndice B. Espectro de infrarrojo, FTIR, de la succinimida <b>2</b> .....	81
Apéndice C. Espectro infrarrojo, FTIR, de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3b</b> .....	82
Apéndice D. Espectro RMN <sup>1</sup> H de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3b</b> .....	83
Apéndice E. Espectro de RMN <sup>13</sup> C APT de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3b</b> .....	84
Apéndice F. Espectro infrarrojo, FTIR, de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3c</b> .....	85
Apéndice G. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3c</b> .....	86
Apéndice H. Espectro de RMN <sup>13</sup> C APT de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina, <b>3c</b> .....	87
Apéndice I. Espectro de <sup>1</sup> H-RMN de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, <b>4</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz).....	88
Apéndice J. Espectro de <sup>13</sup> C-APT de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, <b>4</b> (DMSO-d <sub>6</sub> , 100 MHz).....	89
Apéndice K. Espectro de infrarrojo, FTIR, del ácido 4-aminobenzoico, <b>5</b> .....	90

**Glosario**

AIBN	Azobisisobutironitrilo
APT	Prueba de protones adjuntos (Attached Proton Test)
ATR	Reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflectance)
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
CC	Cromatografía en columna
CCF	Cromatografía de capa fina
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo Deuterado
CICAT	Centro de Investigación e Catálisis
COF	Redes Covalentes orgánicas (Covalent Organic Frameworks)
d	Doblete
eq	equivalentes
eV	Electrón-voltio
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
g	Gramos
g/mol	Gramos por mol
Hz	Hertz
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	multiplete
MIL	MOF reportada por el Instituto Lavoisier (Materials of Institut Lavoisier)
mL	Mililitros
min	Minutos
MOF	Redes Organo-metálicas (Metal Organic Framework)

NPs	Nanopartículas
p.f	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
PXRD	Difracción de Rayos X en polvo (Powder X ray Diffraction)
$R_f$	Factor de retención
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
t	Triplete
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
UiO	MOF reportada por la Universidad de Oslo
u.a	Unidades arbitrarias
UV-Vis-RD	Espectroscopía de Ultravioleta visible por reflectancia difusa

## Resumen

**Título:** Síntesis de una red metal-orgánica tipo MOF-902 modificada con el ligando orgánico 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído\*

**Autor:** Maria Fernanda Medina González\*\*

**Palabras Clave:** Redes-organometálicas, MOF de Titanio, bipiridina-dicarbaldehído, modificación del ligando orgánico.

Las redes metal-orgánicas (MOFs) han despertado interés como una novedosa clase de materiales construidos mediante la unión de ligandos orgánicos y clusters de átomos metálicos que forman estructuras porosas y cristalinas. Las redes metal-orgánicas de titanio (Ti-MOFs) son considerados uno de los materiales más atractivos debido a sus prometedoras propiedades fotocatalíticas, estabilidad química y características únicas. No obstante, la química de los Ti-MOFs presenta desafíos sintéticos atribuidos a la alta reactividad de los precursores de titanio, lo cual impide la compatibilidad entre los ligandos orgánicos y las sales de titanio, limitando así la síntesis y diversidad de estos materiales. Por consiguiente, resulta imperativo diseñar metodologías que permitan superar estos desafíos sintéticos. En el presente proyecto se propuso la síntesis de un MOF de titanio empleando el método de combinación coordinada-covalente, que fusiona la síntesis de MOFs y COFs. Esta estrategia posibilita la generación in situ de clusters de titanio junto con el ensamblaje simultáneo de la red. Se preparó un MOF de titanio siguiendo el protocolo reportado para la síntesis de la MOF-902, reportada por Nguyen en el 2017, con la modificación del ligando orgánico a 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído. Además, esta bipiridina, utilizada como ligando orgánico, fue sintetizada a partir de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina. Se preparó una MOF de titanio empleando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído como ligando orgánico e isopropóxido de titanio (IV) como precursor metálico. La caracterización del producto obtenido permitió determinar sus propiedades estructurales y fisicoquímicas, así como confirmar la síntesis de la MOF de titanio, la cual a pesar de presentar un área superficial de 120 m<sup>2</sup>/g, inferior a la de la MOF-902 reportada, exhibe una región de absorción de luz visible más amplia.

---

\*Trabajo de Grado

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Pregrado en Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor en Química. Codirector: Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Doctor en Ciencias e Ingeniería de los Materiales.

### Abstract

**Title:** Synthesis of a titanium MOF-902 modified with 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarbaldehyde as the organic ligand. \*

**Author:** Maria Fernanda Medina González<sup>1</sup>

**Key Words:** Metal-Organic-Frameworks, Titanium-MOFs, bipyridine dicarbaldehyde, organic ligand modification.

Metal Organic Frameworks (MOFs) have gained interest as a novel class of materials built by linking organic ligands and metal clusters that form porous and crystalline structures. Titanium based organic frameworks (Ti-MOFs) are considered one of the most appealing materials due to their promising photocatalytic properties, chemical stability, and unique features. However, the chemistry of Ti-MOFs involves synthetic challenges attributed to the high reactivity of titanium precursors, which makes the combination of organic linkers and titanium salts incompatible and thus limiting the synthesis and diversity of these promising materials. Therefore, there is a need to design methodologies to overcome these synthetic challenges. This study describes the synthesis of a titanium MOF using the coordination-covalent combination method in which the synthesis of metal and covalent organic frameworks is combined. This strategy allows the *in situ* generation of Ti clusters along with the framework assembly. A titanium MOF was prepared following the MOF-902, synthesis reported by Nguyen et al in 2017, with one exception, we modified the organic ligand to 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarbaldehyde. In addition, this bipyridine used as organic ligand was prepared from the 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine. A titanium organic framework was prepared using 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarbaldehyde as the organic linker and titanium (IV) isopropoxide as metal precursor. The characterization of the obtained product allowed us to determine its structural and physicochemical properties, and to confirm the synthesis of the titanium MOF. Despite having a surface area of 120 m<sup>2</sup>/g, lower than the reported MOF-902, it has a broader visible-light absorption region.

---

\*Research Work

<sup>1</sup>Science Faculty. Chemistry School. Chemistry bachelor's degree. Director: Prof. Fernando Martínez Ortega. *PhD*. Codirector: Prof. Gustavo Emilio Ramírez Caballero, *PhD*.

## Introducción

En la actualidad, nos enfrentamos a una escasez energética y a una gran problemática ambiental debido a la actividad industrial y al amplio consumo de energía originado por una población en constante crecimiento. La demanda global para encontrar soluciones y nuevas fuentes de energía renovable ha impulsado la búsqueda y el estudio de nuevos materiales basados en el aprovechamiento de la radiación solar (Banerjee et al., 2012). Las redes organometálicas (MOFs) son una novedosa clase de sólidos moleculares cristalinos que han atraído gran interés en la última década debido a sus innovadoras propiedades como su estabilidad química y térmica, alta porosidad, capacidad de adsorción, diversidad de componentes metálicos y orgánicos (Wang et al., 2012).

Hay un particular interés en el estudio de MOFs de titanio debido a que sus propiedades como materiales fotoactivos las hacen candidatos prometedores en diversas aplicaciones como fotoreducción y captura de dióxido de carbono (Sumida et al., 2012), almacenamiento de gases (Furukawa et al., 2013), degradación de sustancias contaminantes (Hou et al., 2014) y aplicaciones en fotocatalisis (Zhu et al., 2018), debido a que sus clusters de titanio y ligandos orgánicos presentes en la red actúan como antenas que absorben radiación visible.

La química de las redes organometálicas de titanio enfrenta un gran desafío con respecto a su preparación debido a la alta reactividad que poseen los precursores de titanio comúnmente usados, los cuales tienden a hidrolizarse rápidamente al entrar en contacto con agua, formando óxido de titanio. Por esta razón, al combinarlos junto a los ligandos orgánicos para la construcción de redes tipo MOF se presentan inconvenientes de incompatibilidad, conllevando a la formación de subproductos y estructuras impredecibles (Nguyen, 2021). La diversidad de las MOFs de titanio

reportadas en la literatura se encuentra limitada por la falta de metodologías apropiadas que permitan la unión de los clusters metálicos y los ligandos orgánicos que componen las redes.

Se han buscado diferentes estrategias que permitan obtener redes organometálicas de titanio, como el intercambio post sintético de los átomos metálicos ya presentes en la red por átomos de titanio, o metodologías en donde se modere la reactividad de los precursores de titanio como el uso de clusters metálicos previamente sintetizados o la generación *in-situ* de los clusters (Lu et al., 2023). Sin embargo, el uso de clusters previamente sintetizados, y luego usados en la síntesis de las MOFs junto con ligandos orgánicos, presenta inconvenientes debido a que su estabilidad se ve afectada en las condiciones de presión y temperatura fuertes lo que conlleva a la descomposición y remodelación de su estructura.

Una metodología propuesta con el fin de evitar este inconveniente es la preparación de las MOFs de Ti mediante el método de generación *insitu* del cluster en el cual se usa un precursor de titanio junto al ligando orgánico directamente en la reacción. Adicionalmente, junto a la generación *in-situ*, se ha propuesto una estrategia en la cual se combina la síntesis de las MOFs y las COFs (redes covalentes orgánicas), en donde la formación de enlaces covalentes y de coordinación proceden simultáneamente y a su vez permite la generación del cluster de titanio junto a la formación de la red (Zhu et al., 2018). La primera MOF de titanio exitosamente obtenida usando esta estrategia fue reportada por Nguyen y colaboradores (2017) (Nguyen et al., 2017), denominada MOF-902. La formación de la MOF-902 se llevó a cabo a partir de reacciones de condensación para la formación de enlaces imina entre grupos amino y aldehído de los ligandos orgánicos usados en la síntesis.

En consecuencia, en el presente trabajo se propone la preparación de una MOF de Ti, tipo MOF-902, con presencia del ligando bipyridina dicarbaldehído en su estructura, usando la

estrategia de combinación de síntesis de MOFs y COFs junto a la generación *insitu* del cluster de Ti, como se ha reportado previamente. Específicamente se llevó a cabo la síntesis del ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, posteriormente se estableció la metodología de síntesis adecuada para la obtención de la MOF de titanio.

## 1 Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Establecer una metodología de preparación de una red metal-orgánica de titanio tipo 902 modificada con el ligando orgánico 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído sintetizado.

### 1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el ligando estructural 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído usado en la preparación de la MOF de titanio tipo 902 modificada.
- Establecer una ruta de síntesis de la red metal-orgánica MOF-902 modificada con el ligando orgánico 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído mediante métodos solvotérmicos.
- Caracterizar espectroscópicamente la red metal-orgánica MOF-902 modificada mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de reflectancia difusa de UV-Vis (UV-Vis-RD), análisis de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X en polvo (PXRD).

## 2 Estado del arte

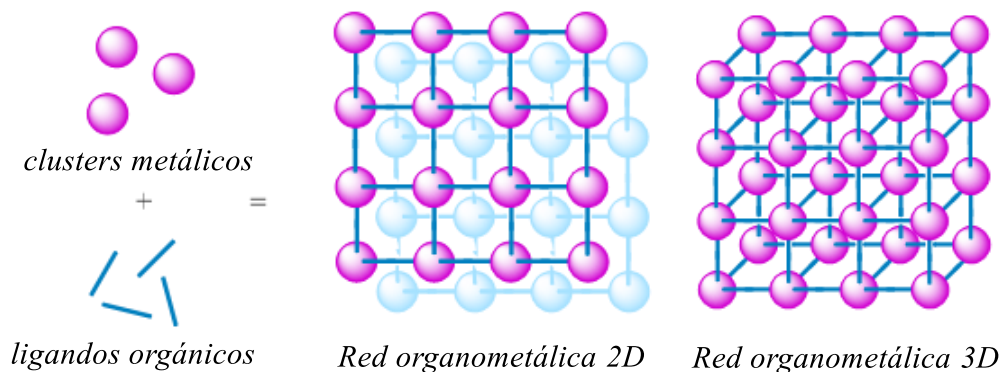
### 2.1 Redes Organometálicas MOFs

Las redes organometálicas o MOF son materiales cristalinos constituidos por la unión

de un cluster metálico con ligandos orgánicos por medio de enlaces de coordinación, formando redes organizadas mono-, di- o tridimensionales generando una porosidad permanente como ilustra la **Figura 1** (Furukawa et al., 2013). La estructura de las MOFs se forma por el autoensamblado entre las clusters metálicos que actúan como nodos y los ligandos orgánicos que funcionan como puentes (Han et al., 2020). La flexibilidad con la que pueden variar tanto en naturaleza como en el tamaño de los constituyentes orgánicos y metálicos que forman a la MOF, han hecho de estos materiales un área de estudio en crecimiento con la publicación de cientos de compuestos novedosos cada año (Nguyen, 2017).

### Figura 1.

*Representación de la conformación estructural de las MOFs*



Las MOFs son materiales que poseen grandes áreas superficiales, alta concentración de sitios activos, alta porosidad, cristalinidad definida y estabilidad térmica y química. Además, mantienen su estructura y cristalinidad al expandir sus constituyentes orgánicos o el intercambio metálico (Nguyen, 2017). Estas propiedades hacen que su estructura sea ideal para ser utilizadas en diversas áreas como la separación y almacenamiento de gases, captura de CO<sub>2</sub>, catálisis y fotocatalisis (Furukawa et al., 2013).

Ha habido un creciente interés en las MOFs conformadas por metales de alta valencia y ligandos orgánicos carboxílicos debido a que algunas MOFs de metales di- y trivalentes poseen baja estabilidad a temperaturas y presiones altas. Las MOFs de Ti (IV) se caracterizan por su estructura rígida, fuertes enlaces entre el metal y ligandos con grupos carboxilo y propiedades fotocatalíticas (Assi et al., 2017).

Una de las primeras MOFs de titanio porosa reportada fue la MIL-91 (MIL, Materials of Institut Lavoisier) con formula molecular  $Ti^{IV}O(H_2L)_n \cdot nH_2O$ , donde el bis-metil-piperacinfosfotano fue utilizado como ligando orgánico (L). La MIL-91 posee una estructura tridimensional con tamaño de poro de 4 Å y un área superficial BET de  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , preparada por síntesis hidrotérmica (Serre et al., 2006). En otro estudio se identificó a la MOF-91 como un material apto para la recuperación de  $CO_2$  debido a su estabilidad en agua y alta selectividad hacia este gas de efecto invernadero (Benoit et al., 2016).

Igualmente se ha reportado la síntesis de la primera MOF de titanio cristalina y porosa denotada MIL-125 con formula molecular  $Ti^{IV}O_8(OH)_4(L)_6$  y ácido tereftálico usado como ligando orgánico. La MIL-125 posee microporosidad, con cavidades tetraédricas y octaédricas con diámetros de 6 y 12.5 Å, respectivamente. La MIL-125 es fotoactiva en el rango UV y fue utilizada en la oxidación del alcohol bencílico en atmosfera de  $N_2$ . Se ha concluido que las propiedades fotoreductoras del material respaldan el gran potencial que tienen las MOF de titanio como sólidos porosos fotoactivos (Dan-Hardi et al., 2009).

Posteriormente, Fu y colaboradores, en el 2012, reportaron la síntesis del análogo aminado de la MIL-125, denotada como MIL-125-NH<sub>2</sub>, usando como ligando orgánico el 2-aminotereftalato. La presencia de los grupos NH<sub>2</sub> en el ligando orgánico no modificó la estructura de la MOF de Ti, pero si su absorción óptica en el rango de luz visible a diferencia

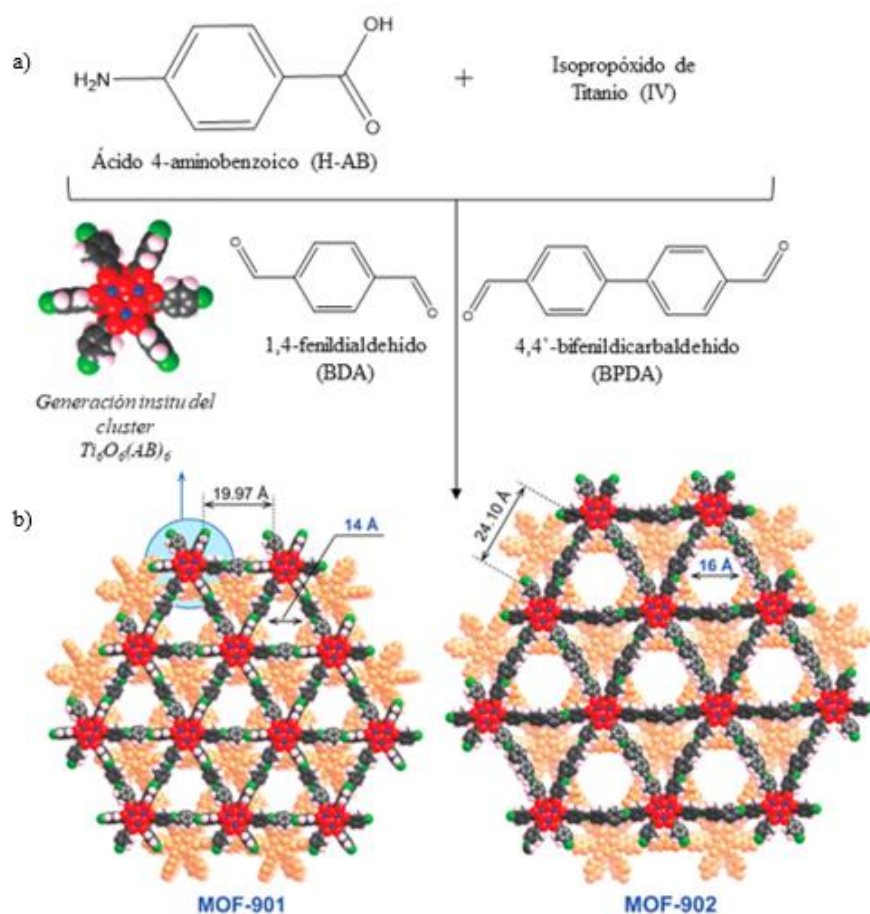
de la MIL-125. En ese estudio se usó la MIL-125-NH<sub>2</sub> como fotocatalizador activo en la fotoreducción de CO<sub>2</sub> a iones formato en presencia de acetonitrilo con trietanolamina como donador de electrones (Fu et al., 2012).

Otra clase de materiales cristalinos y porosos reportado recientemente son las redes covalentes orgánicas COFs (Covalent Organic Frameworks) (Cote et al., 2005), que están constituidas por bloques de construcción orgánicos unidos covalentemente por medio de reacciones reversibles de condensación, formando una estructura ordenada (Lohse & Bein, 2018). El tamaño, la simetría y la conectividad de los ligandos predefine la geometría de la red resultante cuyos enlaces covalentes otorgan alta estabilidad térmica a la red. Sus propiedades de alta porosidad, cristalinidad, diversidad de ligandos orgánicos y retención de geometría los hace materiales prometedores para usarlos en almacenamiento de gases, catálisis y optoelectrónica (Feng et al., 2012).

Nguyen, Gándara, Furukawa, Doan, et al. (2016) reportaron la preparación de una MOF de titanio (MOF-901), material cristalino con una estructura bidimensional, formulada como  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6(\text{L})_3$  con  $\text{L} = \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$ , usando como ligando orgánico el 1,4-dicarboxialdehído benceno. Esta MOF fue preparada en condiciones solvotérmicas y es la primera MOF obtenida combinando los procedimientos de la síntesis de una MOF y una COF. Su estructura cristalina está compuesta de capas porosas hexagonales con cavidades triangulares de 14 Å (**Figura 2**). La MOF-901 se usó como fotocatalizador heterogéneo en la polimerización del metilmetacrilato bajo radiación con luz visible sin pérdida de cristalinidad (Nguyen et al., 2016). Se observó que la MOF-901 superó la actividad catalítica de sólidos como TiO<sub>2</sub>, P-25, MIL-125-NH<sub>2</sub> y UiO-66-NH<sub>2</sub>.

**Figura 2.**

Representación del procedimiento de síntesis de la MOF-901 y MOF-902. a) generación in situ del cluster Ti-oxo y los grupos aldehído, y b) Modelo de espacio lleno de la estructura cristalina de la MOF-901 y la MOF-902 isorecticular, la cual contiene un ligando aldehído de mayor longitud. Color de los átomos: Ti, azul; C, negro; H, rosado; y capa secundaria, anaranjado (Nguyen et al., 2017)



En el 2017, Nguyen y colaboradores, publicaron la obtención de una red organometálica de titanio activa en el rango visible denominada MOF-902, conformada por el cluster hexamérico  $Ti^{IV}O_6(OCH_3)_6(AB)_3$  ( $AB$  = anión 4-aminobenzoato) y el ligando orgánico

4,4-bifenil-carbaldehído, los cuales se unen por medio de un enlace imina. La estructura de la MOF-902 es isorecticular a la MOF-901, presentando cavidades triangulares más grandes de 16 Å. En comparación con la MOF 901, se observó que la absorción de radiación de la MOF-902 se desplazó hacia el rango visible, esto debido al ligando orgánico usado que dispone dos anillos de benceno, el cual posee un mayor grado de conjugación y longitud. Por su parte, la MOF-902 presentó un alto desempeño como fotocatalizador activo en el rango visible en la polimerización de metilmetacrilato y estireno, observándose una mayor actividad de la MOF-901, MIL-125, MIL-125-NH<sub>2</sub> y P25-TiO<sub>2</sub> (Nguyen et al., 2017).

## 2.2 Métodos de Síntesis

Se han reportado diversas técnicas para la obtención de las redes organometálicas, hay algunas metodologías en las que se obtienen materiales con diferentes propiedades de tamaño de poro, área superficial y propiedades fisicoquímicas. El principal objetivo de la síntesis de las MOFs es establecer las condiciones de reacción que conlleven a la obtención de estructuras definidas, evitando la descomposición del ligando orgánico (Stock & Biswas, 2012).

En primer lugar, hay dos métodos de obtención de redes organometálicas: la síntesis directa, en la cual reaccionan las sales del metal con los ligandos orgánicos. Un segundo método, es la modificación post-síntesis, en donde se modifican MOFs ya sintetizadas. Esta técnica permite el intercambio del ligando orgánico o de iones metálicos alterando la estructura cristalina del material y se obtienen clusters bimetalicos en la estructura de la MOF, los cuales no se pueden obtener por métodos de síntesis directa. Esta modificación es posible gracias a la estabilidad química y térmica de las MOF (Chughtai et al., 2015).

La síntesis solvotérmica es uno de los métodos comúnmente utilizados, en la cual los precursores metálicos junto al ligando orgánico son disueltos en el solvente en un reactor sellado de teflón y llevados a un autoclave para la formación de la MOF. Los solventes más frecuentemente usados son dialquilformamidas, alcoholes y piridinas (Han et al., 2020). Esta síntesis ocurre a presión elevada, temperatura cercana o superior al punto de ebullición del solvente (entre 80 y 260°C), durante varias horas o días. La mayor ventaja de esta síntesis es que ofrece alta solubilidad de los precursores y conlleva a la formación de MOFs cristalinas con altos rendimientos y morfologías en la escala nano (Hashemi et al., 2017).

Otro método es la síntesis por microondas que se lleva a cabo a temperaturas superiores a 100°C y tiempos máximos de reacción de una hora (Stock & Biswas, 2012). En este método, una mezcla de los sustratos disuelta se transfiere a un reactor de teflón sellado e introducido a la unidad microondas (Lee et al., 2013). Es importante indicar que durante esta síntesis ocurre la conversión de energía electromagnética en energía térmica, al aplicar las microondas el momento dipolar de las moléculas en el reactor inducen rotaciones moleculares resultando un calentamiento acelerado de la fase líquida (Seetharaj et al., 2019). La ventaja de esta técnica es el corto tiempo de reacción y la obtención de MOFs nanométricas de alta pureza.

Otros métodos alternativos de preparación son los siguientes: (1) la síntesis mecanoquímica, en la cual se aplica una fuerza mecánica a la mezcla de la sal y el ligando orgánico en un molino. Las principales ventajas de esta técnica incluyen su ejecución a temperatura ambiente, es económica, los tiempos de reacción son cortos (10-60 minutos) y se considera una síntesis verde debido a que no se requiere el uso de solventes (Seetharaj et al., 2019). (2) la síntesis electroquímica, se emplean iones metálicos obtenidos de una disolución anódica los cuales reaccionan con el ligando orgánico disuelto y una sal conductora

en el medio de reacción. Este método se aplica para la obtención de MOFs a escala industrial (Lee et al., 2013; Safaei et al., 2019). Además, de los métodos previamente descritos, se han propuestos otros como la síntesis ionotérmica y sonoquímica, cada una de estas técnicas conlleva a la obtención de compuestos con diferente tamaño de partícula, distribución, morfología lo que influye en las propiedades del material y en su aplicación.

### 2.3 Aplicaciones de las redes organometálicas

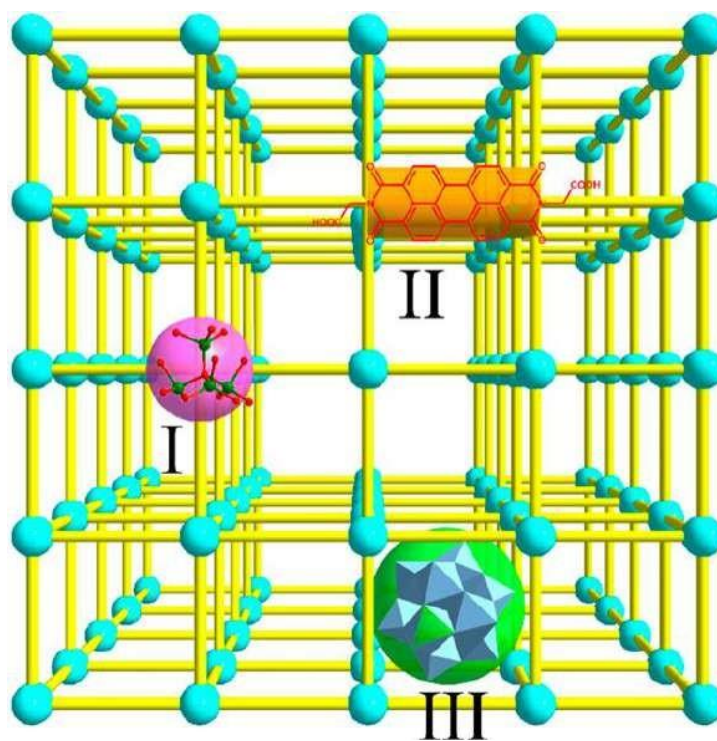
Las MOFs son candidatos ideales para la fotocatalisis debido a que son materiales porosos cristalinos, sus componentes (clusters metálicos, ligandos orgánicos y cavidades) pueden ser modificados y combinados. Sus cavidades uniformes benefician la interacción entre el sustrato y el catalizador y las MOFs son fáciles de separar de las mezclas de reacción, además pueden ser reutilizadas en múltiples reacciones extendiendo la vida útil del catalizador y disminuyendo residuos (Zeng et al., 2016).

La fotocatalisis basada en MOFs puede ser clasificada en tres clases según la unidad de su estructura que actúe como catalizador (**Figura 3**). En la fotocatalisis tipo I, los *clusters* oxometálicos actúan como puntos semiconductores fotocatalíticos aislados por los ligandos orgánicos y las cavidades de la estructura de la MOF, mejorando la densidad de sitios catalíticos y evita la agregación de estos puntos semiconductores. Estos tipos de MOF son usados en la reducción de CO<sub>2</sub>, así como en la degradación de contaminantes orgánicos en agua y aire. En el caso del tipo II, su estructura es una plataforma ideal para la inmovilización y estabilización de moléculas catalíticamente activas en el ligando orgánico debido a que los sitios activos están dispersos ordenadamente y su distancia puede ser ajustada modificando

la naturaleza y longitud del ligando, la estructura de la MOF permite la alta densidad y la distribución ordenada del compuesto; además que los fuertes enlaces de coordinación aseguran la reutilización y estabilidad de la MOF en la catálisis heterogénea. Por último, el tipo III se basa en la introducción post síntesis de especies fotocatalíticas del tamaño apropiado en los poros de las MOFs. La porosidad de la estructura provee espacio suficiente para la interacción entre el sustrato y el catalizador y así mismo otorga selectividad en tamaño para la fotocatalisis. Los compuestos más comunes en esta aplicación son las nanopartículas (NPs) y los polioxometales (POMs) (Benoit et al., 2016; Zeng et al., 2016).

**Figura 3.**

*Esquema representativo de los tres tipos de fotocatalizadores en la MOF. Tipo I, clusters inorgánicos que actúan como nanosemiconductores monodispersos; tipo II, ligandos orgánicos fotocatalíticos ideales para la heterogenización de moléculas; tipo III, la unidad fotocatalítica se encapsula como molécula huésped en las cavidades de la MOF (Zeng et al., 2016)*



### 3 Parte experimental

Los reactivos y solventes empleados en la preparación de los compuestos fueron de alto grado de pureza para síntesis de las marcas Merck y Sigma Aldrich.

El seguimiento de las reacciones para la preparación de los ligandos orgánicos se realizó mediante cromatografía en capa fina (CCF) sobre placas Silufol UV254 de 0,25 mm de espesor, reveladas en cámara de luz UV de 254 nm. La purificación se llevó a cabo por cromatografía de columna (CC) usando gel de sílice 60 Mesh como fase estacionaria y mezclas de éter de petróleo/acetato de etilo como eluyentes.

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR con transformada de Fourier, con módulo de reflectancia total atenuada (ATR), rango de adquisición: 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (256 *scans*, resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ ). La apariencia de las señales *a*: tensión asimétrica; *s*: tensión simétrica; *v*: vibración de tensión;  $\gamma$ : vibración de flexión fuera del plano; *vw*: intensidad muy baja (0–20 %); *w*: intensidad baja (21–40 %); *m*: intensidad media (41–60 %); *s*: intensidad fuerte (61–80 %).

Los puntos de fusión de los productos se determinaron en un aparato de punto de fusión Fisher-Jöns, los valores no se corrigieron, reportando el promedio de tres mediciones; la elucidación de las estructuras moleculares se realizó por métodos instrumentales.

La adquisición de los espectros de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -APT de los ligandos orgánicos y de la red metal-orgánica de titanio se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance-400 (400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , 99.8 % Merck®) y dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-}d_6$ , 99.8 % Merck®) como disolvente. En los espectros de RMN  $^1\text{H}$ , la escala se ajustó a partir de la señal de cloroformo residual (7.26 ppm) y de  $\text{DMSO}$  residual (2.50 ppm) según el disolvente usado para cada compuesto. De manera similar, la escala en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -APT se ajustó a partir de la señal característica del disolvente ( $\text{CDCl}_3$  o  $\text{DMSO-}d_6$ ) y la fase de las señales se asigna como: (+) fase positiva, (-) fase negativa. Las constantes de acoplamiento ( $^nJ$ ) se describen a *n* enlaces y se dan en Hz; la

multiplicidad de las señales se expresa mediante las siguientes abreviaturas: (s) singlete, (br s) singlete ancho, (d) doblete, (dd) doblete de dobletes, (ddd).

Para obtener el espectro de resonancia de protón ( $^1\text{H}$  RMN) de la red organo-metálica, 8 mg de muestra activada de MOF-902-modificada fueron tratados con 20  $\mu\text{L}$  de ácido fluorhídrico (HF, 40 %) y se agregaron 500  $\mu\text{L}$  de DMSO- $d_6$ . Posteriormente, la muestra se sonicó durante 40 minutos a 60°C. Los valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) se expresan en ppm.

Un difractor de Rayos X marca Bruker modelo D8 Advance con Geometría DaVinci, radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), un detector lineal y rendija de divergencia de 0.6 mm. Las muestras se molturaron y montaron bajo la técnica de llenado frontal en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) para ser medidas en el rango 5 a 90° ( $2\theta$ ) usando un paso de 0.01526° ( $2\theta$ ) y escaneo paso a paso de 0.4 s.

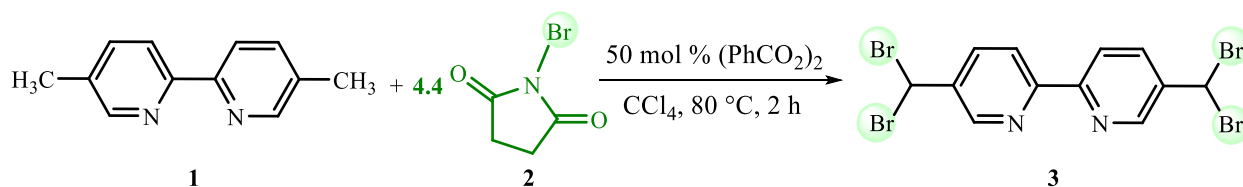
El análisis termogravimétrico (TGA) de las redes organometálicas sintetizadas fue obtenido en un analizador termogravimétrico marca Instrument Discovery TGA perteneciente al grupo de investigación de Polímeros de la UIS, usando aproximadamente 30 mg de la muestra finamente pulverizada, realizando un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una rampa de 5 °C/min bajo un flujo de aire sintético de 30 mL/min.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas se analizó usando un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM de Micromeritics, perteneciente al grupo de investigación CICAT, en un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) desde 0.0025 hasta 0.95 con nitrógeno. Las muestras previamente se desgasificaron (alrededor de 0.08 g) en un vacío de 6 Pa a 120 °C por 2 h.

Los espectros de Ultravioleta visible de reflectancia Difusa (UV-Vis-RD) y la determinación de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorción (nm) de la red organometálica

fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro de marca Shimadzu modelo UV-2401 PC en modo de medida de reflectancia en un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm.

### 3.1 Síntesis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina



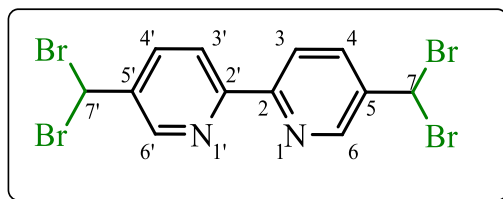
La síntesis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina se llevó a cabo a partir del protocolo descrito por *Mandal* y colaboradores, en 2005 (Mandal et al., 2005). En un vial de 20 mL de capacidad equipado con agitador magnético se adicionaron: 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina **1** (1.7 mmol), *N*-bromosuccinimida **2** (NBS) (7.5 mmol) (4.4 equivalentes con respecto a la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina), peróxido de benzoilo (0.85 mmol) (50 mol % con respecto a la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina) y 15 mL de tetracloruro de carbono (0.12 M) como disolvente. El vial fue sellado con una tapa crimper con agitación constante a una temperatura de 80°C durante 2 horas con irradiación constante proveniente de un bombillo de 25 W, 120 V marca Sylvania.

Terminado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se comprobó la formación de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3** por control en CCF debido al completo consumo del precursor bipiridina **1**. Posteriormente, la succinimida precipitada se filtró al vacío, se lavó con CCl<sub>4</sub> y el filtrado final se destiló a presión reducida para eliminar el disolvente. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía de columna sobre

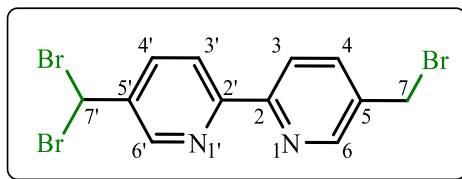
sílica gel, usando una mezcla isocrática de acetato de etilo-éter de petróleo al 10 % (1:9 v/v) como eluyente.

A partir de la metodología descrita, se obtuvieron tres productos de la reacción los cuales se describen a continuación:

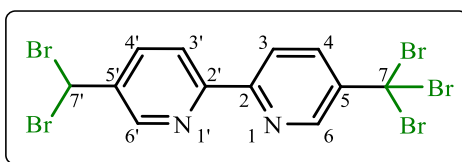
### 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina, **3a**



De 0.32 g (1.70 mmol) de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina **1**, 1.34 g (7.55 mmol) de *N*-bromosuccinimida **2** y 0.208 g (0.850 mmol) de peróxido de benzoilo en 15 mL de CCl<sub>4</sub> se obtuvieron 0.506 g (1.01 mmol, 59 %) de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (499,83 g/mol), como un sólido amarillo claro, p.f = 176-178 °C, R<sub>f</sub> = 0.44 (10 % acetato de etilo-éter de petróleo). **IR** [ATR,  $\bar{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>)] = 3055 (w), 2999 (w), 1589 (m), 1552 (m), 1465 (m), 829(s), 739 (s), 647 (vs). **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm)** =  $\delta$  8.79 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 2H, 6-H y 6'-H), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, 3-H y 3'-H), 8.11 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 2H, 4-H y 4'-H), 6.72 (s, 2H, 7-H y 7'-H). **<sup>13</sup>C-APT RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm)** = 156.09 (2C, 2-C y 2'-C, +), 146.36 (2C, 6-C y 6'-C, -), 138.35 (2C, 5-C y 5'-C, +), 136.24 (2C, 3-C y 3'-C, -), 121.60 (2C, 4-C Y 4'-C, -), 36.97 (2C, 7-C Y 7'-C, -).

**5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina, 3b**

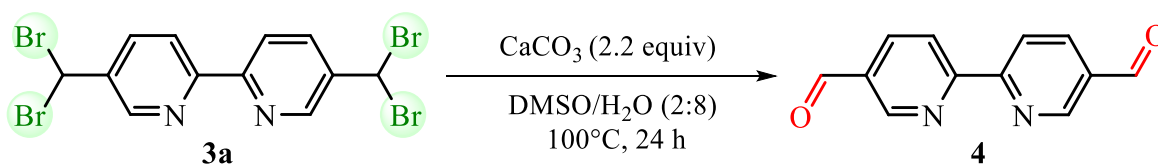
Se obtuvieron 0.043 g (0.10 mmol, 6 %) de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina,  $C_{12}H_9Br_3N_2$  (420,93 g/mol), como un sólido blanco, p.f = 152-155 °C,  $R_f = 0.23$  (10 % acetato de etilo-éter de petróleo), **IR [ATR,  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)]** = 3055 (w), 3000 (w), 2925 (w), 1587 (m), 1550 (m), 1466 (m), 842 (s), 741 (s), 652 (vs). **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm)** = 8.78 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, 6'-H), 8.70 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, 6-H), 8.47 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H, 3'-H), 8.41 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, 3-H), 8.10 (dd,  $J = 8.4, .5$  Hz, 1H, 4'-H), 7.87 (dd,  $J = 8.2, 2.3$  Hz, 1H, 4-H), 6.72 (s, 1H, 7'-H), 4.53 (s, 1H, 7-H). **<sup>13</sup>C-APT RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm)** = 156.65 (1C, 5'-C, +), 154.94 (1C, 5-C, +), 149.50 (1C, 6'-C, -), 146.30 (1C, 6-C, -), 138.06 (1C, 2'-C, +), 137.87 (1C, 3'-C, -), 136.15 (1C, 3-C, -), 134.39 (1C, 2-C, +), 121.57 (1C, 4'-C, -), 121.37 (1C, 4-C, -), 37.10 (1C, 7'-C, -), 29.54 (1C, 7-C, +).

**5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina, 3c**

Se obtuvieron 0.31 g (0.53 mmol, 31 %) de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina,  $C_{12}H_7Br_5N_2$  (578,72 g/mol), como un sólido blanco, p.f = 235 °C,  $R_f = 0.6$  (10 % acetato de etilo-éter de petróleo). **IR [ATR,  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)]** = 3071 (w), 2996 (w), 1588 (m), 1545 (m), 1462 (m), 833 (s), 733 (s), 647 (vs). **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ (ppm)** = 9.32 (dd,  $J = 2.7, 0.7$  Hz,

1H, 6-H), 8.80 (d, J = 2.7 Hz, 1H, 6'-H), 8.52 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 3-H), 8.46 (dd, J = 8.6, 0.7 Hz, 1H, 3'-H), 8.38 (dd, J = 8.6, 2.7 Hz, 1H, 4-H), 8.13 (dd, J = 8.5, 2.6 Hz, 1H, 4'-H), 6.73 (s, 1H, 7'-H).  $^{13}\text{C}$ -APT RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$  =156.07 (1C, 5-C, +), 155.84 (1C, 5'-C, +), 147.19 (1C, 6-C, -), 146.50 (1C, 6'-C, -), 143.03 (1C, 2-C, +), 138.46 (1C, 2'-C, +), 136.20 (1C, 3-C, -), 135.42 (1C, 3'-C, -), 121.70 (1C, 4-C, -), 120.29 (1C, 4'-C, -), 36.97 (1C, 7'-C, -), 31.32 (1C, 7-C, +).

### 3.2 Síntesis de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído

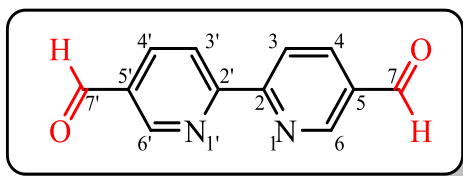


La síntesis de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído se realizó a través de una modificación del protocolo reportado por *Mandal* y colaboradores, en 2005 (Mandal et al., 2005). En un vial de 20 mL de capacidad equipado con agitador magnético se añadieron: 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina (0.91 mmol) **3a**, carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$  (2.00 mmol) (2.2 equivalentes con respecto a la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina), 2 mL de DMSO y 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . El vial fue sellado con una tapa crimper y se dio inicio a la reacción con agitación constante a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente la solución de reacción y se realizó control por CCF.

Luego, el precipitado de la reacción fue filtrado al vacío y lavado con agua destilada. Este sólido fue diluido con acetato de etilo para, posteriormente, ser filtrado a través de una precolumna

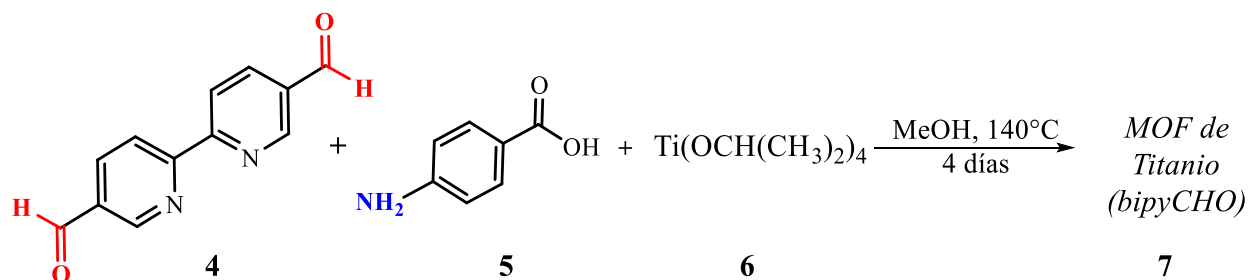
de sílica gel lavando con acetato de etilo adicional y finalmente eliminar el disolvente por destilación a presión reducida.

**2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, 4**



De 0.46 g (0.91 mmol) de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3** y 0.20 g (2.00 mmol) de carbonato de calcio en 2 mL de DMSO y 8 mL de H<sub>2</sub>O se obtuvieron 0.19 g (0.89 mmol, 98 %) de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído **4**, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (212,21 g/mol), como un sólido blanco, p.f = 198-200 °C, R<sub>f</sub> = 0.5 (50 % acetato de etilo-éter de petróleo). **IR [ATR,  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>)]** = 3055 (w), 2923 (w), 2854 (w), 2758 (w), 1681 (vs), 1590 (vs), 1551 (m), 1463 (m), 1367 (m), 834 (vs), 735 (m). **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO d<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm)** = 10.21 (s, 2H, 7-H Y 7'-H), 9.21 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 2H, 6-H Y 6'-H), 8.65 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, 3-H Y 3'-H), 8.43 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 2H, 4-H y 4'-H). **<sup>13</sup>C-APT RMN (100 MHz, DMSO d<sub>6</sub>)  $\delta$ (ppm)** = 191.55 (2C, C=O, 7-C y 7'-C, -), 157.92 (2C, 2-C y 2'-C, +), 151.02 (2C, 6-C y 6'-C, -), 137.19 (2C, 3-C y 3'-C, -), 131.48 (2C, 5-C y 5'-C, +), 121.63 (2C, 4-C y 4'-C, -).

### 3.3 Síntesis de una MOF de titanio tipo 902 modificada



La síntesis de la MOF-902 modificada con el ligando orgánico 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído previamente sintetizado, se llevó a cabo empleando una modificación de la síntesis solvotérmica reportada por Nguyen y colaboradores, en 2017 (Nguyen et al., 2017). A un autoclave de acero revestido con una chaqueta de teflón de 72 mL de capacidad se añadieron: 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído (150 mg, 0.701 mmol) **4**, ácido 4-aminobenzoico (195 mg, 1.401 mmol) **5**, isopropóxido de titanio (10  $\mu$ L, 0.352 mmol) **6** y 12 mL de metanol como disolvente el cual se introdujo en un horno de aire a 140°C por 4 días.

Transcurrido el tiempo de reacción, la solución de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, el sólido obtenido se recuperó por centrifugación y se lavó 3 veces con metanol y 3 veces con acetato de etilo (10 mL de solvente por cada lavado) con el fin de remover agentes de partida residuales, para finalmente ser secado en un horno a 120°C por 1 día. Para el proceso de activación de la red, el sólido se dejó sumergido en diclorometano anhidro por 24 horas y luego se secó en un horno a 120°C durante 1 día.

#### 4 Discusión de resultados

Como objetivo principal del presente trabajo se planteó la síntesis de un análogo de la MOF-902, la cual tuviera tanto la capacidad de absorber radiación en el rango visible y la morfología para modificar la naturaleza del ligando orgánico para actuar como soporte en la catálisis heterogénea. Por esta razón, se propuso el uso del ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído como unidad orgánica de la red organometálica. Se buscaron diferentes métodos de síntesis que permitieran obtener este dicarbaldehído a partir del compuesto 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina ya disponible en el grupo de investigación CICAT.

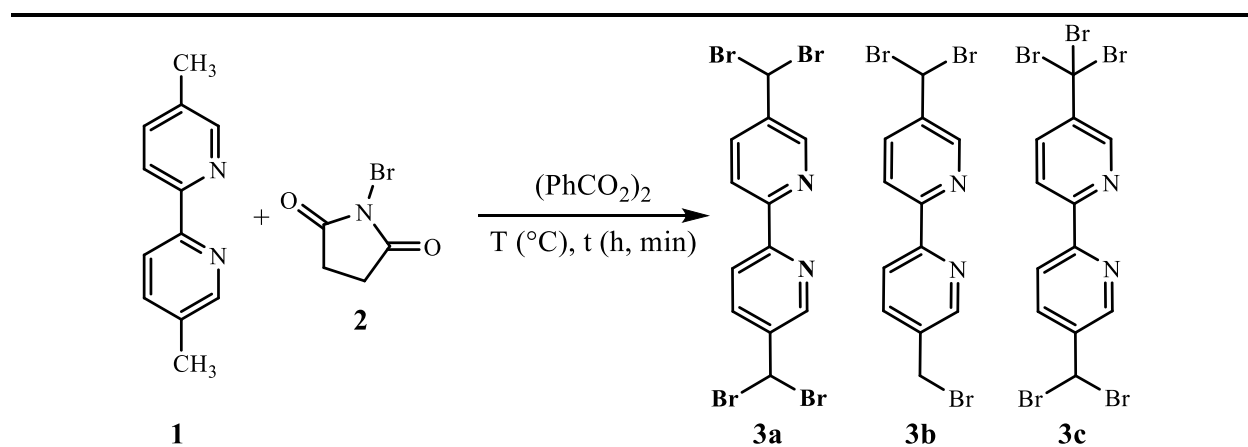
En primer lugar, se encontró el protocolo reportado por Gouthaman y colaboradores en el 2015 (Gouthaman et al., 2015), en el cual se usa dióxido de selenio como agente oxidante en grupos metilo para transformarlos en aldehído. Sin embargo, al implementar esta síntesis en la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina y hacer seguimiento de la reacción con CCF se observó que no ocurrió ningún cambio en el compuesto de partida. La ruta de síntesis empleada para obtener la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído fue el protocolo propuesto por *Mandal* y colaboradores (2005), la cual consiste en dos reacciones, una bromación radicalaria de una serie de picolinas seguida por una hidrólisis usando una solución acuosa de carbonato de calcio, de la cual obtienen los respectivos aldehídos (Mandal et al., 2005). Para la obtención del aldehído a partir de la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, se hicieron algunas modificaciones al protocolo de Mandal y colaboradores, y este posteriormente se usó en la síntesis de la MOF-902 modificada.

#### 4.1 Síntesis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina

Con el fin de encontrar las condiciones ideales de reacción con las cuales obtener el mayor rendimiento del compuesto de interés 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3a**, se realizaron experimentos en los cuales se modificaron las siguientes condiciones: el tiempo de reacción, el iniciador radicalario y su correspondiente carga catalítica, los equivalentes de *N*-bromosuccinimida (NBS) **2**, el disolvente de la reacción y la irradiación. Estas modificaciones en las condiciones de reacción se muestran a continuación en la **Tabla 1**, en donde se identifican los productos obtenidos como 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3a**, 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3b** y 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina **3c** con sus respectivos rendimientos por cada experimento.

**Tabla 1.**

*Condiciones de reacción para la síntesis de 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina 3b*



Exp <sup>a</sup>	NBS	Iniciador	Temp.	Rendimiento (%) <sup>c</sup>			
	(Equiv)	radicalario (mol %)		Tiempo	3a	3b	3c
1	4.4 eq	5 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2 h	80	35	18	10

2	4.4 eq	10 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2 h	80	32	20	9
3 <sup>b</sup>	4.4 eq	10 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15 min	110	38	15	9
4 <sup>b</sup>	4.4 eq	10 mol % AIBN	15 min	110	20	21	4
5 <sup>b</sup>	4.9 eq	10 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15 min	110	37	14	5
6 <sup>b, d</sup>	4.4 eq	10 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15 min	110	N. R	N. R	N. R
7 <sup>e</sup>	4.4 eq	10 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2 h	80	8	36	N. R
8	4.4 eq	20 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2 h	80	35	17	13
9	4.4 eq	50 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2 h	80	59	6	31
10	4.4 eq	100 mol % (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2 h	80	55	6	32

<sup>a</sup>Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando: 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina **1** (1.7 mmol) y tetracloruro de carbono como disolvente (0.12 M) con irradiación constante proveniente de un bombillo de 25 W, 120 V marca Sylvania. <sup>b</sup>Experimentos llevados a cabo empleando calentamiento por radiación de microondas. <sup>c</sup>Rendimiento de reacción después de purificación por cromatografía en columna. <sup>d</sup>Experimento realizado usando diclorometano (DCM) como disolvente. <sup>e</sup>Experimento llevado a cabo sin irradiación de luz visible. N.R.: No ocurrió la reacción.

De acuerdo con el protocolo reportado por Mandal y colaboradores, en 2005 (Mandal et al., 2005), se requieren 2.2 equivalentes de **2** para la dibromación completa de un grupo metilo. Con el fin de llevar a cabo la completa dibromación de los dos metilos presentes en **1**, se emplearon 4.4 equivalentes de **2**, 5 mol % de peróxido de benzoilo (PhCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como iniciador radicalario, en tetracloruro de carbono como disolvente (Tabla 1, experimento 1). El control del avance de la reacción por CCF, evidenció el completo consumo del reactivo de partida **1** al cabo de 2 horas y posterior a la purificación de los productos por cromatografía en columna se obtuvo la bipiridina **3a** con un porcentaje de rendimiento de 35 %. La siguiente reacción se realizó con un aumento del

(PhCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a 10 mol %, manteniendo los 4.4 equivalentes de **2**, en tetracloruro como disolvente (Tabla 1, experimento 2), la cual igualmente indicó el consumo del precursor **1** al cabo de 2 horas. Las proporciones en las que se obtuvieron los compuestos **3a-c** se mantuvieron cercanas a las obtenidas previamente en el experimento 1.

Con el objetivo de probar otro método de síntesis para la obtención de la biperidina **3a**, se empleó el calentamiento por radiación de microondas (Tabla 1, Experimento 3). Las condiciones con las cuales se estaba llevando a cabo la reacción hasta el momento fueron extrapoladas a las condiciones por radiación de microondas, es decir, llevando a cabo un aumento de la temperatura hasta los 110 °C y tiempo de reacción de 15 minutos. Se realizó la síntesis con 4.4 equivalentes de **2** y 10 mol % de (PhCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Como se observa en la Tabla 1, se obtuvieron porcentajes de rendimiento cercanos a los obtenidos en el experimento 1 de los productos **3a** (38 %), **3b** (15 %) y **3c** (9 %) con una notoria disminución en el tiempo de reacción.

Las reacciones hasta este experimento se realizaron usando peróxido de benzoilo como iniciador radicalario, por lo cual se decidió emplear en la síntesis de la biperidina **3a** el Azobisisobutironitrilo (AIBN) (Tabla 1, Experimento 4), con una concentración de 10 mol % y manteniendo la cantidad de **2** (4.4 equivalentes). Posterior a la respectiva separación de los productos obtenidos por cromatografía en columna se observó que los porcentajes de rendimiento disminuyeron con respecto a los experimentos anteriores: **3a** (20 %), **3b** (21 %) y **3c** (4 %), en especial el rendimiento de la biperidina de interés **3a** fue muy bajo, razón por la cual se continuó usando (PhCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como iniciador radicalario en la síntesis.

Posteriormente, se aumentó el número de equivalentes de **2** a 4.9, manteniendo el 10 mol % de (PhCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Tabla 1, Experimento 5), con el objetivo de evaluar si una mayor disponibilidad de NBS en la reacción podría conllevar al aumento del rendimiento de **3a**. En este caso, se

purificaron los productos con los siguientes rendimientos: 37 % **3a**, 14 % **3b** y 5 % **3c**, siendo estos similares a los obtenidos anteriormente en los experimentos 1, 2 y 3. Como se evidenció a partir de estos resultados, el aumento de los equivalentes de NBS no supuso una mejora en el rendimiento de la bipyridina **3a**, por lo cual se decidió continuar la síntesis con los 4.4 equivalentes empleados previamente.

En las reacciones de bromación es común el uso de disolventes clorados como el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y el diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Sin embargo, la disponibilidad del  $\text{CCl}_4$  ha disminuido significativamente desde que fue descubierto como una de las sustancias que contribuye al deterioro de la capa de ozono. Por esta razón, se llevó a cabo la reacción usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente (Tabla 1, Experimento 6), manteniendo las cantidades previamente empleadas de **2** y  $(\text{PhCO}_2)_2$ , es decir, 4.4 equivalentes y 10 mol % respectivamente. Con el cual sorpresivamente al realizar control del avance de la reacción por CCF se evidenció que el precursor bipyridina **1** no se había transformado culminado el tiempo de reacción. Debido a que con el cambio de disolvente no se logró obtener el producto de interés, se continuó usando el  $\text{CCl}_4$  como disolvente en los siguientes experimentos.

Para probar la importancia de la irradiación en la síntesis de la bipyridina **3a**, se llevó a cabo la reacción con la completa ausencia de esta y las respectivas condiciones mostradas en la entrada 7 de la **Tabla 1**. En este experimento se aisló el compuesto **3a** con un rendimiento de reacción del 8 %, **3b** con un rendimiento del 36 % y finalmente el compuesto **3c** no se formó en la reacción. Se puede observar una significativa disminución en el rendimiento de **3a** a comparación de los rendimientos obtenidos con anterioridad que se encuentran entre 32-38 %. Por otro lado, se logró obtener la bipyridina **3b** con el mayor rendimiento hasta el momento, superando los porcentajes anteriores (14-21 %). Dado el bajo rendimiento con el que se obtuvo el producto de interés **3a**, se

determinó continuar con la síntesis en calentamiento convencional con la constante irradiación externa proveniente de una bombilla de 25 W y 120 V.

Posteriormente, se aumentó la proporción molar del peróxido de benzoilo al 20 mol %, manteniendo los 4.4 equivalentes de **2** (**Tabla 1**, Experimento 8). A partir de este experimento se obtuvo la biperidina **3a** con un rendimiento del 35 %, la **3b** con un 17 % y la **3c** con un 13 %. Los porcentajes de rendimiento con los que se obtuvo cada uno de los productos fueron similares a los ya obtenidos previamente para los tres productos. A pesar de este resultado, se decidió continuar incrementando la carga catalítica del iniciador radicalario para probar su efecto en la síntesis de la biperidina **3a**.

Por consiguiente, se aumentó la concentración de  $(\text{PhCO}_2)_2$  a 50 mol %, usando 4.4 equivalentes de **2**, bajo las condiciones establecidas para el experimento 9 en la Tabla 1. Se logró obtener la biperidina **3a** con un rendimiento del 59 %, **3b** en un 6 % y **3c** en un 31 %. En este experimento, el porcentaje de rendimiento obtenido del producto **3b** fue el más bajo de los experimentos realizados hasta el momento y por otro lado el rendimiento de la biperidina **3c** fue el mayor. Con respecto a la biperidina de interés **3a**, se logró obtener con un buen rendimiento y el más alto de los experimentos realizados.

Por último, con el fin de probar si una mayor disponibilidad del iniciador radicalario conlleva a continuar mejorando el rendimiento con el que se obtiene **3a**, se llevó a cabo la reacción con 100 mol % de  $(\text{PhCO}_2)_2$  manteniendo las condiciones previamente establecidas como se muestra en la entrada 10 de la Tabla 1. Culminado el tiempo de reacción y posterior a la purificación de los productos obtenidos por cromatografía en columna, se lograron obtener las biperidinas con los siguientes porcentajes de rendimiento: 55 % **3a**, 6 % **3b**, y 32 % **3c**. Los rendimientos de **3b** y **3c** se mantuvieron cercanos a los obtenidos previamente en el experimento

9. Se logró aislar la biperidina **3a** con un buen rendimiento, sin embargo, es menor al obtenido en el experimento anterior en el cual se llevó a cabo la reacción usando una menor carga catalítica del iniciador radicalario. Por esta razón, no se consideró necesario emplear más de 50 mol % de  $(\text{PhCO}_2)_2$  ni continuar probando el incremento de su concentración en la reacción.

A partir de los experimentos realizados que se muestran en la Tabla 1, las condiciones de reacción bajo las cuales se obtiene el mejor rendimiento del producto de interés **3a** es el experimento 9. El seguimiento de las reacciones se realizó por cromatografía de capa fina (CCF), usando como referencia una muestra del compuesto **1**. Como fue mencionado en la parte experimental, el precipitado color naranja presente al final de la reacción fue identificado como succinimida por medio de espectroscopía de infrarrojo (Ver **Anexo B**).

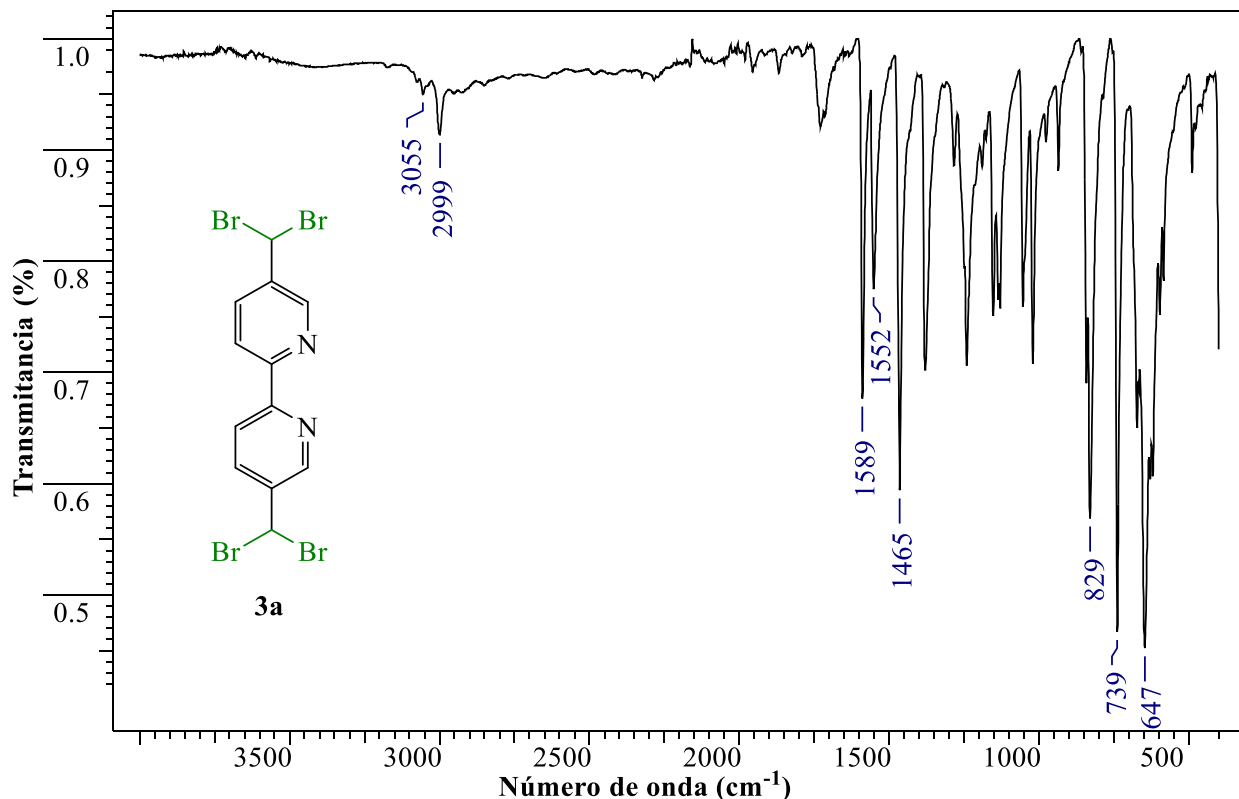
La caracterización estructural de **3a** se realizó empleando las técnicas analíticas de elucidación estructural como espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, al igual que para los productos **3b** y **3c** cuyos espectros pueden encontrarse en el **Anexo C-H**. Cabe resaltar, que los espectros infrarrojo de las moléculas **3a-c** tienen muchas de sus bandas de absorción en común debido a que sus estructuras poseen los mismos grupos funcionales, la única diferencia en su estructura corresponde a los carbonos en la posición 5 y 5' del esqueleto biperidina y por lo tanto sus espectros infrarrojo también difieren en la región entre 2850-3070 en donde se observan las bandas correspondientes a los enlaces C-H aromáticos y alifáticos.

En el espectro de infrarrojo correspondiente al compuesto **3a** (**Figura 4.**) se registran las diferentes bandas de absorción asociadas a los grupos funcionales presentes en su estructura. En primer lugar, se observa la aparición de la banda de absorción que se encuentra en  $3055\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al alargamiento C–H de los enlaces aromáticos de la biperidina. Cercana a esta región, se encuentra la vibración de tensión del enlace C-H alifático en  $2999\text{ cm}^{-1}$  propio de los

grupos metino en la posición 5 y 5' de la bipyridina **3a**. Desplazada hacia números de onda menores, se encuentra la banda de absorción de intensidad media propia del esqueleto bipyridina en  $1589\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión de los enlaces C=C. Posteriormente, se observa la banda de absorción propia de la vibración de tensión en  $1552\text{ cm}^{-1}$ , en la cual se superponen las señales propias de los enlaces C=C y C=N de los anillos aromáticos de la molécula. Así mismo, aparece en  $1465\text{ cm}^{-1}$  la banda de absorción asociada a la vibración por flexión ( $\gamma$ ) del enlace C=C del anillo aromático. A números de onda menores, se encuentra la banda de absorción en  $829\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la sustitución de los anillos bipyridina. Luego se encuentra a  $739\text{ cm}^{-1}$  la banda de absorción propia de la flexión del enlace C-H fuera del plano del anillo. Por último, se observa en  $647\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte la banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-Br, con la cual se corrobora la bromación de la bipyridina.

**Figura 4.**

*Espectro FTIR de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina, 3a*

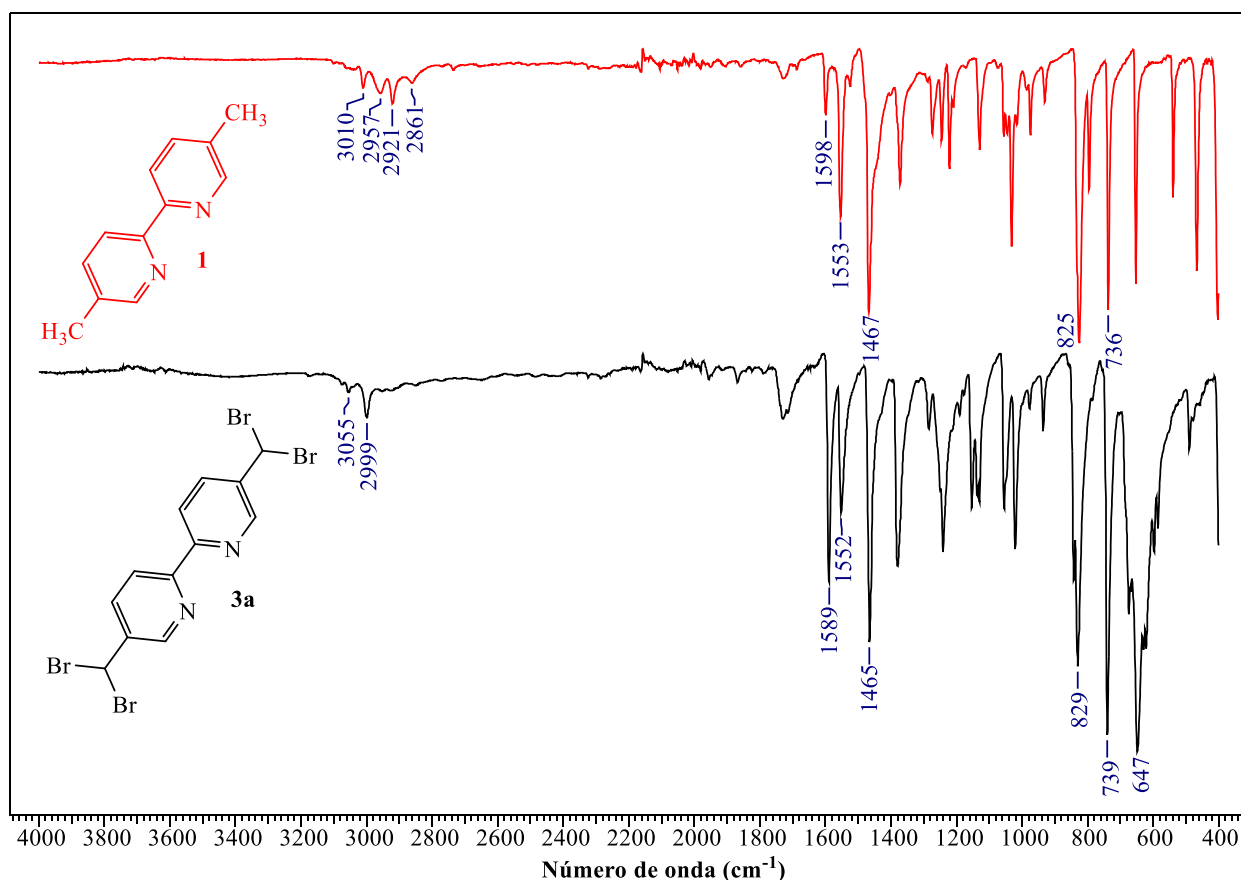


Con el fin de corroborar la obtención del compuesto de interés, se comparó el espectro infrarrojo de la bipyridina **3a** con el del precursor **1**, como se muestra en la **Figura 5**. Debido a que las moléculas tienen en común el esqueleto bipyridina, tienen en común algunas bandas de absorción de sus espectros en la región de 1460-1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces de los anillos aromáticos. Al observar la región comprendida entre 2860-3060  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros infrarrojo, se puede notar la presencia de las bandas de absorción correspondientes a la tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H propias de los grupos metilo presentes en la bipyridina **1** en contraste con el espectro del producto **3a**, en donde es notable la ausencia de estas señales y únicamente se encuentra la banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión

del enlace C-H alifático de los grupos metino. Finalmente, se puede evidenciar la formación del enlace C-Br con la señal de alta intensidad en  $647\text{ cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo de la biperidina **3a**.

### Figura 5.

Comparación de los espectros de infrarrojo de la 5,5'-dimetil-2,2'-biperidina **1** y 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-biperidina **3a**

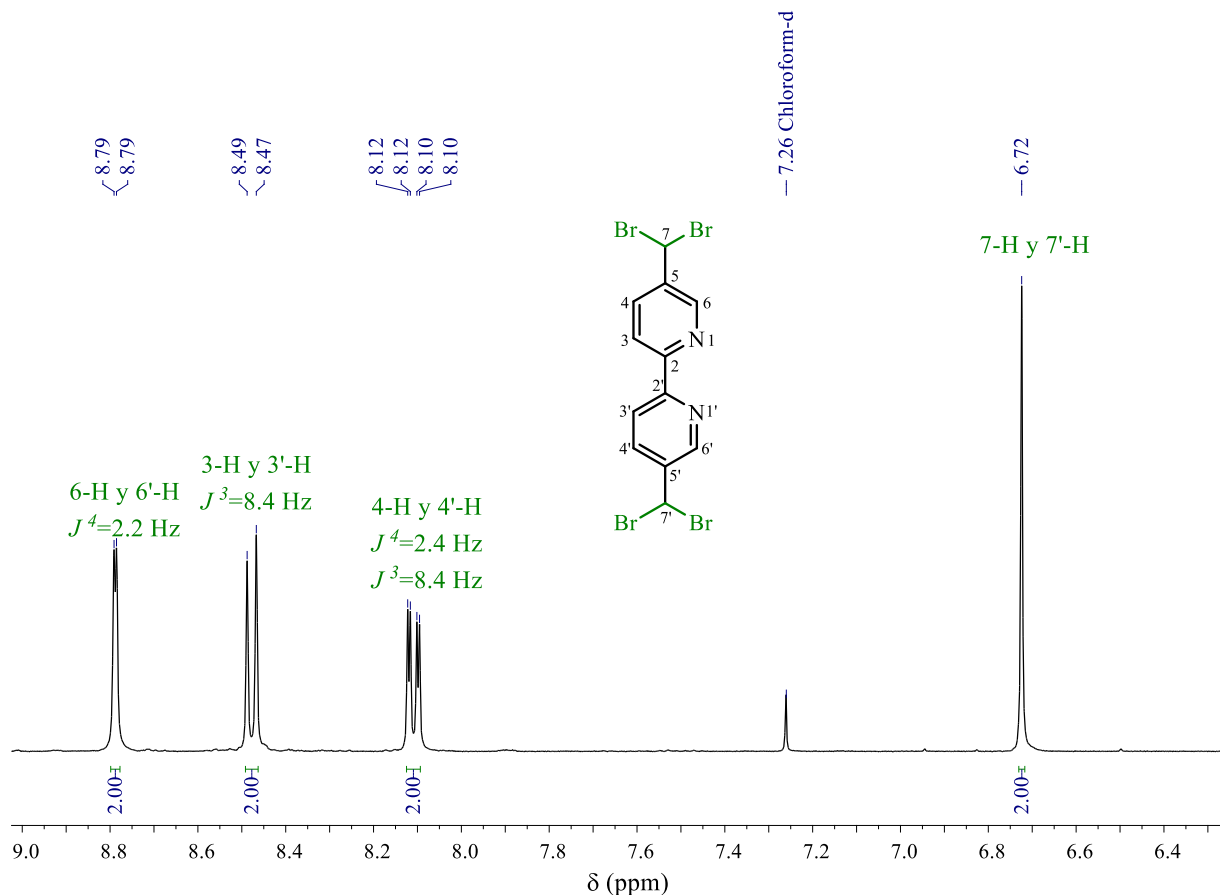


Mediante el análisis combinado de los espectros de RMN monodimensionales (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -APT), se realizaron las asignaciones de los hidrógenos y los carbonos que componen la estructura del producto obtenido, lo cual condujo a su respectiva identificación. En primer lugar, se observa en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **3a** en la **Figura 6**, una señal centrada en 8.79 ppm como un doblete (d) con constante de acoplamiento de 2.24 Hz que integra para dos

hidrógenos. Esta señal corresponde a los hidrógenos de la posición 6 y 6' de los anillos aromáticos, los cuales presentan acoplamiento a cuatro enlaces con los hidrógenos en posición 4 y 4'. Posteriormente, se observa la señal centrada en 8.48 ppm como un doblete (d) con constante de acoplamiento de 8.4 Hz a tres enlaces ( ${}^3J$ ) que integra para dos protones. Esta señal está asociada a los hidrógenos del anillo aromático en posición 3 y 3', los cuales se acoplan con los hidrógenos en posición 4 y 4' a tres enlaces. Los hidrógenos asignados con la posición 4 y 4' presentan una señal registrada como un doblete de dobletes (dd) centrada en 8.11 ppm con valores de constantes de acoplamiento de 8.4 Hz y 2.4 Hz para el acoplamiento a tres enlaces ( ${}^3J$ ) con los hidrógenos asignados como 3-H y 3'H y para el acoplamiento a cuatro enlaces ( ${}^4J$ ) con los hidrógenos 6-H y 6'H, respectivamente. A frecuencias más bajas, se evidencia en el espectro la señal correspondiente a los hidrógenos metínicos de la posición 7 y 7' en la bipyridina **3a**. Esta señal se encuentra en 6.72 ppm como un singlete (s), el cual integra para dos hidrógenos. Así mismo, se observa en el espectro la señal residual del cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) en 7.26 ppm, usado para ajustar la escala del espectro. Como se mencionó anteriormente, las señales observadas de los hidrógenos aromáticos y los hidrógenos de los grupos metino integran para dos hidrógenos debido a la completa simetría de la molécula.

**Figura 6.**

Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3a**

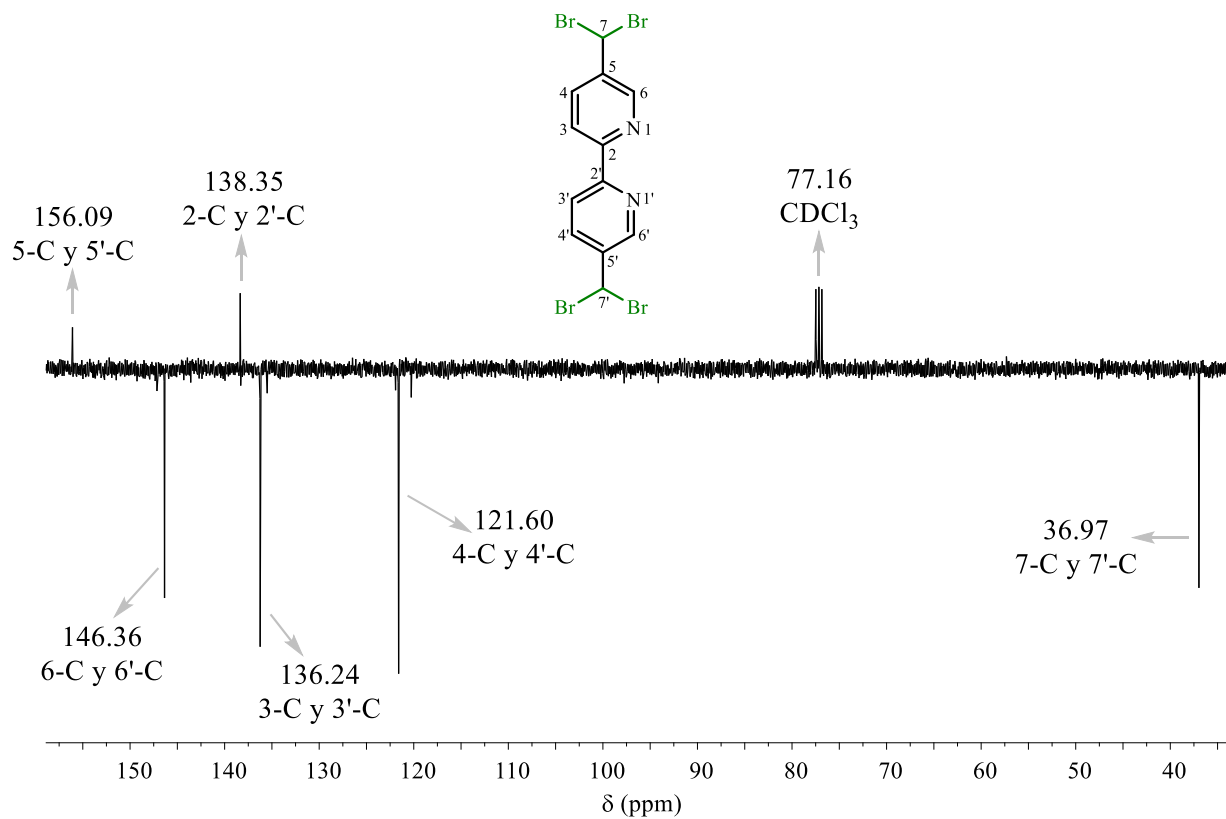


A partir del análisis combinado de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ -APT se realizó la asignación de cada uno de los carbonos que constituyen el esqueleto carbonado del compuesto obtenido. La inspección inicial del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT permitió corroborar la naturaleza de cada uno de los carbonos del esqueleto molecular de **3a**, esto es, el conteo de carbonos de naturaleza cuaternaria ( $\text{C}_q$ ) y primaria ( $\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ,  $\text{CH}_3$ ). En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -APT de la **Figura 7**, se observa en fase positiva (+) los carbonos cuaternarios ( $\text{C}_q$ ) y los grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ), y con fase negativa (-) los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metino aromáticos y alifáticos ( $-\text{CH}$ ). En primer lugar, son evidentes únicamente dos señales en fase positiva ubicadas en 156.09 ppm y 138.35 ppm, estas

corresponden a los carbonos cuaternarios de la estructura. La señal en 156.09 ppm se atribuye a los carbonos en posición 5 y 5', ya que sus núcleos están más desprotegidos debido a la densidad electrónica proveniente de los átomos de bromo en las posiciones 7 y 7', su proximidad a estos átomos electronegativos causa que la señal se encuentre a más alta frecuencia que otros carbonos cuaternarios. Por lo tanto, la señal presente en 138.35 ppm con fase positiva, corresponde a los carbonos 2 y 2' del esqueleto bipyridina. En fase negativa del espectro, es posible observar en la región de 121.60-146.36 ppm tres señales correspondientes a los carbonos primarios ( $C_{Ar-H}$ ) de los anillos aromáticos. La primera señal, de izquierda a derecha, presente en 146.36 ppm se atribuye a los carbonos en 6 y 6', la señal en 136.24 ppm correspondiente a los carbonos en posición 3 y 3' y finalmente la señal en 121.06 ppm de los hidrógenos en posición 4 y 4'. Por último, a números de frecuencia menores, se encuentra una señal con fase negativa en 36.97 ppm asignada a los carbonos metínicos encontrados en la posición 7 y 7' de la bipyridina de interés **3a**. Al observar el espectro de RMN  $^{13}C$  del producto obtenido en la **Figura 6**, se observan siete señales, una de ellas se encuentra en 77.16 ppm como un triplete correspondiente al cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ). Las seis señales restantes en el espectro son atribuidas a la molécula, las cuales tienen una intensidad doble y por lo tanto equivalen a los 12 carbonos de la bipyridina **3a**, seis carbonos metino aromáticos ( $C_{Ar-H}$ ) y dos carbonos metínicos alifáticos con fase negativa y cuatro carbonos cuaternarios con fase positiva.

**Figura 7.**

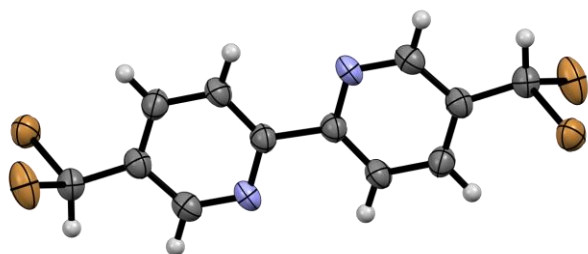
*Espectro de  $^{13}\text{C}$ -APT de la biperidina **3a** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)*



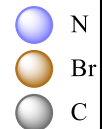
Una vez terminada la purificación del compuesto **3a** por medio de cromatografía en columna, se obtuvieron cristales del compuesto puro sumergido en cloroformo lo cual permitió analizar la muestra por medio de difracción de rayos X de monocristal. En la **Figura 8** se ilustra el diagrama ORTEP del compuesto **3a**, así como los parámetros más importantes de la celda unidad que contiene esta unidad molecular. Se resalta que el perfil de difracción de este compuesto no se ha reportado en ninguna de las bases cristalográficas de muestras policristalinas.

**Figura 8.**

Diagrama ORTEP de la biperidina **3a** y parámetros de la celda unidad

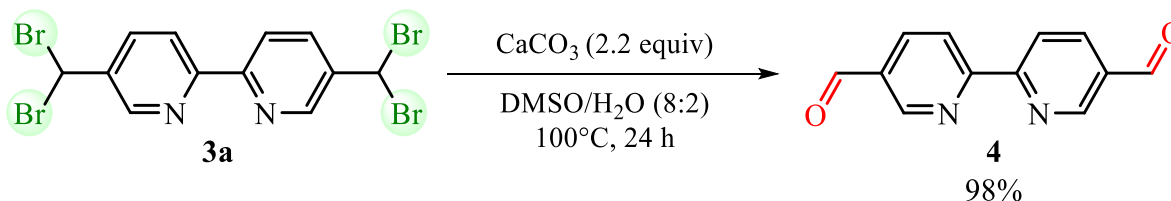


<b>Fórmula:</b> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
<b>Sistema cristalino:</b> monoclinico
<b>Grupo espacial:</b> P2 <sub>1</sub> /c
<b>Dimensiones de celda:</b> a. 5.4322(14) b. 14.144 (3) c. 9.500 (2)
<b>Ángulos de celda:</b> α 90° β 96.25(3)°, γ 90°
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>):</b> 725.6(3)
<b>Z = 2</b>



#### 4.2 Síntesis de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído

Una vez obtenida la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3a**, se procedió a emplear este compuesto como precursor en la obtención de su homólogo dicarbaldehído. La síntesis de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído **4** se llevó a cabo por una modificación del protocolo reportado por Mandal y colaboradores, en 2005 (Mandal et al., 2005). Esta metodología describe el uso de *gem*-dibromopicolinas como precursores estratégicos en la preparación de piridincarbaldehidos. Para tal fin, se llevó a cabo la hidrólisis de **3a** usando CaCO<sub>3</sub> (2.2 eq) en una mezcla de DMSO: H<sub>2</sub>O (8:2) (**Esquema 1**).

**Esquema 1.**

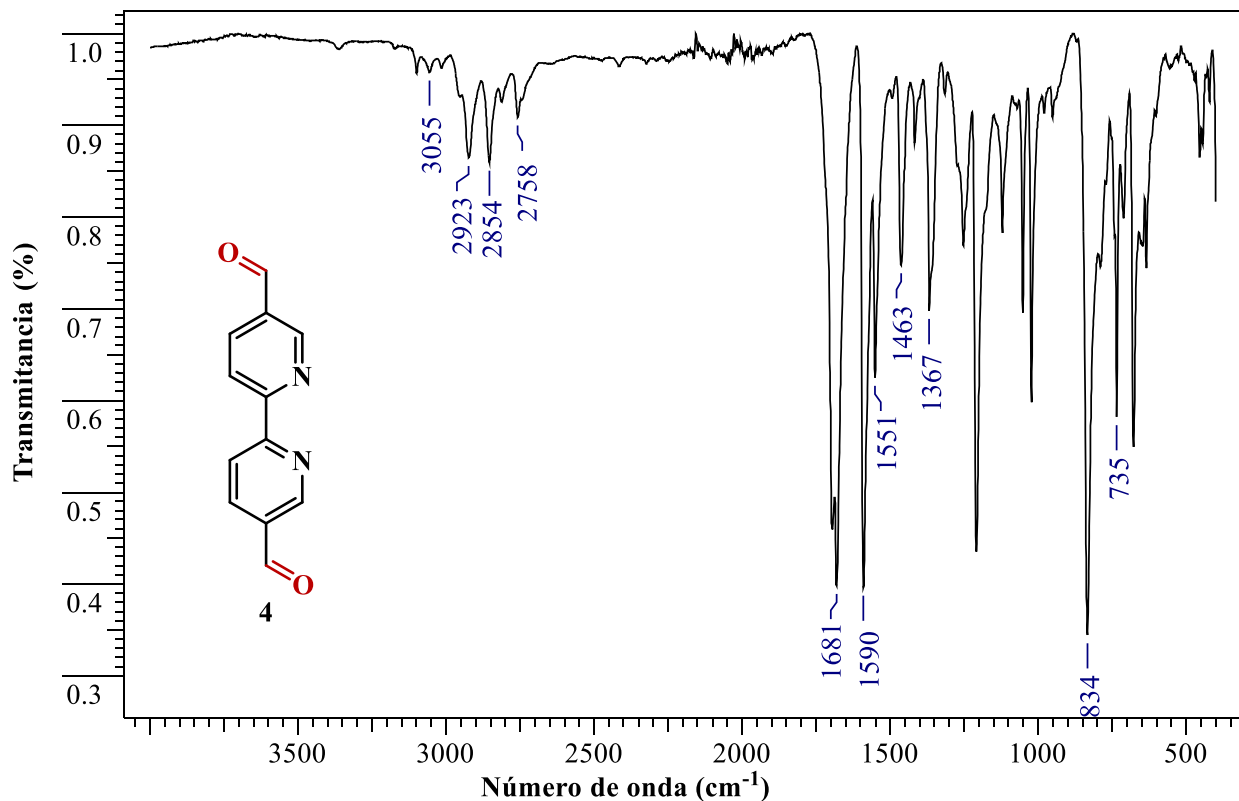
Hidrólisis de la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipiridina **3a**

El control del avance de la reacción por CCF evidenció el consumo completo de **3a** al cabo de 24 horas, además de que, durante el transcurso de esta, se observó la formación de un precipitado blanco correspondiente a la bipyridina dicarbaldehído **4**. Este precipitado se filtró y se disolvió en acetato de etilo para, posteriormente, ser filtrado a través de una precolumna de sílica gel y, de esta manera, garantizar la pureza del producto de interés **4**. Este compuesto se obtuvo como un único producto con un rendimiento casi cuantitativo del 98 % y se presentó como un sólido blanco con un punto de fusión de 198-200°C.

La caracterización estructural del compuesto **4** se realizó, en un principio, empleando espectroscopia de infrarrojo. En su espectro IR se registran las diferentes bandas de absorción asociadas a los grupos funcionales presentes en su estructura. En la región de 2920-3060  $\text{cm}^{-1}$  se observan las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los anillos aromáticos y entre 2695-2860  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas de vibración de tensión de los enlaces C-H del grupo aldehído. Así mismo, se pudo comprobar la obtención de la molécula de interés **4** por la aparición de la banda de absorción de intensidad fuerte, correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=O en 1681  $\text{cm}^{-1}$ . Posteriormente, las señales observadas en 1590  $\text{cm}^{-1}$ , 1551  $\text{cm}^{-1}$ , y 1463  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces C=N, C=C y a la vibración de flexión del enlace C=C de los anillos aromáticos, respectivamente. Adicionalmente, se corroboró la obtención de la bipyridina **4** debido a la señal presente en 1367  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de flexión del enlace C-H del grupo aldehído. La sustitución sobre los anillos aromáticos del compuesto **4** se pudo apreciar con la señal observada en 834  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, se observó la absorción propia de la flexión del enlace C-H fuera del plano de los anillos aromáticos en 735  $\text{cm}^{-1}$ . En la **Figura 9** se ilustra la asignación de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo de la bipyridina **4**.

**Figura 9.**

*Espectro infrarrojo, FTIR, de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, 4*



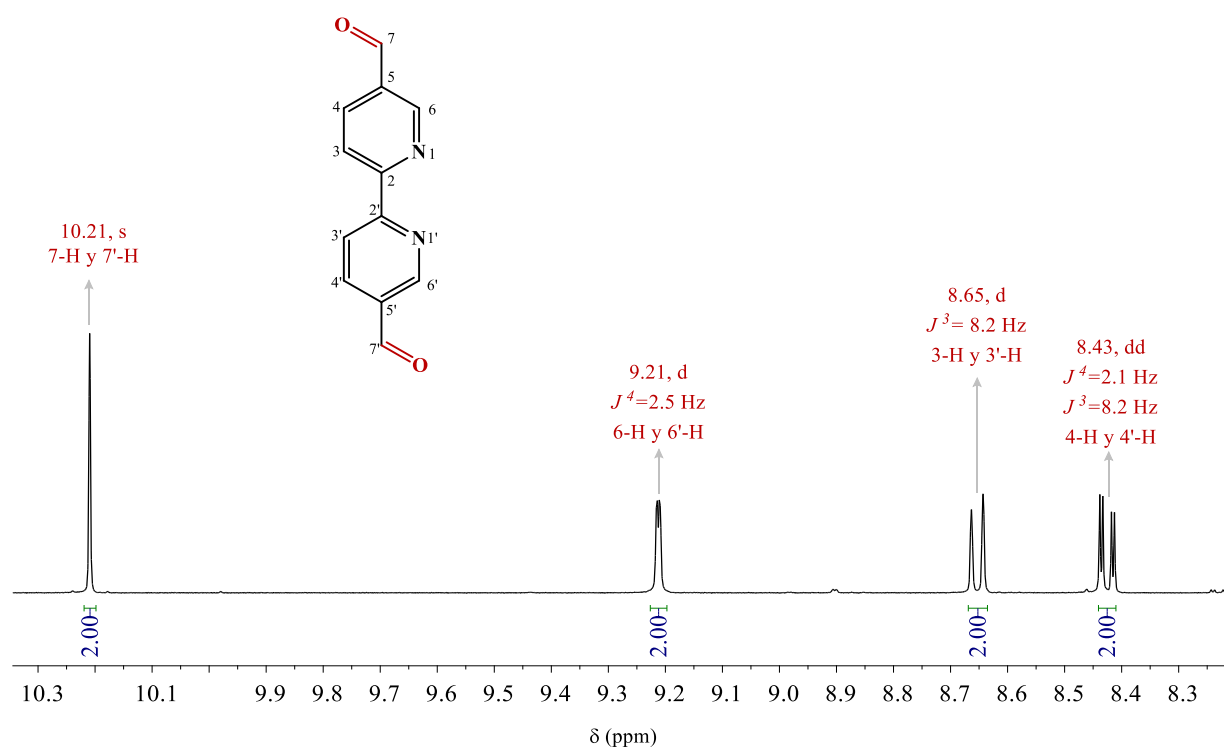
Mediante el análisis combinado de los espectros de RMN monodimensionales (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -APT), se realizaron las asignaciones de los hidrógenos y los carbonos que componen la estructura del producto obtenido **4**. En primer lugar, al comparar los espectros de RMN  $^1\text{H}$  del precursor bipyridina **3a** previamente sintetizado y la bipyridina dicarbaldehído **4**, se puede observar que las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos de bipyridina no tienen valores de desplazamiento químico exactamente iguales, pero mantienen la misma multiplicidad y, prácticamente, los mismos valores de constantes de acoplamiento. La principal diferencia en sus espectros radica en la ausencia del singlete centrado en 6.72 ppm correspondiente a los protones metínicos alifáticos de **3a** en las posiciones 7-H y 7'-H. En su lugar, es evidente la

aparición de una señal a frecuencias más altas del espectro de **4** como un singlete (s) que integra para 2 hidrógenos centrado en 10.21 ppm, característico de los hidrógenos de los grupos formilo.

En la **Figura 10** se muestra una expansión de la región de 8.3-10.3 ppm del espectro RMN  $^1\text{H}$  del 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído **4**. En el Anexo I se muestra el espectro completo de **4**.

### Figura 10.

Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, **4** (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)



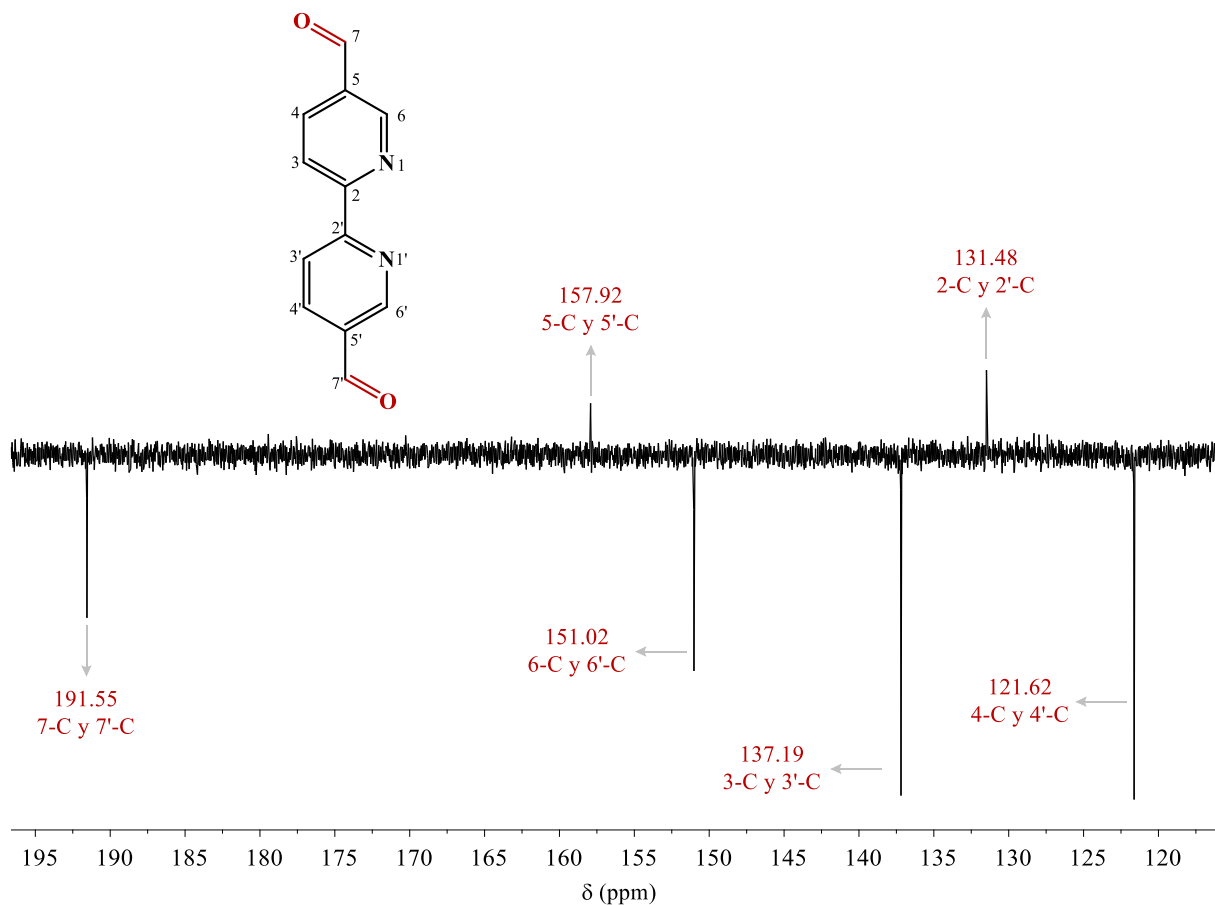
La identidad y la naturaleza de los carbonos pertenecientes al esqueleto molecular de **4** fue corroborado con el análisis de los espectros de  $^{13}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ -APT. En la **Figura 11** se muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT de la molécula **4**. Con fase positiva, en la región de 157.92 y 131.48 ppm se registran dos señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de las posiciones 5-C,

5'-C y 2-C, 2'-C, respectivamente. Las señales de los carbonos del esqueleto aromático de los anillos de bipyridina se observan en el espectro en fase negativa, en 121.62, 137.19 y 151.02 ppm correspondiente a los carbonos las posiciones 4-C, 4'-C, 3-C, 3'-C, y 6-C, 6'-C, respectivamente. Por último, a frecuencias más altas (campos bajos) se presenta una señal en 191.55 ppm con fase negativa característica del carbono carbonílico del grupo formilo (C=O) en las posiciones 7-C y 7'-C corroborando, de manera inequívoca la obtención de la bipyridina dicarbaldehído de interés

**4.**

**Figura 11.**

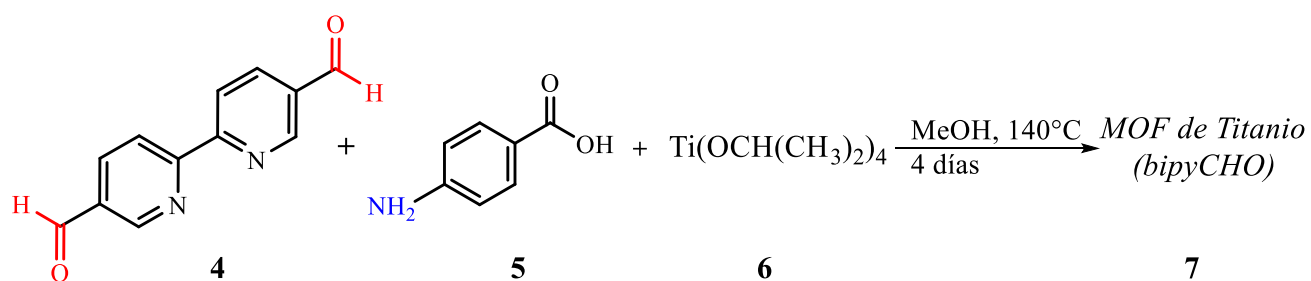
Espectro de  $^{13}\text{C}$ -APT de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, **4** (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)



### 4.3 Síntesis de una MOF de titanio tipo 902 modificada

Una vez sintetizado el 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído **4**, se empleó este compuesto como el ligando orgánico en la preparación de una MOF de titanio tipo 902 junto al ácido 4-aminobenzoico **5** e isopropóxido de titanio (IV) **6** como precursor metálico (**Esquema 2**). La preparación de esta MOF de Ti se llevó a cabo mediante una modificación del protocolo reportado

por Nguyen y colaboradores, en 2017 (Nguyen et al., 2017). Se empleó la síntesis solvotérmica, en la cual se usó un reactor de teflón con recubrimientos en acero inoxidable durante cuatro días a una temperatura de 140 °C usando metanol como disolvente. Una vez culminado el tiempo de reacción, se realizó la filtración y lavado del producto, obteniendo un sólido café oscuro.



## Esquema 2.

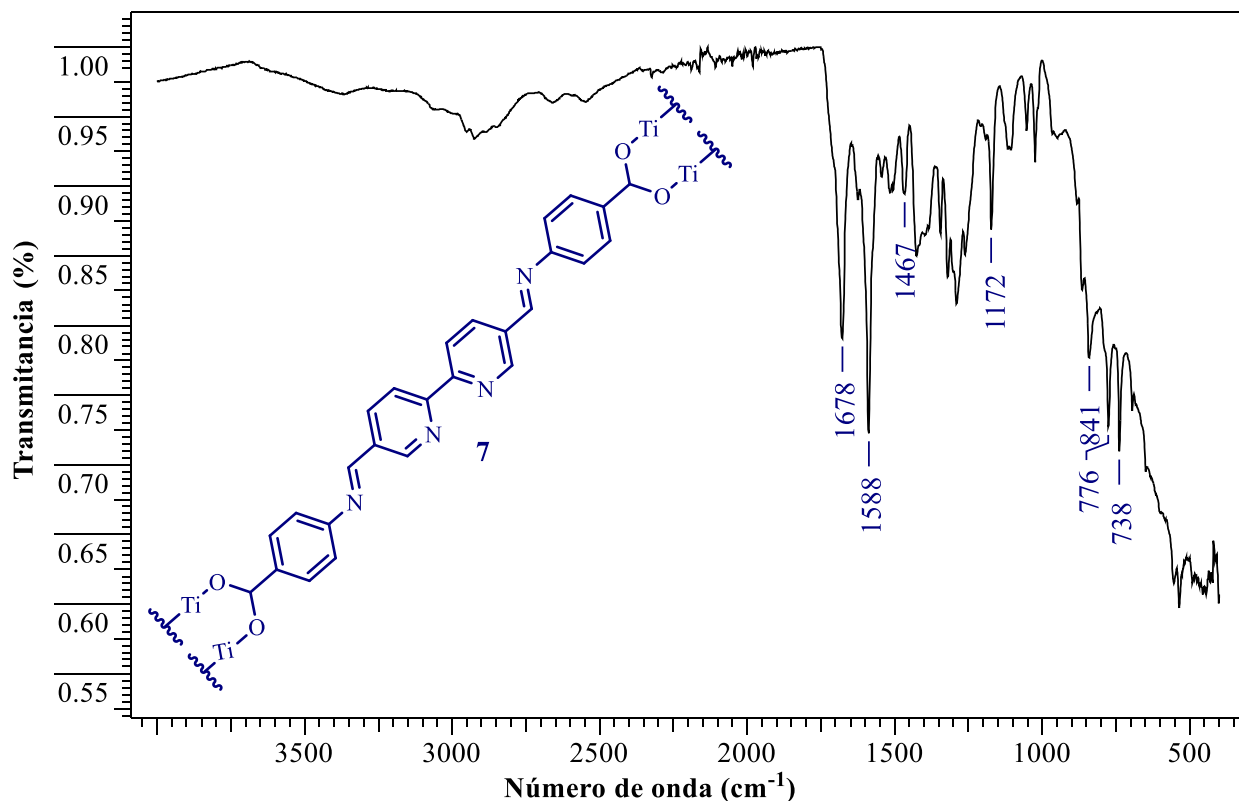
### *Síntesis de una MOF de Titanio 7*

La caracterización del producto obtenido se realizó mediante diversas técnicas que permitieron conocer las propiedades físicas y químicas de la red de titanio obtenida. En primer lugar, se usó la espectroscopia de infrarrojo para identificar los grupos funcionales presentes. En la **Figura 12**, se ilustra la asignación de la bandas de absorción en el espectro infrarrojo de la MOF 7. En primer lugar, la señal observada en 1678  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad media está asociada a la vibración de tensión del enlace C=N del grupo imina. Posteriormente, se encuentra en 1588  $\text{cm}^{-1}$  la vibración de tensión de los enlaces C=C característico de los anillos aromáticos de bipyridina. En la región de 1467  $\text{cm}^{-1}$  se observa la vibración de flexión ( $\gamma$ ) del enlace C=C de los anillos aromáticos presentes en la MOF de titanio 7. Adicionalmente, se corroboró la formación del enlace imina debido a la señal presente en 1172  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del enlace imina C-C=N-C. La sustitución sobre los anillos aromáticos del esqueleto orgánico de la MOF 7 se pudo apreciar con la señal observada en 834  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, en la región entre 738-776  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra las

bandas de absorción propias de la flexión de los enlaces Ti-O-Ti. Así mismo, en la **Figura 12** se ilustra una estructura del fragmento orgánico en la MOF de Ti **7**.

**Figura 12.**

*Espectro infrarrojo, FTIR, de la MOF-902-modificada con el ligando **4***

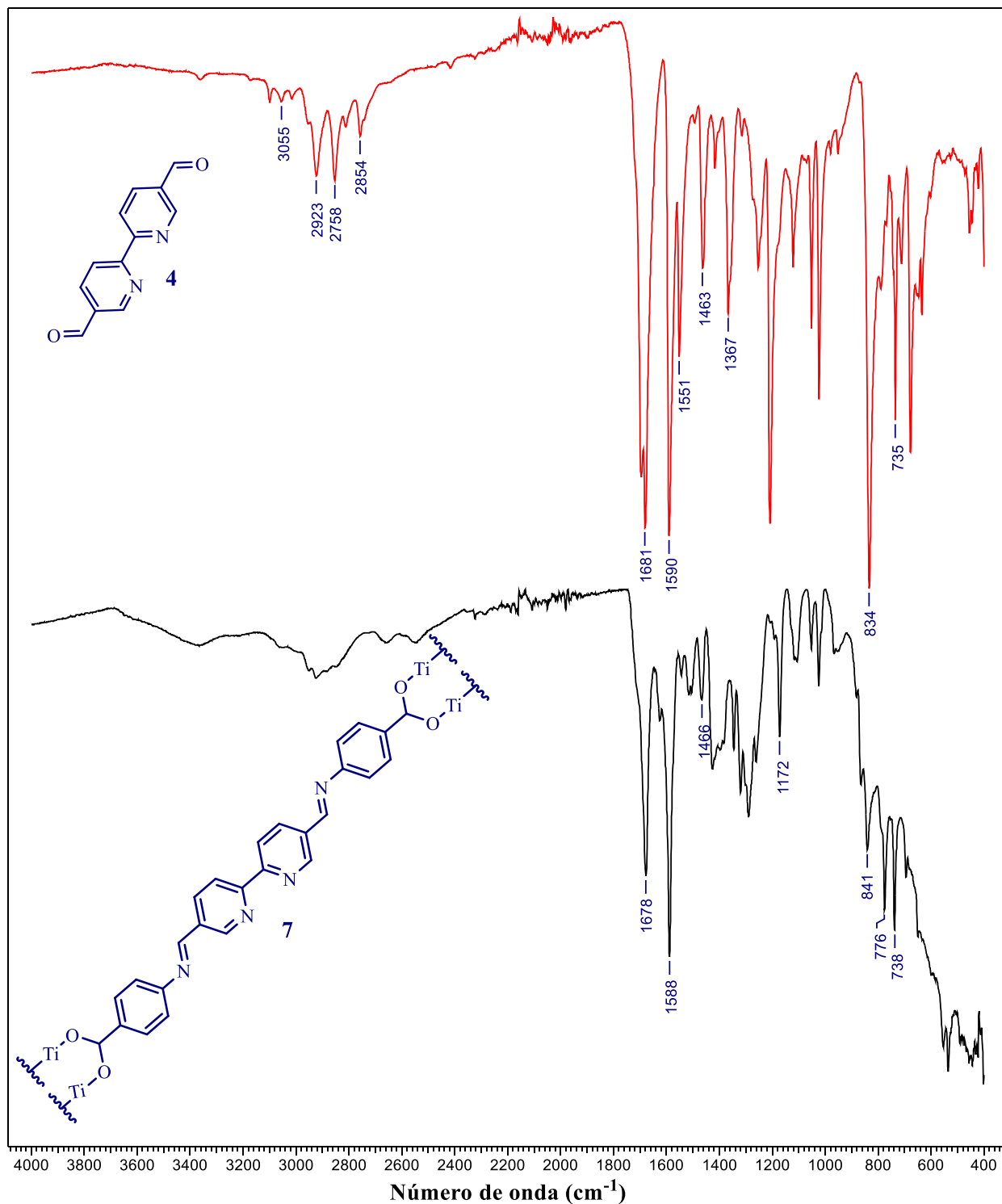


Con el fin de corroborar la obtención de la MOF de titanio **7** de interés, se comparó su espectro infrarrojo con el de su precursor orgánico bipiridina dicarbaldeído **4**, como se muestra en la **Figura 13**. Debido a que las moléculas tienen en común los anillos aromáticos de bipiridina además del anillo aromático proveniente del ácido 4-aminobenzoico, tienen en común algunas bandas de absorción de sus espectros en la región de 1460-1600 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces C=C asociados a los anillos aromáticos. Al observar los espectros del precursor bipiridina **4** y la MOF **7**, la principal diferencia es la ausencia

de la banda de absorción de alta intensidad característica del grupo formilo (C=O) en  $1681\text{ cm}^{-1}$ . Así mismo, se hace evidente la ausencia de la vibración de flexión del enlace C-H propia del grupo aldehído en el espectro IR de la MOF **7**. Esto corrobora que la bipyridina dicarbaldehído **4** no está presente en la red de Ti **7**.

**Figura 13.**

Comparación de los espectros de infrarrojo de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído 4 con la MOF de Ti 7

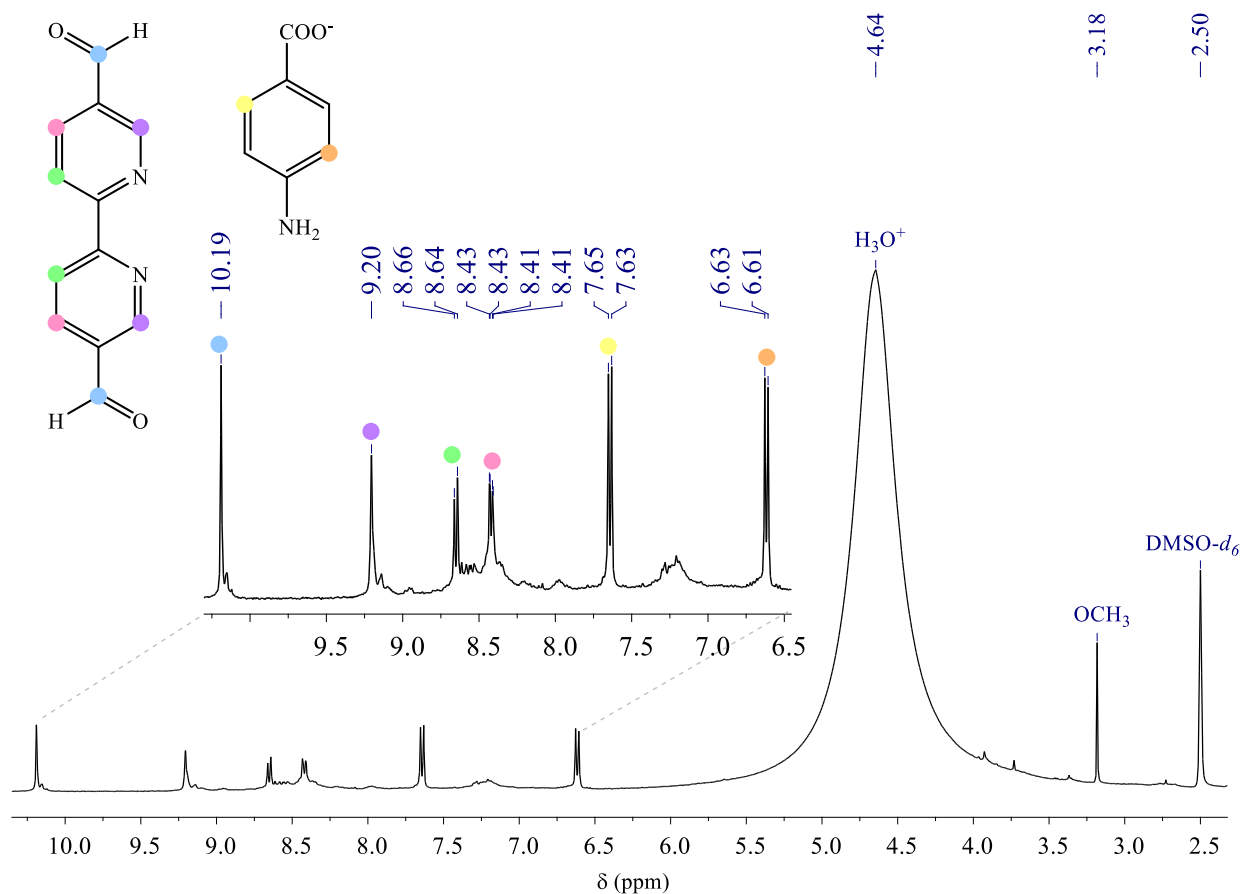


Mediante el análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la MOF de titanio **7**, fue posible identificar las moléculas que hacen parte de la estructura de la red sintetizada. Para realizar este análisis, fue necesario hacer una digestión del producto obtenido **7**, en el cual se usaron 8 mg de la muestra activada de MOF **7** tratados con 20  $\mu\text{L}$  de ácido fluorhídrico (HF, 40 %) y se agregaron 500  $\mu\text{L}$  de DMSO- $d_6$ . Esta digestión con HF provocó la destrucción de la red, principalmente la hidrólisis del enlace imina, permitiendo la posterior identificación de los componentes orgánicos.

En la **Figura 14** se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la MOF de Ti **7** tratada con HF. En primer lugar, a frecuencias altas en el espectro, se observa un singlete centrado en 10.19 ppm característico de los hidrógenos de los grupos formilo de la bipyridina dicarbaldehído **4**. Posteriormente, en la zona aromática del espectro se encuentran los hidrógenos correspondientes al anillo aromático de bipyridina, con las mismas multiplicidades observadas en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del precursor bipyridina **4** (**Figura 10**).

**Figura 14.**

*Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN y expansión de la región de frecuencias altas de la MOF-902 modificada con el ligando **4** (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)*



Las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático del 4-aminobenzoato **5** se observan en la región entre 6.61-7.65 ppm como dos dobletes (d) centrados en 6.62 ppm y 7.64 ppm. En el espectro aparece una señal centrada en 4.64 ppm como un singlete ancho (br s) asociado al ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A frecuencias bajas (campos altos), se observa una señal como un singlete (s) centrado en 3.18 ppm correspondiente a los grupos metóxido que rodean al cluster metálico de titanio.

Al realizar la comparación de los espectros RMN  $^1\text{H}$  de la MOF de Ti **7** y la homóloga MOF-902 (Nguyen et al., 2017), se puede observar que presentan en su mayoría las mismas señales asociadas a los ligandos orgánicos, los grupos metóxido y el ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Sin embargo, la diferencia en los espectros son las señales correspondientes a los protones del ligando orgánico dicarbaldehído. Dado que en la MOF-902 se usa el ligando 2,2'-bifenil-5,5'-dicarbaldehído en el cual se tienen únicamente dos hidrógenos aromáticos diferentes debido a la simetría de la molécula. En contraste, en la MOF **7** se tienen tres hidrógenos aromáticos donde cada uno integra para dos protones (para un total de seis hidrógenos del esqueleto bipyridina).

Se analizó la estabilidad térmica de la MOF **7** por medio del análisis termogravimétrico, este se realizó usando una muestra de MOF de Ti **7** activada, la cual fue calentada bajo un flujo de aire (60 mL/min) desde 30 a 600 °C con un gradiente de temperatura de 5°C /min. En la **Figura 15** se ilustra el perfil termogravimétrico de la MOF de Ti **7** y en la **Tabla 2** se registran los porcentajes de pérdida de masa y el total por rangos de temperatura.

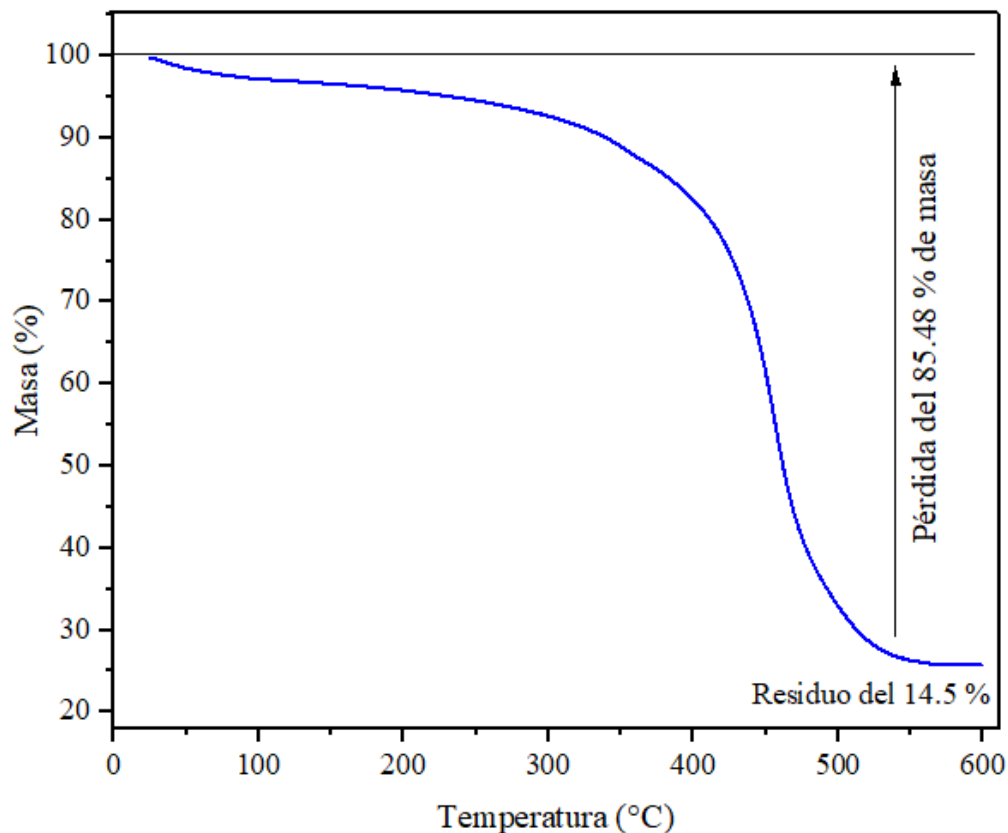
**Tabla 2.**

*Porcentajes de pérdida de masa del perfil termogravimétrico de la MOF Ti 7*

Muestra/ Temperatura °C	Pérdida de masa %			
	25-100 °C	101-350 °C	351-530 °C	Total
MOF Ti <b>7</b>	2,8 %	10,5%	72,2 %	85,5%

**Figura 15.**

*Análisis termogravimétrico, TGA, de la MOF de Ti 7 activada*

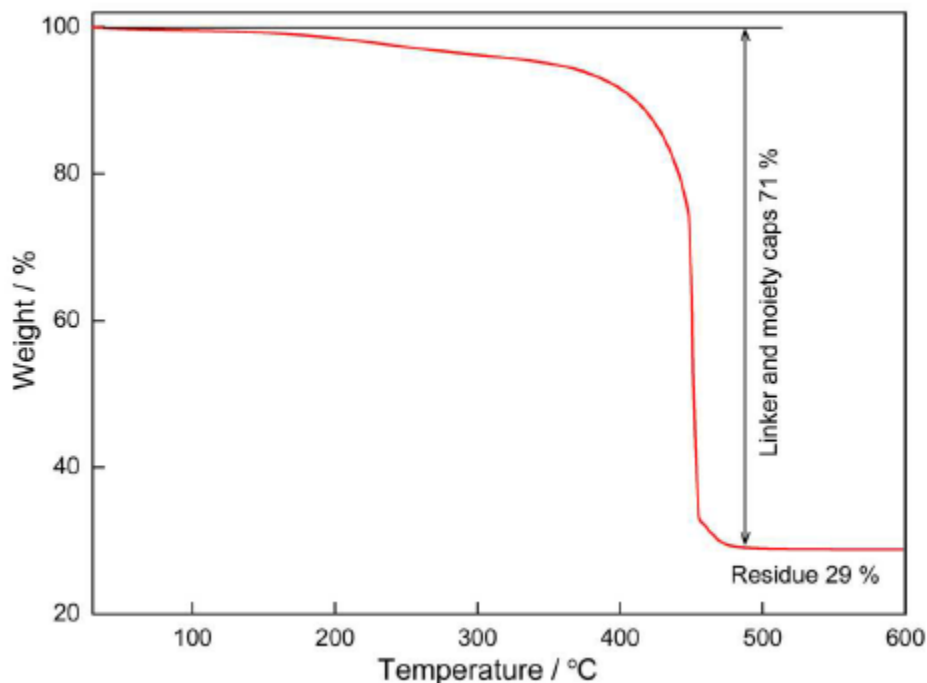


En el perfil termogravimétrico de la MOF de Ti **7**, se puede observar una primera pérdida de masa de 2,8 % en el rango de temperatura de 25-100°C. Esta pérdida se atribuye a la presencia de disolventes en la red de titanio **7** usados durante la síntesis y en el respectivo lavado del producto. Posteriormente, se observa una pérdida en el rango de temperatura de 101-305°C del 10,5 %, la cual corresponde a remanentes de ligando orgánico bipyridina dicarbaldehído **4** y ácido 4-aminobenzoico **5** atrapados en la red. Así mismo, es evidente que la mayor pérdida de masa ocurre en el rango de temperatura entre 351-530 °C siendo este de 72,2 %. Además, se observa que a 460 °C ocurre el completo colapso de la red de Titanio, quedando como residuo un 14,5 % lo cual corresponde a los óxidos de Ti remanentes.

Adicionalmente, cabe resaltar que el perfil termogravimétrico obtenido para la MOF de Ti **7** es el esperado para este tipo de materiales porosos como lo describe Healy y colaboradores en el 2020 (Healy et al., 2020). El perfil de TGA de las redes organo-metálicas se caracteriza por tener distintos rangos de pérdida de masa. En primer lugar, se evidencia la desolvatación de la red a temperaturas menores a 150 °C, seguida por una región que se mantiene constante ya que en este rango de temperatura media las MOF están libres de solventes y no habrá mayor pérdida de masa. Finalmente, en el rango de mayor temperatura se observan pérdidas de masa significativas dada la degradación de la red. Este comportamiento es observado en el perfil termogravimétrico obtenido para la MOF **7**, además que es semejante al reportado para su homóloga, la MOF-902, por Nguyen y colaboradores, el cual se muestra en la **Figura 16**. Teniendo en cuenta que la diferencia entre las redes MOF **7** y MOF-902 reportada está en sus ligandos orgánicos, la red de Ti **7** fue preparada con la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído **4** y la MOF-902 con el 4,4'-bifenildicarboxaldehído. Esta diferencia en sus estructuras orgánicas causa las diferencias en las pérdidas de masa de las redes.

**Figura 16.**

*Perfil termogravimétrico de la MOF-902 reportada bajo atmósfera de aire (Nguyen et al., 2017)*



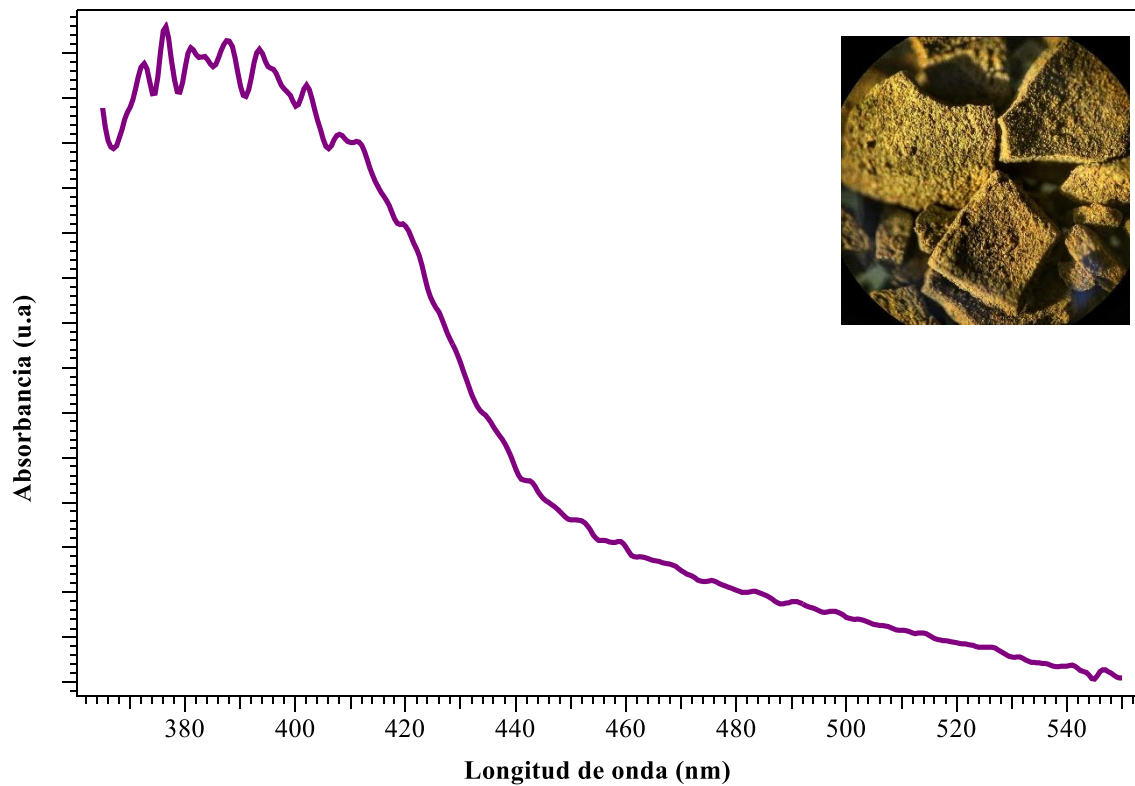
Las propiedades de absorción de la MOF de Ti **7** fueron analizadas usando espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa. En la **Figura 17** se muestra el espectro de absorción obtenido para la MOF **7**, en el cual se observa que este material presenta un amplio rango de absorción entre 360-540 nm.

El espectro de absorción de **7** presenta un corrimiento hacia la derecha a mayores longitudes de onda en el rango de luz visible, en comparación con la MOF de titanio 902, para la cual el máximo de absorción se encuentra en 390 nm, el cual se muestra en la **Figura 18**. Esto se atribuye a que la MOF de Ti **7** tiene un alto sistema de conjugación presente en las unidades orgánicas del esqueleto de la red, esta observación concuerda con casos reportados en donde un

mayor grado de conjugación del ligando orgánico resulta en un corrimiento de la absorción hacia el rango de luz visible en las redes MOF (Lin et al., 2012).

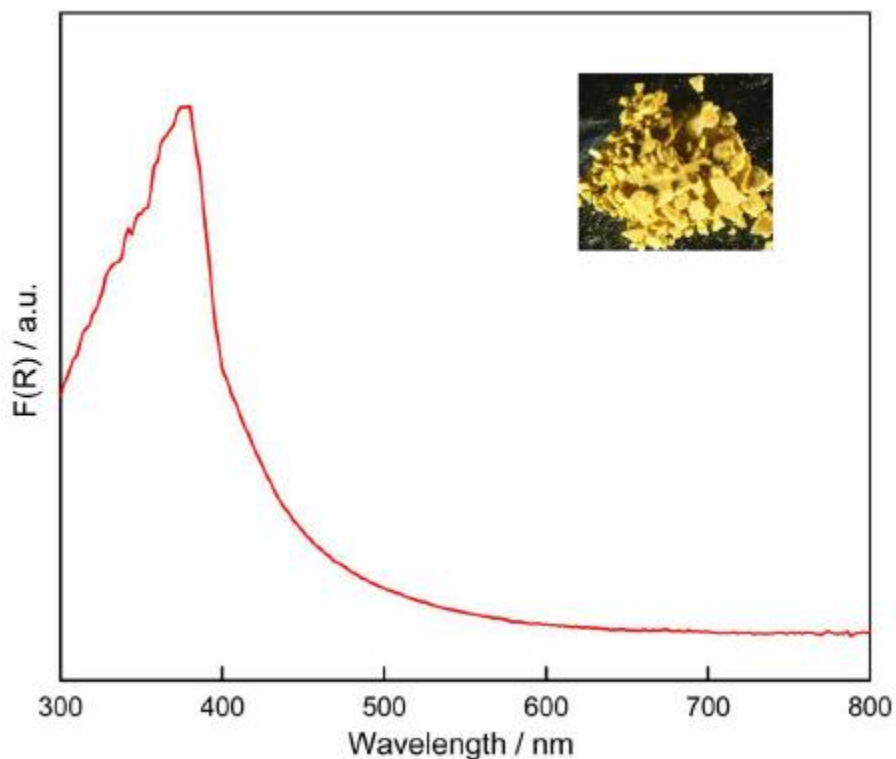
**Figura 17.**

*Espectro UV-Vis de Reflectancia Difusa de la MOF 7 activada e imagen del producto obtenido*



**Figura 18.**

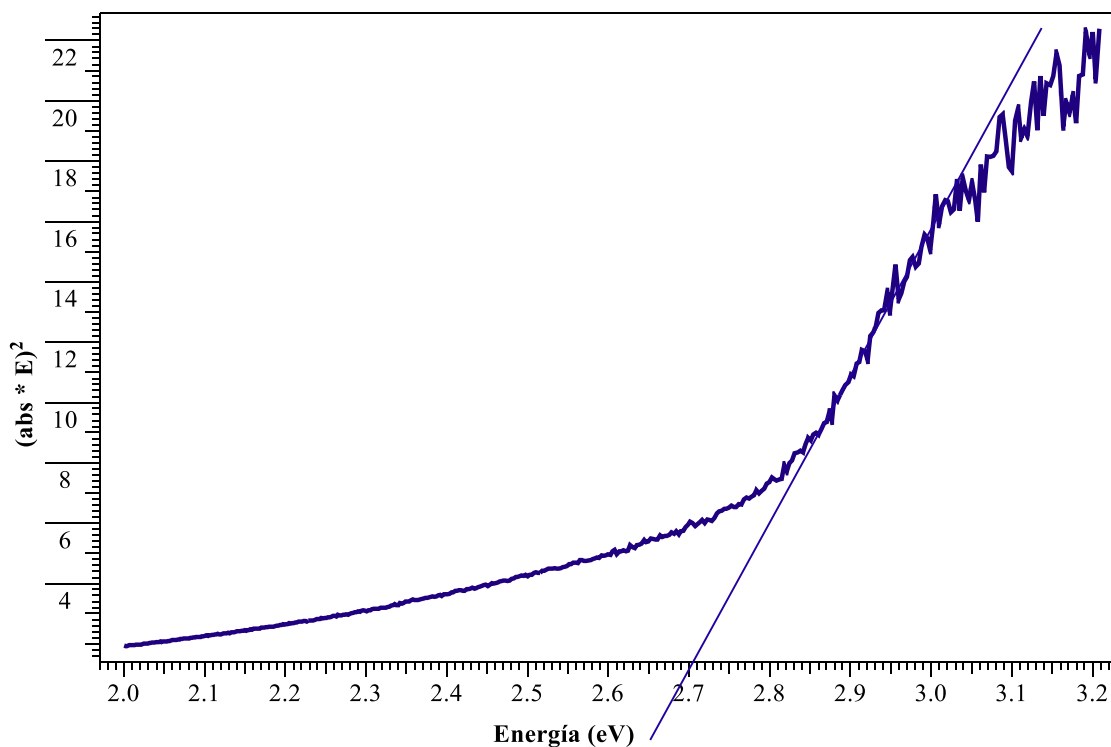
*Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de la MOF-902 activada e imagen del material (Nguyen et al., 2017)*



Con el fin de hallar el valor de la energía de la banda óptica prohibida  $E_g$ , se calculó la pendiente a la curva de absorción como se muestra en la **Figura 19**, según la ecuación  $E_g = 1240/\lambda$  (eV). Para la MOF de Titanio **7** la  $E_g$  es  $\sim 2.7$  eV, la cual esta asociada a la absorción de los ligandos orgánicos, los enlaces Ti-O de los centros metálicos y a los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto bipyridina y los enlaces imina en la red. Así mismo, sus propiedades de absorción se atribuyen a la transferencia de carga entre los centros metálicos y las unidades orgánicas (Pham et al., 2014).

**Figura 19.**

*Cálculo de  $E_g$  para la MOF de titanio 7*

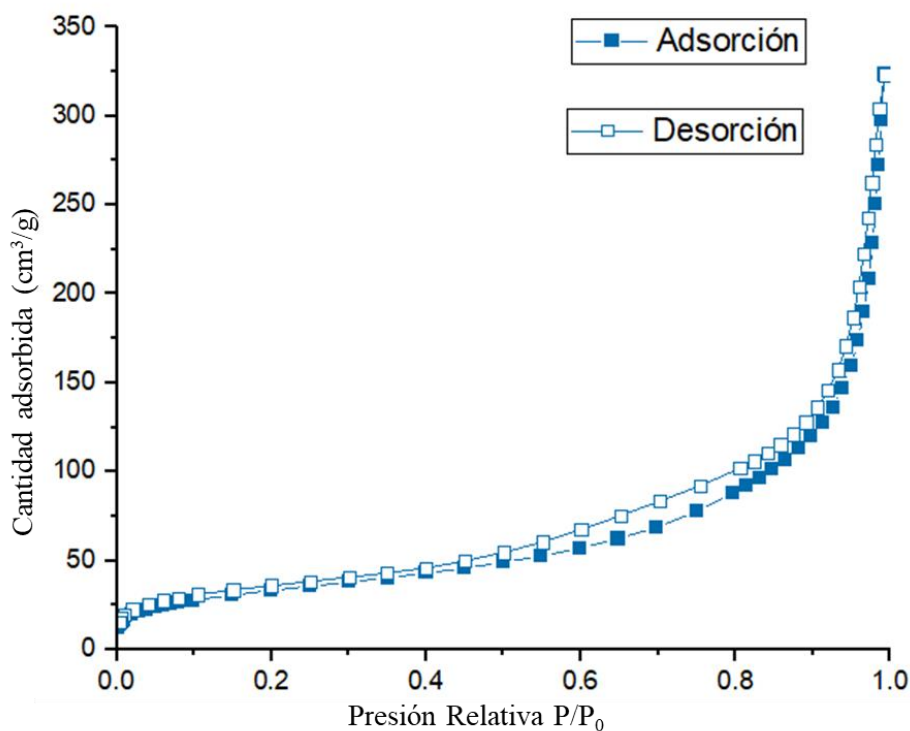


En la **Figura 20** se presenta la isoterma de adsorción/desorción de  $N_2$  obtenida para la MOF de Ti **7** con el fin de conocer las propiedades texturales del material sintetizado. La isoterma obtenida para la MOF **7** es de tipo II característica de materiales adsorbentes macroporosos (Lopez R, 2004). Se puede observar que la isoterma de adsorción  $N_2$  muestra un incremento gradual a presiones relativas altas, lo cual se atribuye a la condensación entre partículas (Nguyen et al., 2017). El área superficial y las distribuciones del tamaño de los poros de la MOF de Ti **7** se calcularon mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett Joyner Halenda (BJH) y se muestran en la **Tabla 3** junto a los valores para la MOF-902 reportada (Nguyen et al., 2017). En primer lugar, la MOF **7** sintetizada presenta el mismo tipo de isoterma que su homóloga MOF-

902. El volumen y diámetro de poro de la MOF 7 son mayores a los reportados para la MOF-902, sin embargo, el área superficial de 7 es significativamente menor.

**Figura 20.**

*Isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 k para la MOF de titanio 7*



**Tabla 3.**

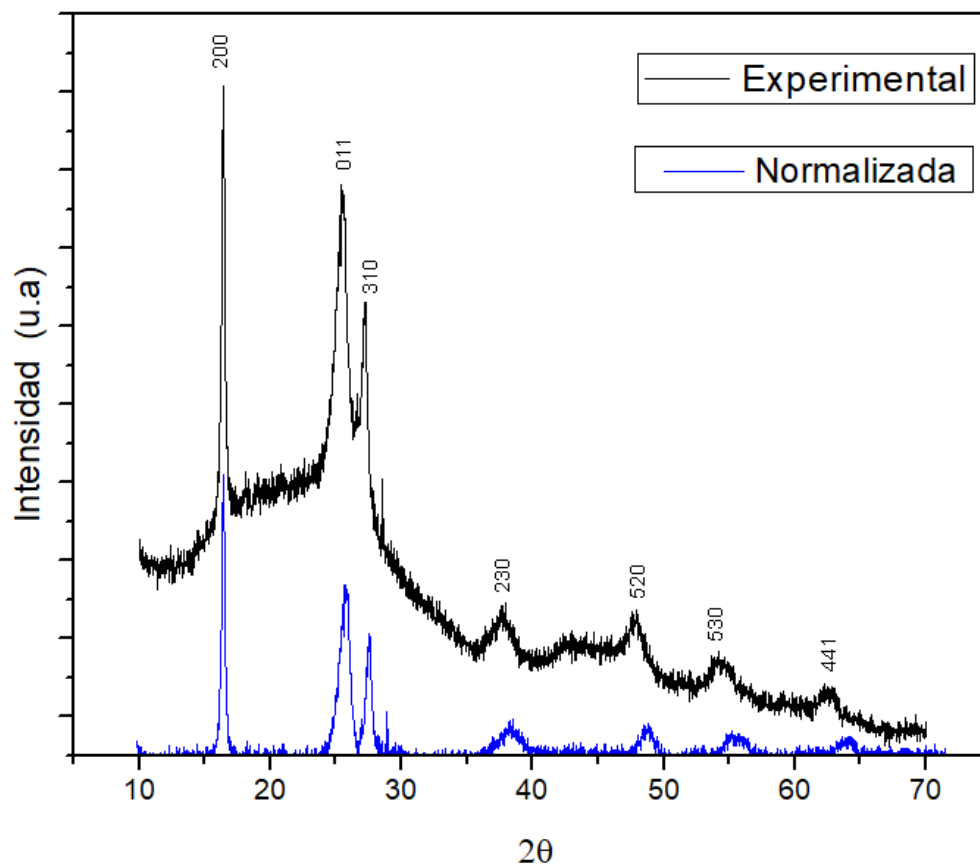
*Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para la MOF de titanio 7 y la MOF 902 reportada*

Muestra	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
MOF Ti 7	120.19	0.493	17.6
MOF 902 (Nguyen et al., 2017)	400	0.356	16

El difractograma de polvo obtenido para la MOF de Ti **7** se presenta en la **Figura 21**, el difractograma experimental (negro) y el normalizado (azul) junto a los índices de Miller encontrados para el producto, el cual cristaliza en un sistema ortorrómbico. En el difractograma obtenido para la MOF de Ti **7** se observan picos delgados y definidos lo cual muestra la cristalinidad del material sintetizado. Para la MOF-902 homologa a la MOF **7** sintetizada, se reporta una simetría hexagonal, grupo espacial  $P6_3$  y parámetros de celda  $a = b = 31.4453(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7346(5) \text{ \AA}$ , el difractograma reportado se observa en la **Figura 22**. A pesar de que el sistema cristalino de la MOF de Ti **7** no coincide con el reportado para la MOF-902, los parámetros de celda de la MOF-902 se usaron para realizar el refinamiento de la MOF de Titanio **7** usando el programa TOPAS, teniendo en cuenta todos los  $2\theta$  (de 10 a 70) con el cual se obtuvo un ajuste casi exacto con un  $R_{wp}=2,76 \%$  y constantes de celda como se muestran en la **Tabla 4**.

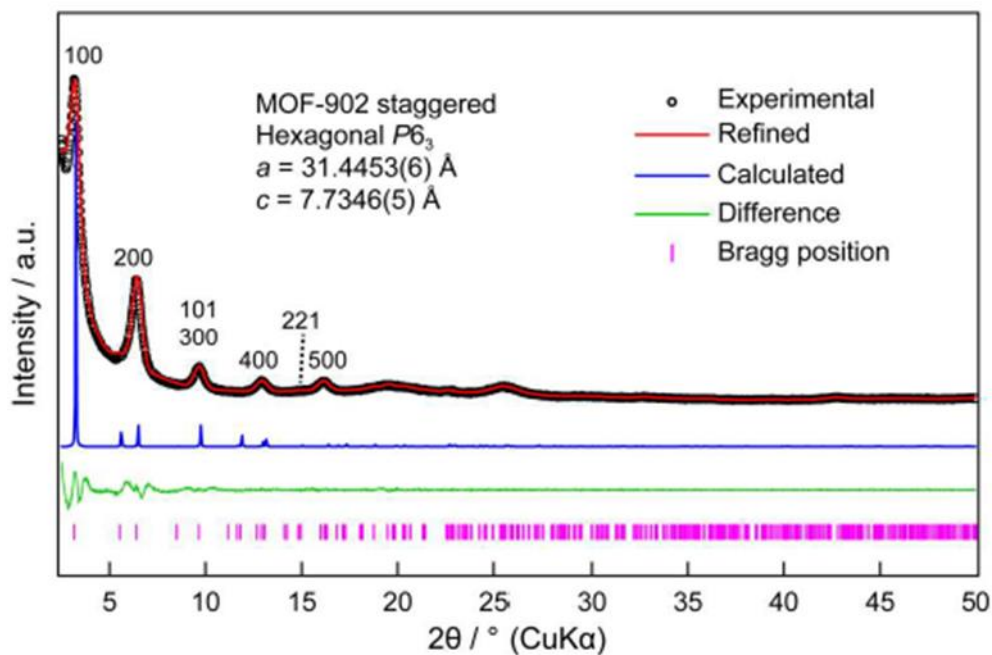
**Figura 21.**

*Difractograma obtenido para la MOF de Ti 7, experimental y normalizado. Sistema ortorrómbico  
 $a= 10.78006 \text{ \AA}$   $b= 7.95354 \text{ \AA}$   $c= 3.87750 \text{ \AA}$ ,  $Vol= 332.46 \text{ \AA}^3$*



**Figura 22.**

*Difractograma reportado de la MOF-902 (Nguyen et al., 2017)*

**Tabla 4.**

*Parámetros, volumen de celda y  $R_{wp}$  calculados para la MOF de Titanio 7, reportados para la MOF-902, con grupo espacial  $P6_3$*

MOF	a (Å)	c (Å)	Volumen de celda (Å)	$R_{wp}$ %
MOF Ti 7	31.4522	7.7216	6615.14	2.76
MOF 902 (Nguyen et al., 2017)	31.4453	7.7346	6658.92	3.52

## 5 Conclusiones

Mediante una modificación del protocolo de síntesis indicado para la MOF-902, se logró preparar una MOF de Ti usando el ligando bipyridina dicarbaldehído **4** previamente sintetizado. La caracterización del material obtenido por diversas técnicas de análisis estructural y fisicoquímico permitió corroborar la obtención de la MOF **7**, la cual presentó un área superficial menor que la MOF-902; pero, con mayor capacidad de absorción de luz en el rango visible que la MOF-902.

La síntesis de la MOF **7** se logró sintetizando previamente el ligando orgánico 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarbaldehído **4**, el cual se preparó a partir de una síntesis de dos pasos con un rendimiento de reacción casi cuantitativo. En primer lugar, se realizó la bromación del precursor bipyridina **1** con el cual se obtuvo la 5,5'-bis(dibromometil)-2,2'-bipyridina **3a**, y posteriormente esta bipyridina **3a** actuó como precursor para la obtención de la bipyridina dicarbaldehído **4** de interés a partir de una modificación de un protocolo previamente reportado. (Mandal et al., 2005) Por medio de diversas técnicas de caracterización, se comprobó la obtención de las bipyridinas **3a** y **4**. Por difracción de rayos X de monocristal, se estableció y confirmó la estructura del derivado **3a**, el cual cristaliza en un sistema monoclinico y grupo espacial  $P2_1/c$ .

**Referencias Bibliográficas**

- Assi, H., Mouchaham, G., Steunou, N., Devic, T., & Serre, C. (2017). Titanium coordination compounds: From discrete metal complexes to metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 46 (11), 3431–3452.
- Banerjee, D., Zhang, Z., Plonka, A. M., Li, J., & Parise, J. B. (2012). A Calcium Coordination Framework Having Permanent Porosity and High CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> Selectivity. *Crystal Growth & Design*, 12 (5), 2162–2165.
- Benoit, V., Pillai, R. S., Orsi, A., Normand, P., Jobic, H., Nouar, F., Billefont, P., Bloch, E., Bourrelly, S., Devic, T., Wright, P. A., de Weireld, G., Serre, C., Maurin, G., & Llewellyn, P. L. (2016). MIL-91(Ti), a small pore metal–organic framework which fulfils several criteria: An upscaled green synthesis, excellent water stability, high CO<sub>2</sub> selectivity and fast CO<sub>2</sub> transport. *J. Mater. Chem. A*, 4 (4), Article 4.
- Chughtai, A. H., Ahmad, N., Younus, H. A., Laypkov, A., & Verpoort, F. (2015). Metal–organic frameworks: Versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chem. Soc. Rev.*, 44(19), Article 19.
- Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O’Keeffe, M., Matzger, A. J., & Yaghi, O. M. (2005). Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *310*, 6.
- Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., & Férey, G. (2009). A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium (IV) Dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (31), 10857–10859.
- Feng, X., Ding, X., & Jiang, D. (2012). Covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 41(18), 6010–6022.

- Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X., & Li, Z. (2012). An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, *51*(14), 3364–3367.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, *341*(6149), 1230444.
- Gouthaman, S., Periyaraja, S., & Shanmugam, P. (2015). Bipyridine carbaldehydes as electrophiles in the Morita–Baylis–Hillman reaction: Synthesis of highly functionalized bipyridyl ligands and a macrocycle. *Tetrahedron Letters*, *56*(43), 5920–5923.
- Han, Y., Yang, H., & Guo, X. (2020). Synthesis Methods and Crystallization of MOFs. In R. Marzouki (Ed.), *Synthesis Methods and Crystallization*. IntechOpen.
- Hashemi, B., Zohrabi, P., Raza, N., & Kim, K.-H. (2017). Metal-organic frameworks as advanced sorbents for the extraction and determination of pollutants from environmental, biological, and food media. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *97*, 65–82.
- Healy, C., Patil, K. M., Wilson, B. H., Hermanspahn, L., Harvey-Reid, N. C., Howard, B. I., Kleinjan, C., Kolien, J., Payet, F., Telfer, S. G., Kruger, P. E., & Bennett, T. D. (2020). The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, *419*, 213388.
- Hou, Y.-L., Sun, R. W.-Y., Zhou, X.-P., Wang, J.-H., & Li, D. (2014). A copper (I)/copper (II)–salen coordination polymer as a bimetallic catalyst for three-component Strecker reactions and degradation of organic dyes. *Chem. Commun.*, *50*(18), 2295–2297.
- Lee, Y.-R., Kim, J., & Ahn, W.-S. (2013). Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *30*(9), 1667–1680.

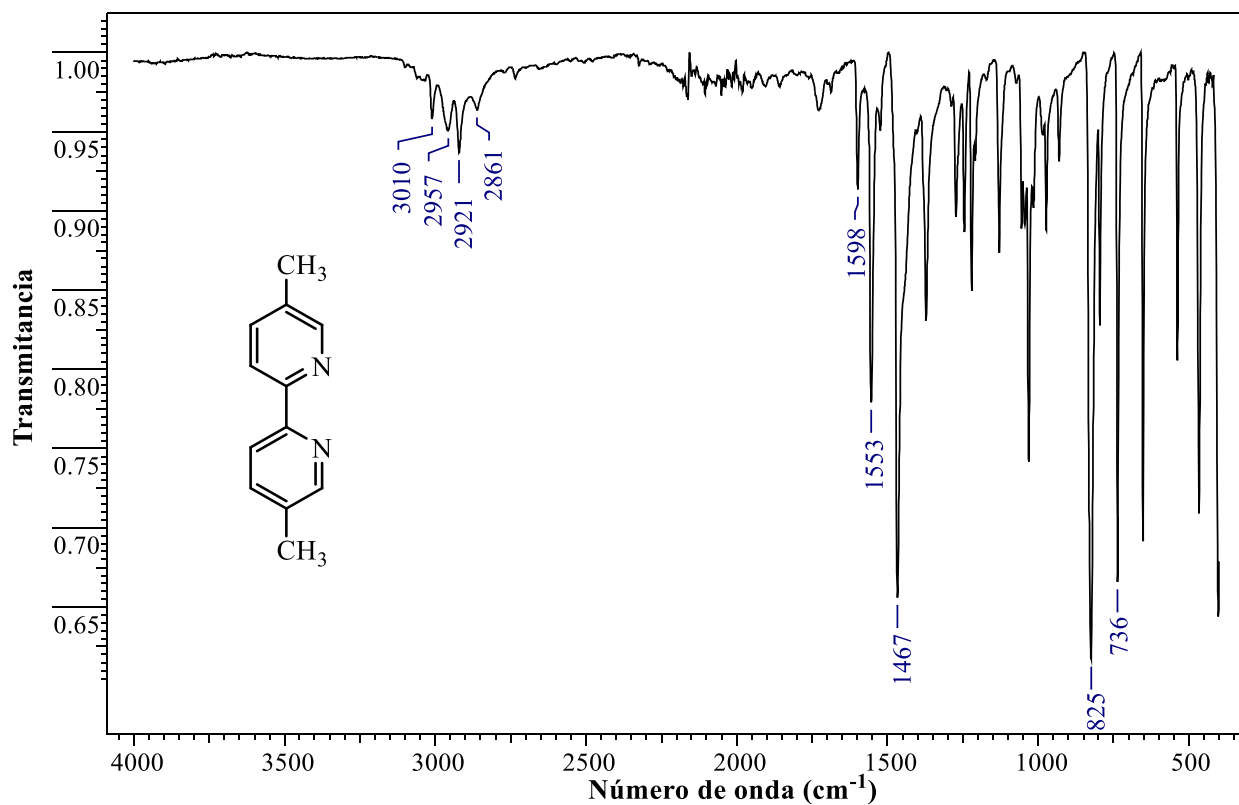
- Lin, C.-K., Zhao, D., Gao, W.-Y., Yang, Z., Ye, J., Xu, T., Ge, Q., Ma, S., & Liu, D.-J. (2012). Tunability of Band Gaps in Metal–Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, *51*(16), 9039–9044.
- Lohse, M. S., & Bein, T. (2018). Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*, *28*(33), 1705553.
- Lopez R. (2004). Adsorción en Sólidos Mesoporosos, *Capítulo 3* (Vol. 1, p. 33).
- Lu, D.-F., Han, Y.-P., Sun, Y., Wang, F., & Zhang, J. (2023). Titanium Sulfonate-Based Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, acs.cgd.3c00151.
- Mandal, A. B., Augustine, J. K., Quattropiani, A., & Bombrun, A. (2005). The expedient access to bromo-pyridine carbaldehyde scaffolds using gem-dibromomethyl intermediates. *Tetrahedron Letters*, *46*(36), Article 36.
- Nguyen, H. L. (2017). The chemistry of titanium-based metal–organic frameworks. *New Journal of Chemistry*, *41*(23), 14030–14043.
- Nguyen, H. L. (2021). Perspectives on titanium-based metal–organic frameworks. *Journal of Physics: Energy*, *3*(2), 021003.
- Nguyen, H. L., Gándara, F., Furukawa, H., Doan, T. L. H., Cordova, K. E., & Yaghi, O. M. (2016). A Titanium–Organic Framework as an Exemplar of Combining the Chemistry of Metal– and Covalent–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(13), 4330–4333.
- Nguyen, H. L., Vu, T. T., Le, D., Doan, T. L. H., Nguyen, V. Q., & Phan, N. T. S. (2017). A Titanium–Organic Framework: Engineering of the Band-Gap Energy for Photocatalytic Property Enhancement. *ACS Catalysis*, *7*(1), 338–342.

- Pham, H. Q., Mai, T., Pham-Tran, N.-N., Kawazoe, Y., Mizuseki, H., & Nguyen-Manh, D. (2014). Engineering of Band Gap in Metal–Organic Frameworks by Functionalizing Organic Linker: A Systematic Density Functional Theory Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(9), 4567–4577.
- Safaei, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omid, A., & Khatami, M. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *118*, 401–425.
- Seetharaj, R., Vandana, P. V., Arya, P., & Mathew, S. (2019). Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(3), 295–315.
- Serre, C., Groves, J. A., Lightfoot, P., Slawin, A. M. Z., Wright, P. A., Stock, N., Bein, T., Haouas, M., Taulelle, F., & Férey, G. (2006). Synthesis, Structure and Properties of Related Microporous *N*, *N'*-Piperazinebismethylenephosphonates of Aluminum and Titanium. *Chemistry of Materials*, *18*(6), 1451–1457.
- Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, *112*(2), 933–969.
- Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T.-H., & Long, J. R. (2012). Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, *112*(2), 724–781.
- Wang, J.-L., Wang, C., & Lin, W. (2012). Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis. *ACS Catalysis*, *2*(12), 2630–2640.

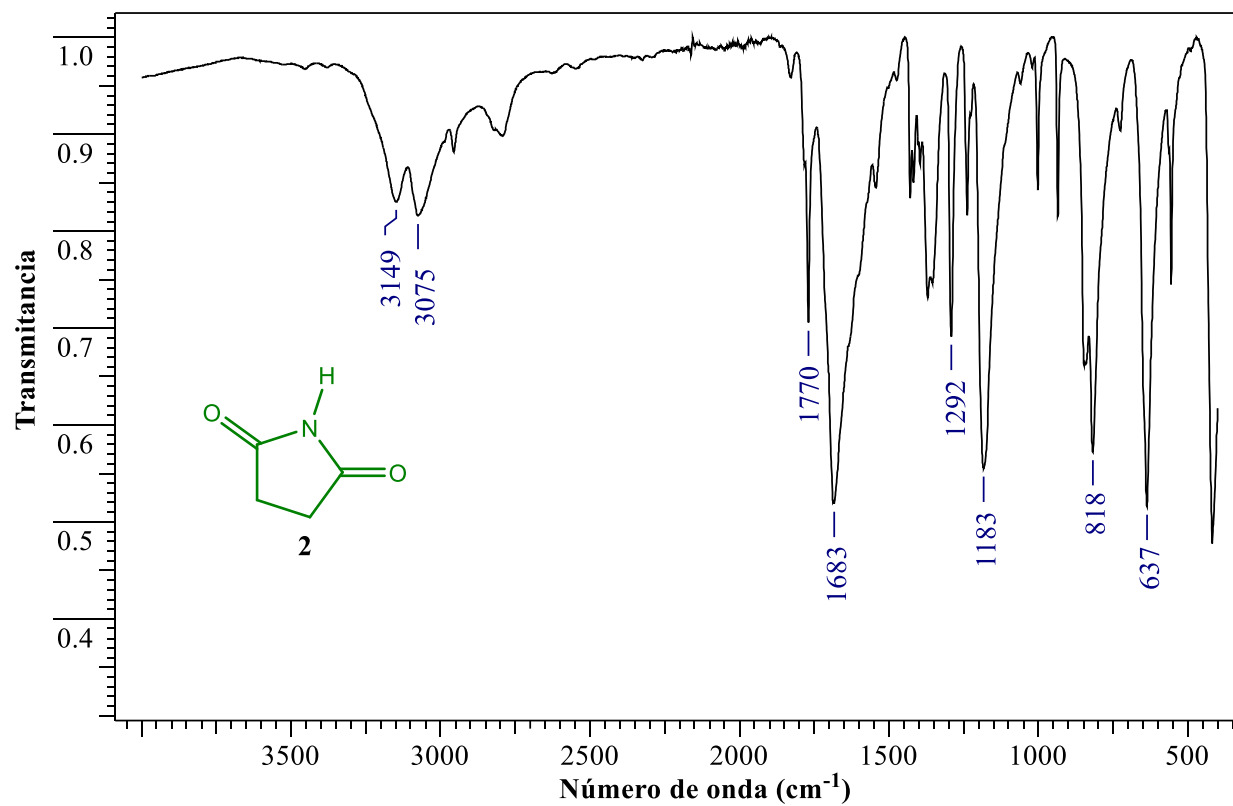
Zeng, L., Guo, X., He, C., & Duan, C. (2016). Metal–Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catalysis*, 6(11), Article 11.

Zhu, J., Li, P.-Z., Guo, W., Zhao, Y., & Zou, R. (2018). Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 359, 80–101.

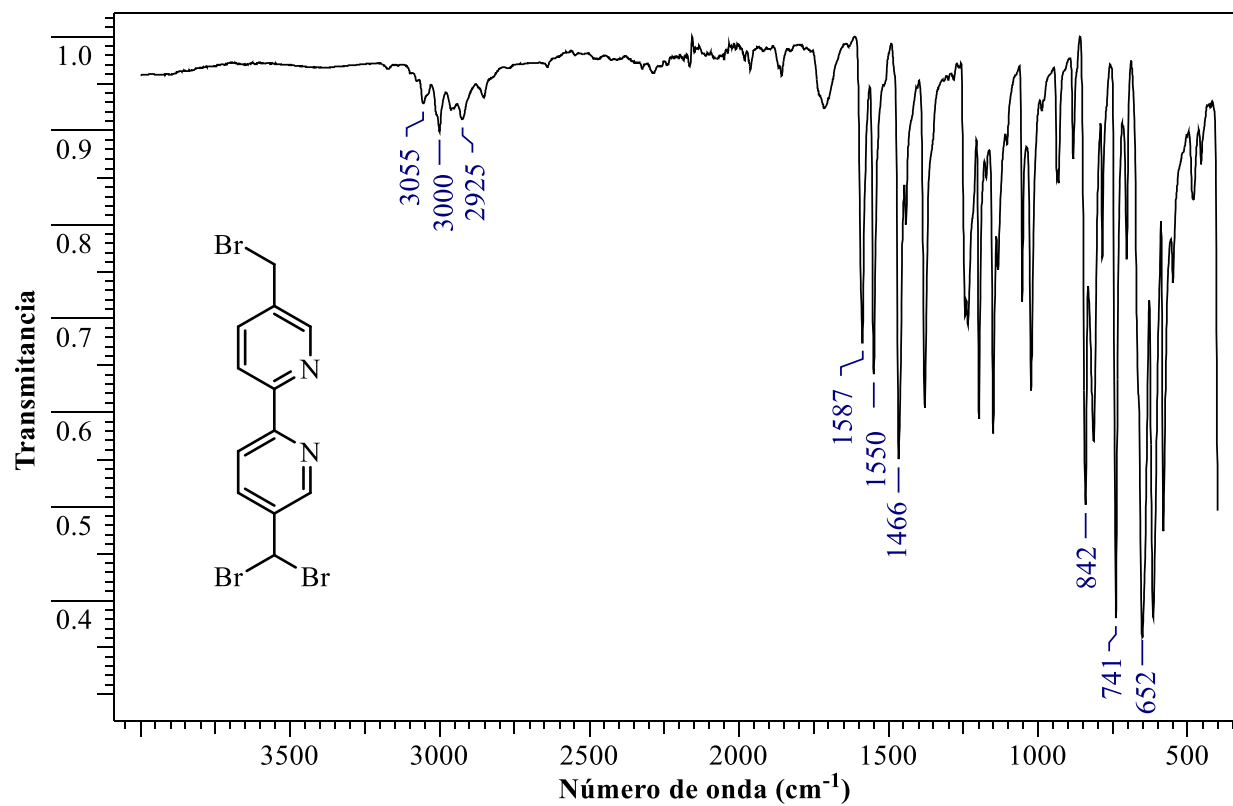
## Apéndices



**Apéndice A.** Espectro infrarrojo, FTIR, correspondiente a 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, **I**

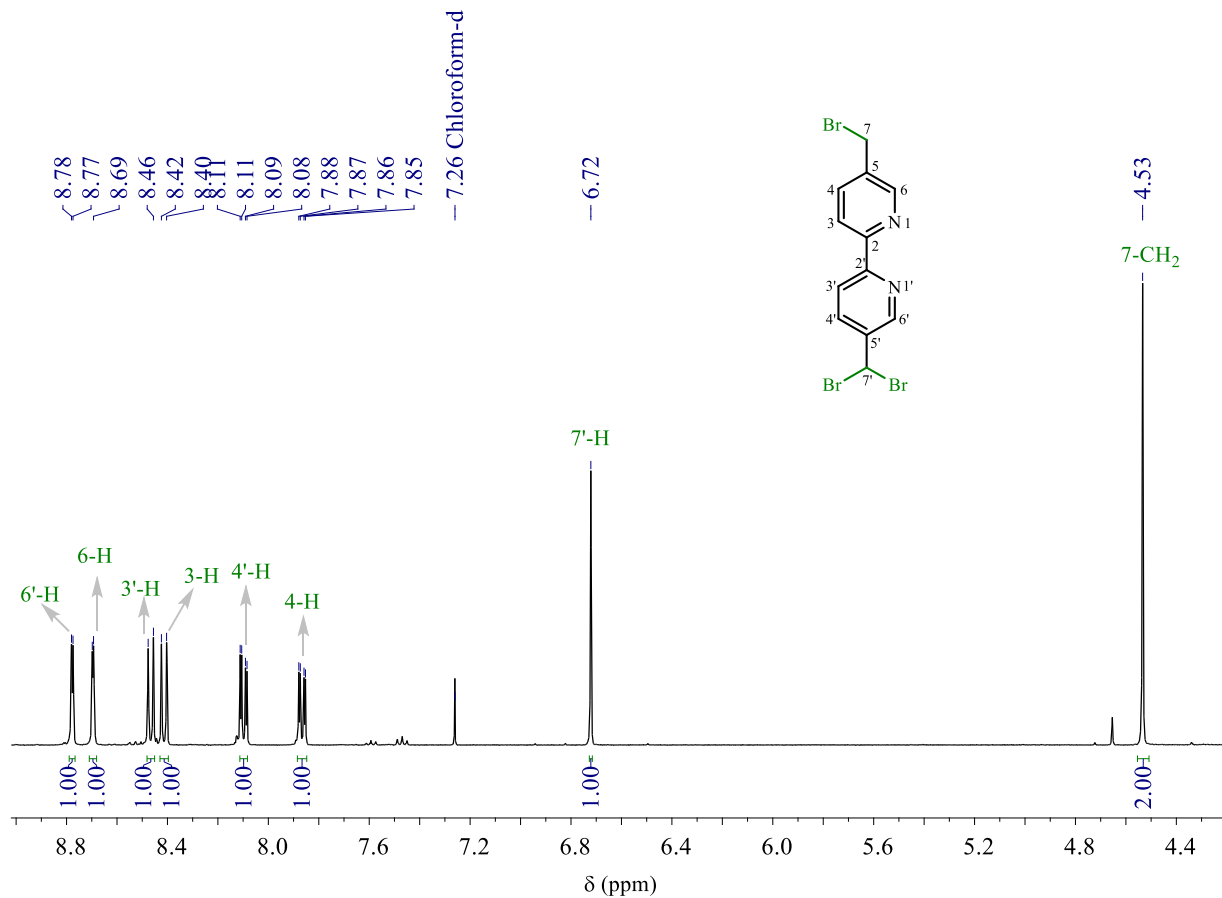


**Apéndice B.** Espectro de infrarrojo, FTIR, de la succinimida 2

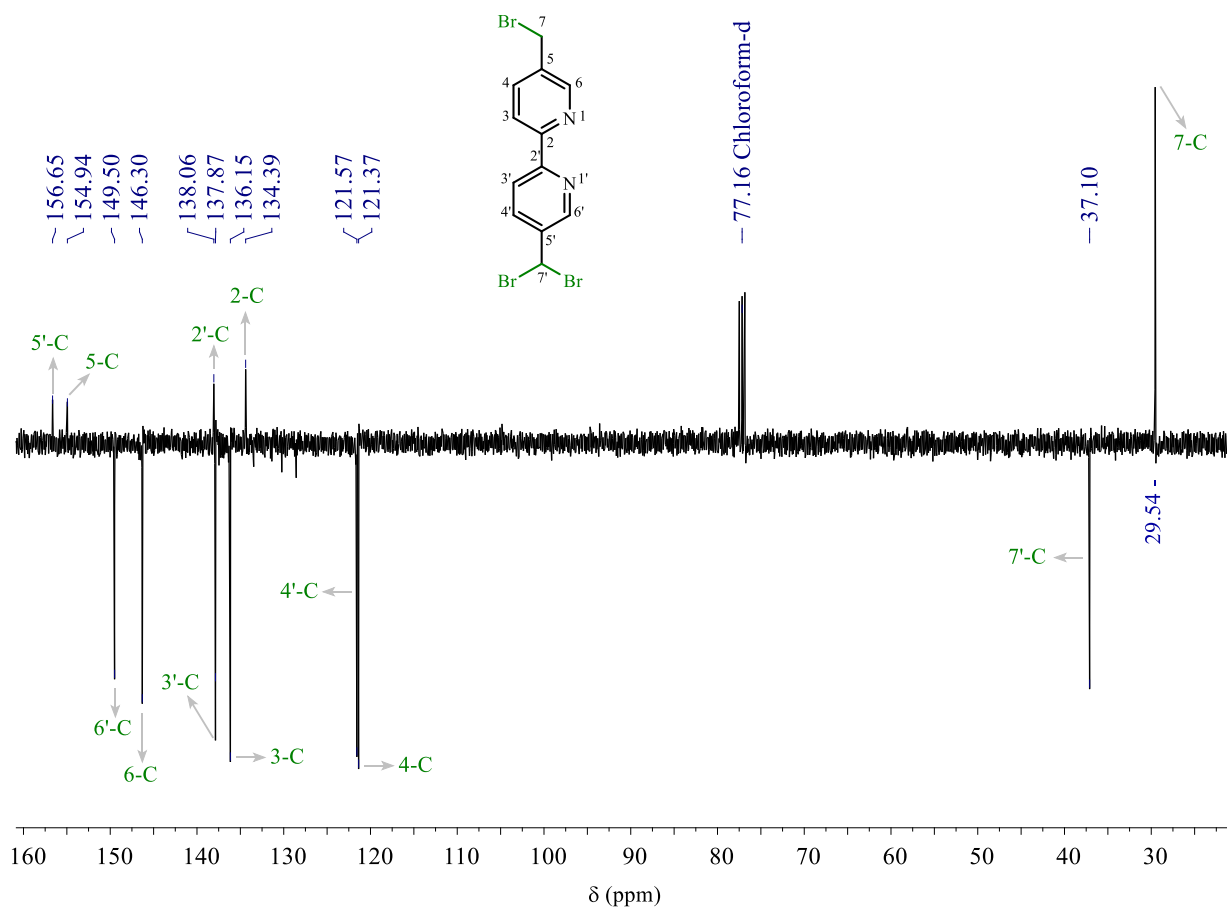


Apéndice C. Espectro infrarrojo, FTIR, de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina,

3b

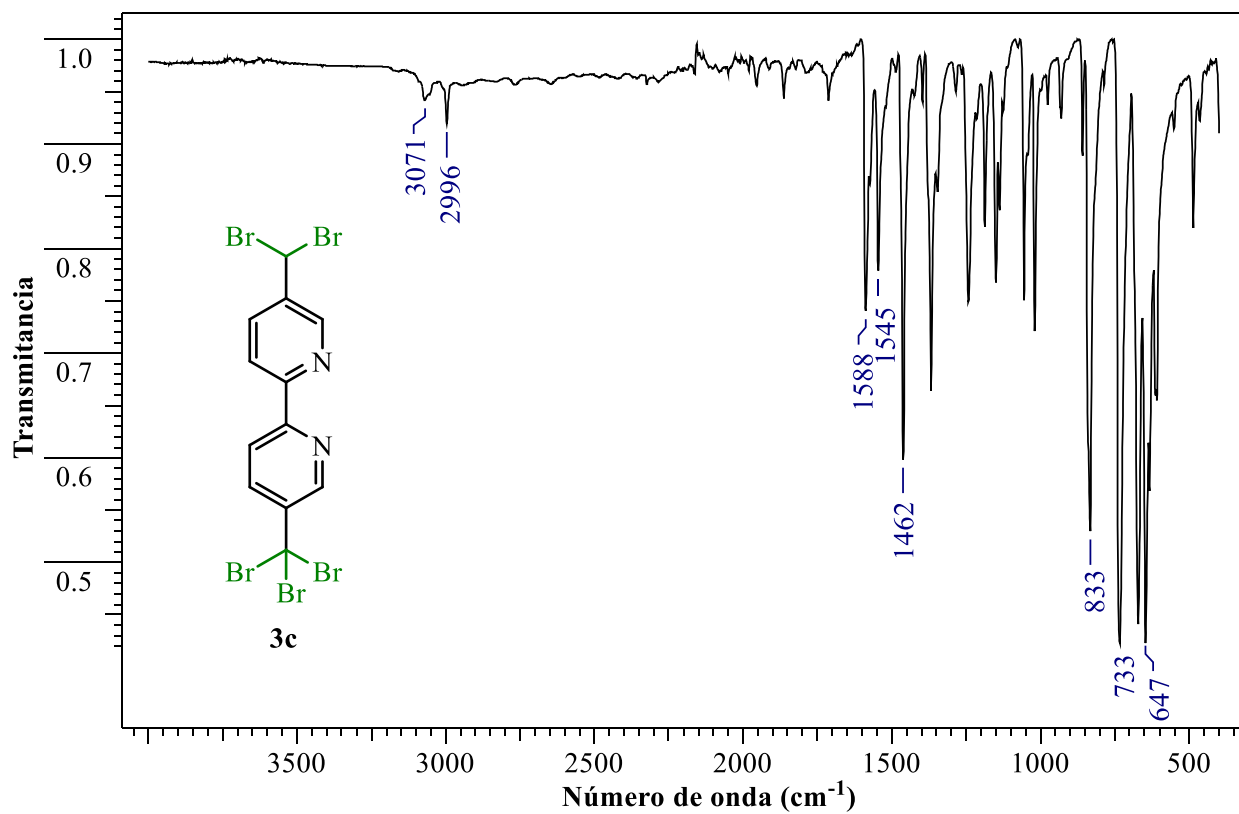


**Apéndice D.** Espectro RMN <sup>1</sup>H de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina, **3b**



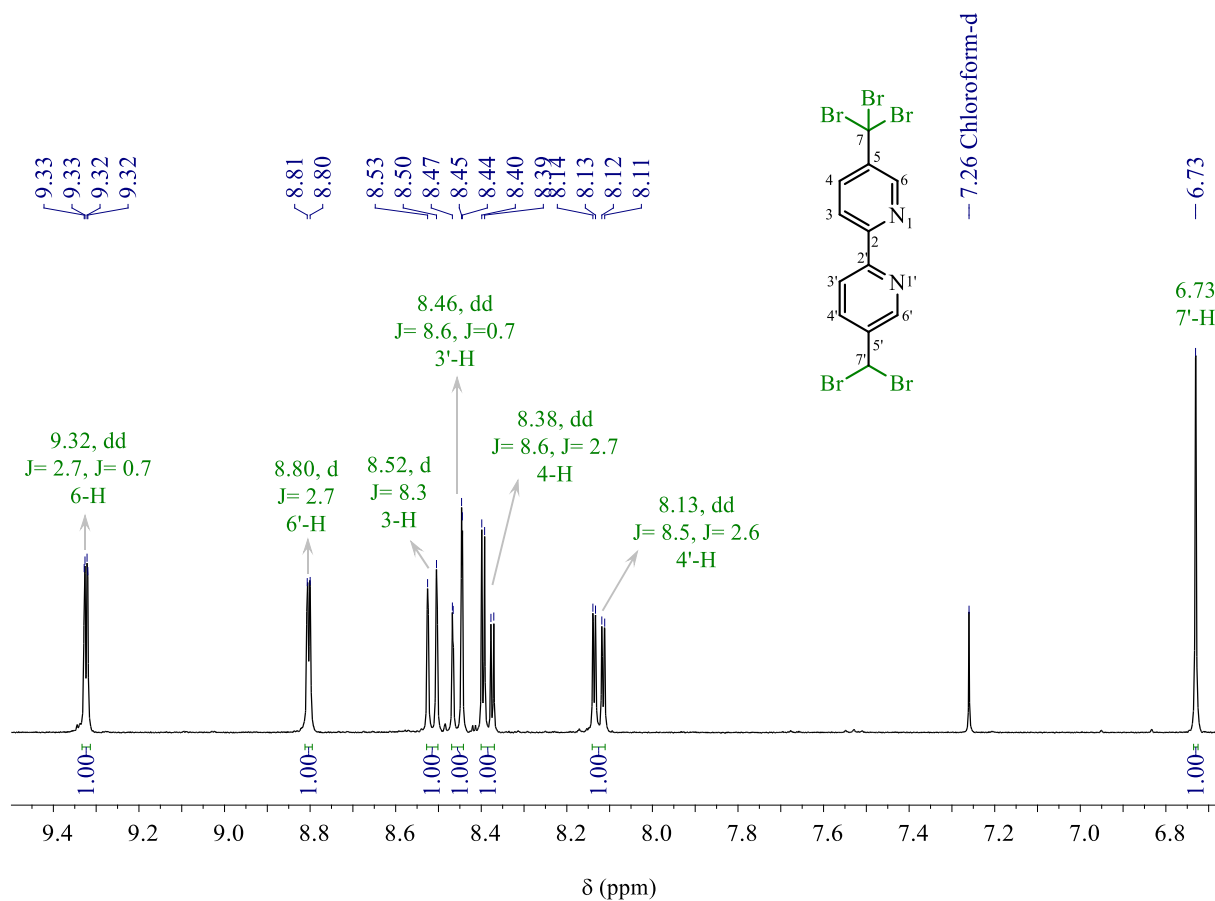
Apéndice E. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT de la 5-(bromometil)-5'-(dibromometil)-2,2'-bipiridina,

**3b**

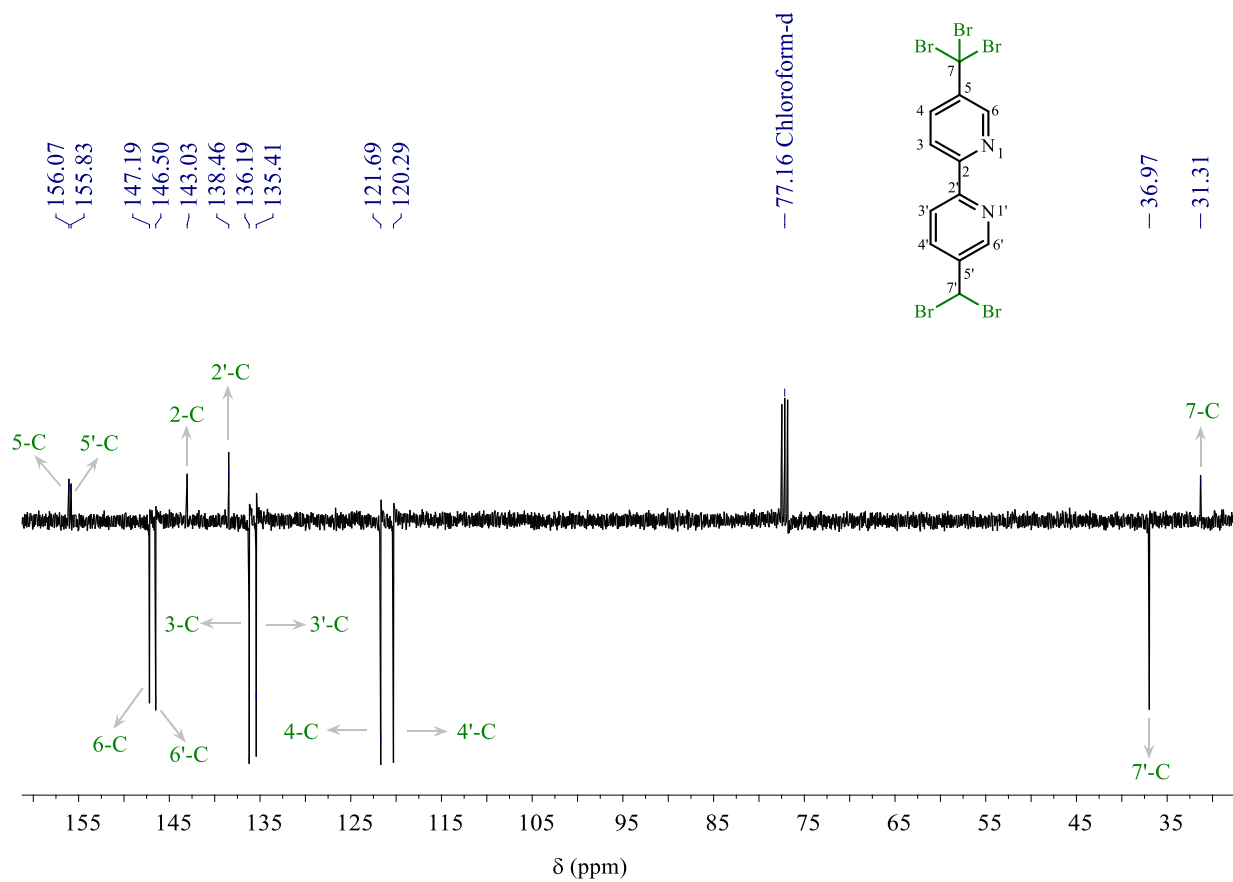


**Apéndice F.** Espectro infrarrojo, FTIR, de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina,

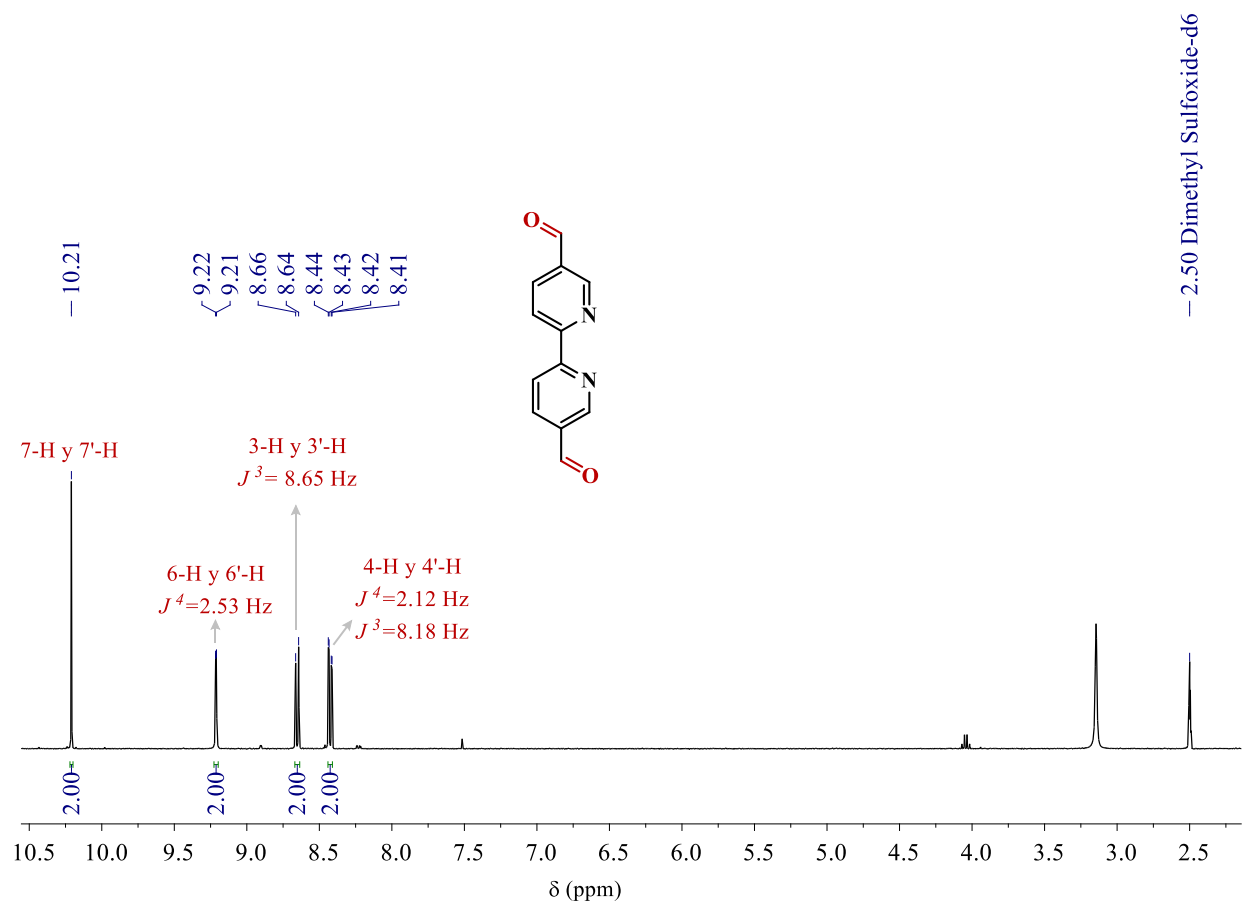
**3c**



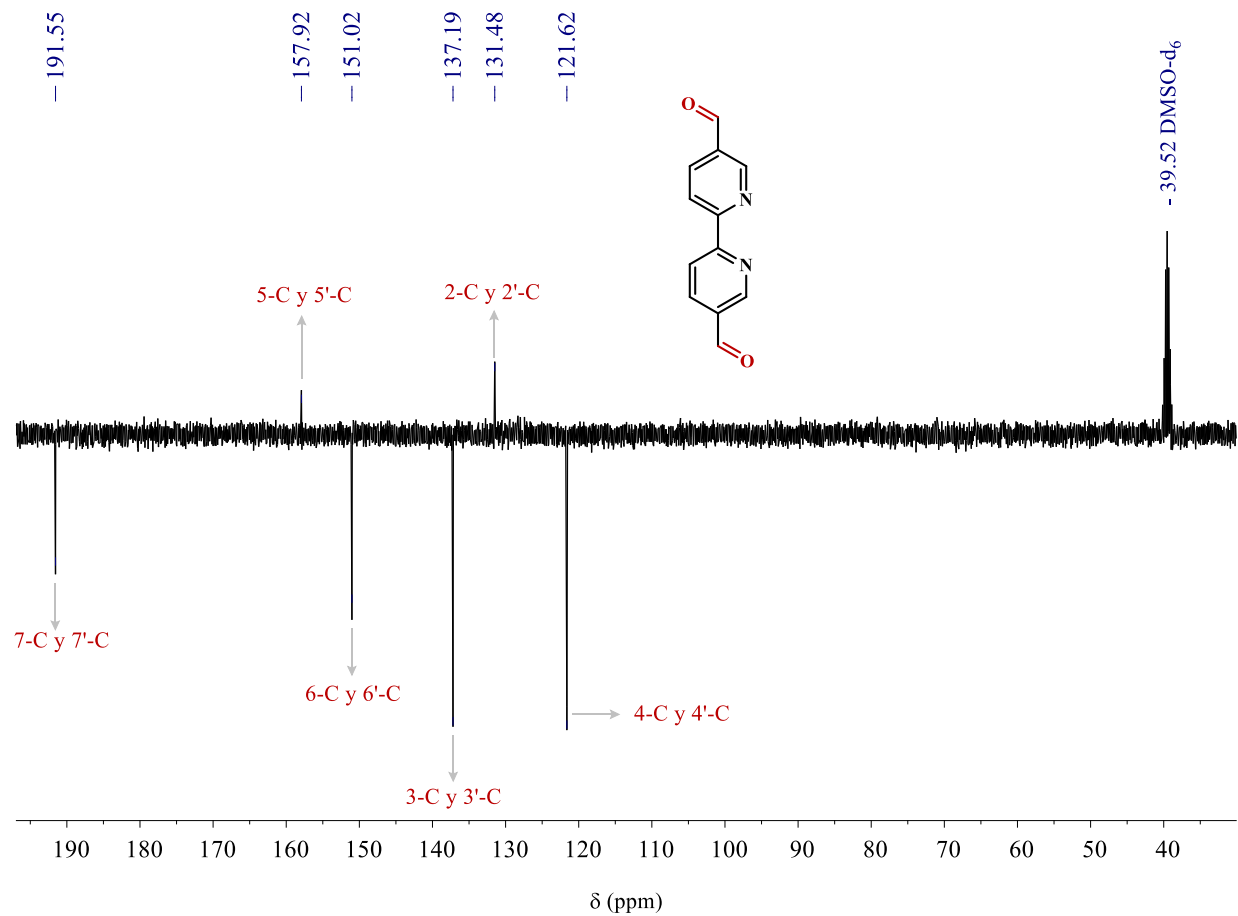
Apéndice G. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina, **3c**



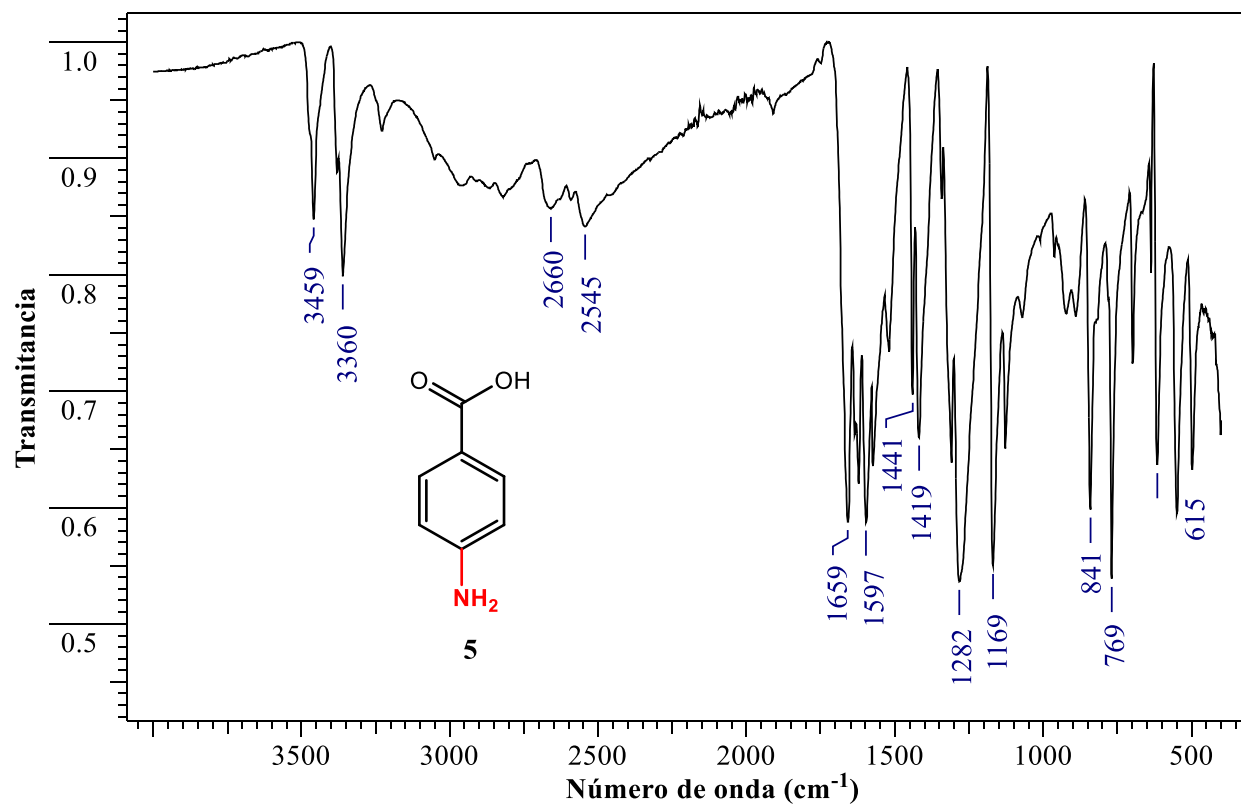
**Apéndice H.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT de la 5-(dibromometil)-5'-(tribromometil)-2,2'-bipiridina, **3c**



**Apéndice I.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldehído, 4 (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)



**Apéndice J.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -APT de la 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarbaldeído, 4 (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz)



*Apéndice K. Espectro de infrarrojo, FTIR, del ácido 4-aminobenzoico, 5*