



Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

SÍNTESIS DE LIGANTES POLI-TETRAZÓLICOS ISÓSTEROS DE  
COMPUESTOS POLI-CARBOXILADOS PRECURSORES DE NUEVAS MOFs

Tesis que presenta:

Q. Roberto Edrey Blanco Carapia

Para obtener el grado:

Maestría en Ciencias (Química)

Asesor:

Dr. Eduardo González Zamora

Disertación pública

Fecha y hora: 26 de Noviembre del 2018, 11:00 hrs.

Lugar: Salón EP-001 del edificio de posgrado, UAM-Iztapalapa.

Jurado:

Presidente: Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Secretario: Dr. Alejandro Islas Jácome

Vocal: Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

## AGRADECIMIENTOS

En Primer lugar, quiero agradecer al ETERNO YHWH, por la vida, por mostrarme un camino distinto, por su paciencia y misericordia.

A mis viejos, por ser mis padres, a mi madre por enseñarme el camino de la vida, a mi padre por ser mi mejor amigo.

Al Dr. Eduardo González Zamora, por aceptarme como su alumno, le agradezco la oportunidad de permitirme trabajar en síntesis orgánica, por sus conocimientos y por todas las facilidades que me dio.

Al Dr. Alejandro Islas Jácome, por ser como mi segundo asesor, por su tiempo, por sus comentarios y correcciones.

A los Sinodales, por su tiempo y buena disposición para ser parte del jurado.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, por la educación proporcionada.

Al Conacyt por la beca otorgada (620155)

A los Maestros: Atilano Gutiérrez y Marco Vera, por los espectros de RMN.

A B. Mónica Rincón por su ayuda con espectroscopia en masas.

A mis amigos de la UAM-I, a los muchachos del laboratorio R-103.

Y a mis amados hermanos Gilberto y Harvey.

*“¿Que es el hombre?, ¿para qué sirve?, ¿Qué es el bien o el mal que puede hacer? Si un hombre vive mucho, llegara a cien años; pero comparados con la eternidad, son como una gota de agua en el mar o como un granito de arena.”*

*Libro de Sabiduría de Ben Sirá*

*“Aquel a quien no lo hace retroceder la autocrucifixión, nunca puede dejar de cumplir con el objetivo sobre el que ha puesto en su corazón.*

*Esto es tan cierto para lo terrenal como para lo celestial. Incluso, aquel cuyo único objetivo es la adquisición de la riqueza debe estar preparado para hacer grandes sacrificios personales antes de que pueda cumplir este objetivo; ¿Cuánto mas aun aquel que quiere lograr una vida fuerte y bien balanceada?”*

*James Allen*

# ÍNDICE

Lista de abreviaturas	4
<b>1.Planteamiento del problema</b>	<b>5</b>
<b>2.Justificación</b>	<b>5</b>
<b>3.Resumen</b>	<b>6</b>
<b>4. Introducción</b>	<b>7</b>
4.1. Redes Metalorganicas (MOFs)	7
4.2. Tetrazoles	8
4.2.1. Estructura	8
4.2.2 Aspectos fisicoquímicos	9
4.2.3. Ligantes tetrazólicos	10
<b>5. Antecedentes</b>	<b>12</b>
5.1. Ligantes tetrazólicos como precursores de MOFs.	12
5.2. Síntesis de tetrazoles 1 <i>H</i> 5-sustituidos	21
<b>6. Objetivos</b>	<b>27</b>
6.1 . Objetivo general	27
6.2. Objetivos particulares	27
<b>7. Resultados y discusión</b>	<b>28</b>
<b>8. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>36</b>
<b>9. Parte experimental</b>	<b>37</b>
<b>10. Bibliografía</b>	<b>64</b>

## Lista de abreviaturas

MOFs	Redes organometálicas
SBU	Unidades secundarias de construcción
PCPs	Polímeros de coordinación porosos
pKa	Logaritmo inverso de la constante de disociación de un ácido
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
MeOH	Metanol
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
AcOEt	Acetato de etilo
$\Delta H_f$	entalpia de formación
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
TMSN <sub>3</sub>	Trimetilsililazida
p.e.	punto de ebullición
mL	mililitro

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Parte de la investigación en el área de la química se encuentra enfocada en la síntesis y evaluación de propiedades de polímeros de coordinación porosos (PCPs) conocidos también como MOFs (Metal-Organic Frameworks por sus siglas en inglés), los cuales son estructuras compuestas por una parte inorgánica (clústers metálicos) y una orgánica (ligantes orgánicos). Debido a que las MOFs presentan distintas topologías, manifiestan una vasta cantidad de aplicaciones como son: la separación de moléculas,<sup>1</sup> almacenamiento de gases,<sup>2</sup> liberación de fármacos,<sup>3</sup> catálisis<sup>4</sup> y sensores químicos.<sup>5</sup>

## 2. JUSTIFICACION

El diseño de nuevas MOFs está en función de varios aspectos, entre los que destacan: el metal, el ligante, el método de síntesis, el disolvente,<sup>7</sup> el pH<sup>8</sup> y la temperatura,<sup>9</sup> siendo el segundo un factor que determina en alto grado, la topología y la arquitectura exhibida por estos materiales porosos.<sup>10</sup>

Un problema que se presenta durante la síntesis de este tipo de materiales es el colapso de la estructura debido a la eliminación del disolvente, o cuando se efectúan pruebas de absorción en las que se lleva a cabo el intercambio de moléculas dentro de los poros.<sup>11</sup> Así pues, una solución a este inconveniente es el desarrollo de ligantes con estructuras rígidas y con sitios reactivos hacia la coordinación con el metal, con el fin de generar SBUs (unidades secundarias de construcción), en las cuales el metal está coordinado con el ligante y así, estos complejos pasan a ser unidades de construcción rígidos unidos mediante los ligantes, lo que tiene como consecuencia la formación de redes porosas con alta estabilidad estructural.<sup>12</sup> Bajo este esquema, se propone la síntesis de nuevos ligantes poli-tetrazólicos, los cuales tienen como características: simetría, rigidez y múltiples sitios de coordinación, con lo que se buscará obtener materiales con porosidad permanente y alta funcionalidad y/o aplicabilidad.

### 3. RESUMEN

En este trabajo de tesis se describe la síntesis de seis ligantes basados en tetrazoles 1*H* 5-sustituidos, de los cuales los tres primeros (H<sub>2</sub>LG1, H<sub>2</sub>LG2 y H<sub>2</sub>LG3) se encuentran reportados en la literatura y han sido utilizados como precursores de PCPs. Los ligantes H<sub>2</sub>LG4, H<sub>2</sub>LG5 y H<sub>2</sub>LG6 son completamente nuevos, ya que su síntesis, caracterización y uso como precursores de PCPs no han sido reportado en la literatura.

En la primera parte, se expone información tanto clásica como reciente acerca de polímeros de coordinación porosos, así como sus aplicaciones más relevantes. Después se describe de forma sucinta los métodos de síntesis de tetrazoles y sus propiedades fisicoquímicas, así como su utilización como ligantes precursores de nuevas MOFs.

Finalmente se describe el proceso de síntesis, caracterización, resultados, discusión, conclusiones y perspectivas del trabajo desarrollado.

## 4. INTRODUCCIÓN

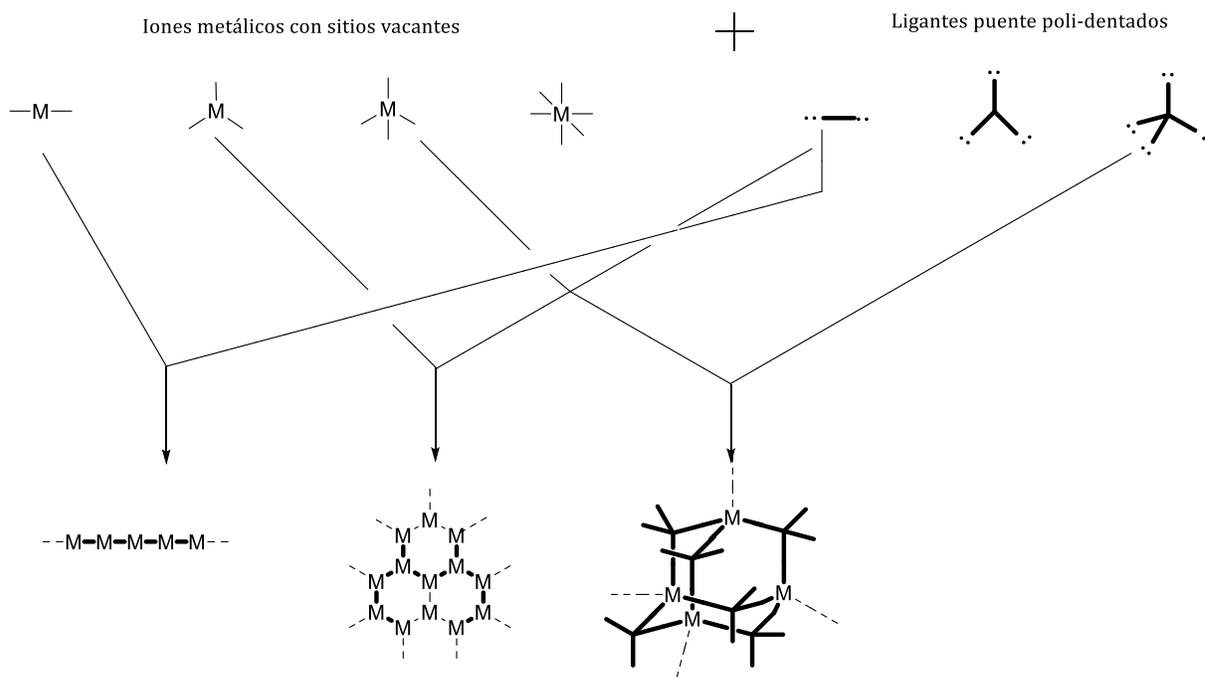
### 4.1 Redes Metalorgánicas (MOFs)

Durante más de sesenta años, los PCPs han encontrado múltiples aplicaciones en varios campos de generación y aplicación del conocimiento. Dentro de estos materiales, la zeolita, el cual es un compuesto poroso formado por aluminosilicatos, fue uno de los primeros en ser estudiado y ampliamente utilizado.<sup>13</sup> La porosidad de estos materiales tiene como consecuencia el poder hospedar y difundir ciertos tipos de moléculas. El tamaño y la forma del poro hacen que estos materiales presenten alto grado de selectividad.<sup>14</sup>

Otro ejemplo de PCPs son las Redes Metalorgánicas (MOFs), los cuales son materiales cristalinos que presentan una alta porosidad. Las MOFs están constituidas por nodos metálicos (iones simples o clusters) unidos de forma coordinante con ligandos orgánicos polidentados.<sup>15</sup>

Los principales usos de los PCPs tipo MOF son: almacenamiento y separación de gases,<sup>16</sup> conducción de protones,<sup>17</sup> materiales magnéticos,<sup>18</sup> electrolitos,<sup>19</sup> catalizadores<sup>20</sup> y quimiosensores.<sup>21</sup>

La formación de PCPs consiste en hacer reaccionar ligandos orgánicos funcionalizados con un determinado ion metálico, el cual debe poseer más de un sitio vacante o un sitio lábil para ser sustituido por parte del ligante (Figura 1).<sup>22</sup>



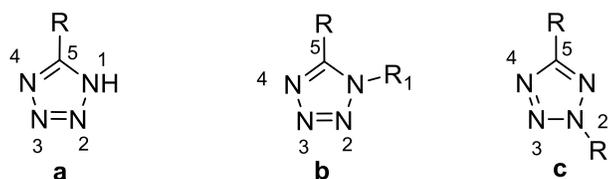
**Figura 1.** Unidades de construcción precursoras de PCPs.

## 4.2 TETRAZOLES

### 4.2.1 Estructura

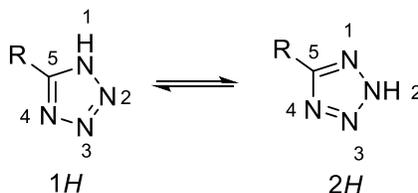
Dentro del universo de compuestos heterociclos nitrogenados de cinco miembros (azoles), los tetrazoles son sistemas aromáticos de tipo  $6\pi$ -azopirrol<sup>23</sup> que presentan un amplio espectro de aplicaciones, entre las que destacan: el uso como ligantes en química de coordinación<sup>24</sup> y como materiales para fotografía y explosivos.<sup>25</sup> Sin embargo la aplicación más relevante es en química medicinal, donde los tetrazoles  $1H$  5-sustituidos son frecuentemente utilizados como bioisómeros de los ácidos carboxílicos.<sup>26</sup>

La estructura de los tetrazoles consiste en un anillo aromático planar de cinco miembros, de los cuales, cuatro son nitrógenos y el restante es un átomo de carbono. Dependiendo de la posición de los sustituyentes enlazados a los átomos que forman el heterociclo (Figura 2), los tetrazoles se clasifican como 5-sustituidos, 1-sustituidos, 1,5-disustituidos y 2,5-disustituidos.<sup>27</sup>



**Figura 2.** Tipos de tetrazoles con base en la posición de los sustituyentes, (a) tetrazoles  $1H$  5-sustituido, (b) tetrazoles 1,5 disustituidos, (c) tetrazoles 2,5 disustituidos.

Así pues, de las distintas clases de tetrazoles, los del tipo  $1H$  5-sustituidos, también conocidos como tetrazoles ácidos se presentan en dos formas tautoméricas (Esquema 1)<sup>28</sup>



**Esquema 1.** Equilibrio tautomérico de los tetrazoles del tipo  $1H$  5-sustituidos.

Estudios de orbitales moleculares han revelado que, en fase gaseosa, el tautómero  $2H$  es el más estable. No obstante, experimentalmente mediante análisis de RMN se ha encontrado que en solución predomina el tautómero  $1H$ .<sup>29</sup> Por lo que es congruente

afirmar que la solvatación por parte de las moléculas del disolvente estabiliza la forma 1*H*, confiriéndole así mayor estabilidad.

Los tetrazoles 1*H* 5-sustituidos contienen en el anillo un nitrógeno tipo pirrol ( $N_1$ ) y tres nitrógenos tipo piridina ( $N_2, \dots, N_4$ ), todos ellos con naturaleza básica. Sin embargo, cálculos de densidad electrónica mostraron que el nitrógeno tipo piridina,  $N_4$  es el sitio con mayor densidad electrónica.<sup>30</sup>

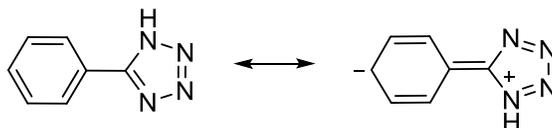
Hoy en día, la estructura de los tetrazoles, sus sales y sus compuestos formados con metales se mantiene como objeto de estudio. Sin embargo, se sabe que el anillo tetrazólico es planar, tanto en la forma neutral como en la iónica, y que, la longitud de enlace en el heterociclo oscila entre 1.26 a 1.36 Å, siendo el enlace  $N^2-N^3$  el que presenta una menor longitud.<sup>31</sup>

#### 4.2.2 Aspectos fisicoquímicos

Como se mencionó anteriormente, los tetrazoles que contienen un nitrógeno tipo pirrol (NH) manifiestan propiedades ácidas, cuya correspondiente base conjugada es estabilizada por la deslocalización electrónica. Los valores de pKa, dependiendo del tipo de sustituyentes presentes en el anillo tetrazólico, oscilan entre 4.5 y 4.9, valores muy similares a los reportados para los ácidos carboxílicos 4.2-4.4.<sup>32</sup>

Una amplia variedad de procesos prototrópicos son observados en los tetrazoles debido a la presencia de cuatro nitrógenos electronegativos. Dentro de estos procesos se encuentran: el tautomerismo anular tanto en la forma neutra como en iones tetrazolio y la habilidad de establecer distintos tipos de enlaces de hidrógeno.<sup>33</sup> Estas características hacen que los tetrazoles sean considerados como isómeros no clásicos y bioisómeros de los ácidos carboxílicos, y que se estén usando ampliamente en química medicinal.

Los heterociclos tetrazólicos poseen una considerable densidad electrónica local, lo que favorece a un amplio rango de compuestos de coordinación estables. Además, el hecho de tener alta densidad electrónica hace que sea un grupo fuertemente electroattractor, y, por consiguiente, la deslocalización electrónica debida al efecto mesomérico se ve en gran medida disminuida, por lo tanto, es considerado un grupo desactivante.<sup>34</sup> Como ejemplo, en los 5-ariltetrazoles, la conjugación interanular involucra una débil donación de resonancia electrónica por parte del tetrazol (Esquema 2), de modo que, la forma iónica es poco favorable.<sup>35</sup>



Esquema 2. Deslocalización electrónica en un 5-ariltetrazol.

Los tetrazoles 1*H* 5-sustituidos son solubles en disolventes orgánicos altamente polares como MeOH, DMF, DMSO y en ocasiones en AcOEt, pero la solubilidad también está en función de los sustituyentes. Bajo condiciones básicas pueden ser fácilmente solubilizados en agua. No obstante, los tetrazoles con alta polaridad como los tetrazoles piridínicos y en general tetrazoles que se encuentran enlazados a otros azoles como pirrolidina, triazinas, etc. suelen ser solubles en agua y por lo tanto la purificación resulta ser problemática.

En lo que respecta a la caracterización de los tetrazoles, el anillo tetrazólico presenta señales de IR en la región de 1000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  y otra señal entre 1095 y 1120  $\text{cm}^{-1}$ . En el mismo contexto, las señales entre 1268 y 1298  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al fragmento  $-\text{N}=\text{N}=\text{N}-$ .<sup>36</sup>

En la región UV, el anillo de tetrazol presenta solamente una señal en 200-220 nm. Los tetrazoles que contienen grupos fenilo y amino como sustituyentes muestran señales en el rango de 235 a 255 nm.<sup>37</sup>

En el caso de  $^{13}\text{C}$  RMN, la forma más común de identificar a un anillo tetrazólico, es mediante la señal correspondiente al C-5, que se encuentra entre 150 y 160 ppm.

En lo que concierne a los aspectos energéticos, los tetrazoles dentro del conjunto de los azoles son los que experimentan características termoquímicas más extremas. Las entalpías de formación de un tetrazol en estado cristalino y gaseoso son:  $\Delta H_f(\text{cr}) = 236.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_f(\text{g}) = 327.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivamente.<sup>38</sup> Mientras que la entalpía de formación del 5-(tetrazol-5-il) tetrazol es  $\Delta H_f(\text{cr}) = 532.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>39</sup>

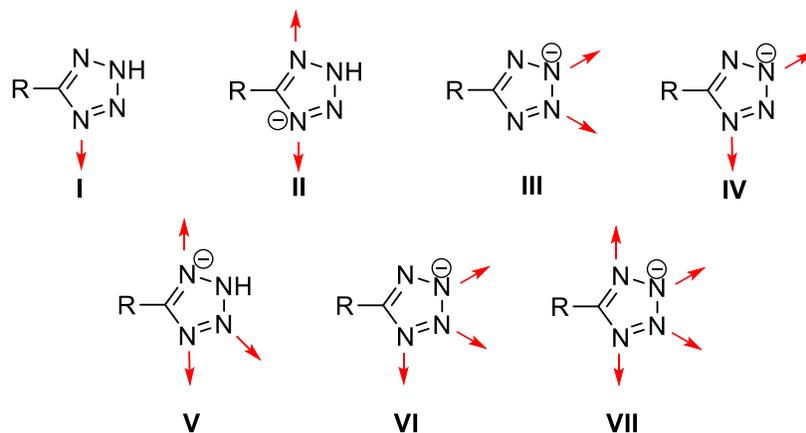
Las entalpías estándar de combustión  $\Delta H_c$  del tetrazol y del 5-(tetrazol-5-il) tetrazol son -916.1 y -1605.6  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.<sup>40</sup> Mientras que, la temperatura a la que se descomponen los tetrazoles suele ser entre 150 y 250  $^{\circ}\text{C}$ , con la disociación de los enlaces N-N.<sup>41</sup>

#### 4.3.3 Ligantes Tetrazólicos

Los heterociclos tetrazólicos han sido ampliamente utilizados en diversas aplicaciones en la química de coordinación actuando como ligantes, en la química medicinal como bioisómeros de los ácidos carboxílicos y en ciencia de materiales como PCPs y materiales de alta energía<sup>42</sup>.

Los ligantes tetrazólicos del tipo 1*H* 5-sustituidos son usados como ligantes multidentados o ligantes puente debido a que presentan las características geométricas de coordinación de los pirazoles, triazoles, imidazoles y grupos carboxilo, además de los cuatro nitrógenos electro-donadores, que dan lugar a una amplia gama de modos de coordinación (Figura 3). Los tetrazoles 1*H* 5-sustituidos pueden

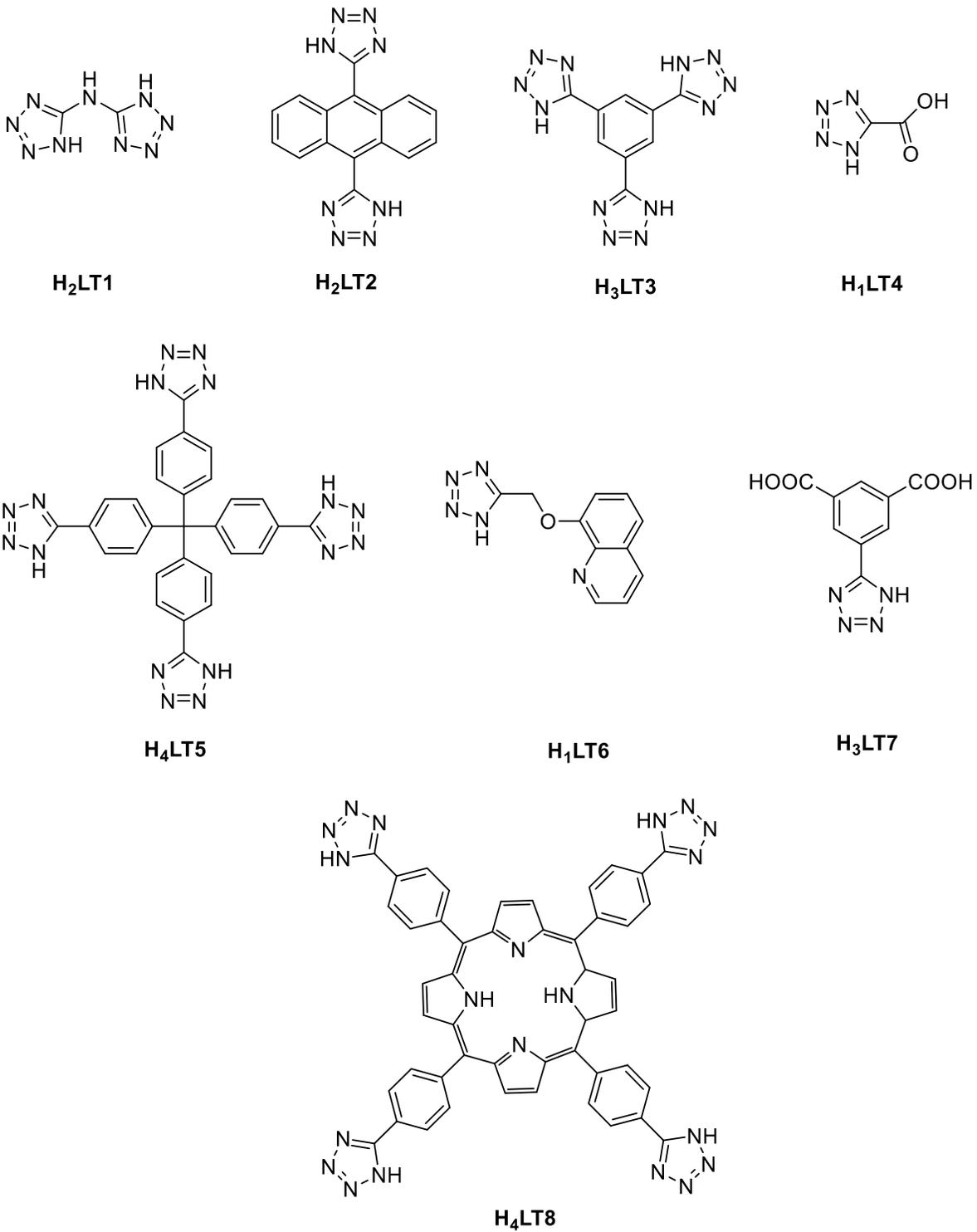
coordinarse mediante: el modo  $\mu_1$  (I), el modo  $\mu_2$  que a su vez presenta tres formas de coordinación (II-IV), el modo  $\mu_3$  con dos formas (V-VI); o mediante el modo  $\mu_4$  (VII) y actuar como ligante tetradentado.<sup>43</sup>



**Figura 3.** Formas de coordinación de los tetrazoles 1*H* 5-sustituidos.

En este contexto, el uso de ligantes basados en tetrazoles para la construcción de PCPs representa una gran oportunidad para el desarrollo de nuevos materiales híbridos con nuevas arquitectas y topologías. En efecto, a finales del 2009, al menos 90 ligantes tetrazólicos precursores de PCPs han sido descritos en la literatura.<sup>44</sup>

A continuación, se muestran algunas estructuras del ligantes basados en tetrazoles utilizados para la síntesis de MOFs (Figura 4).<sup>45</sup>



**Figura 4.** Ejemplos de ligandos basados en tetrazoles 1H5-sustituidos precursores de MOFs.

## 5. ANTECEDENTES

### 5.1 Ligantes tetrazólicos precursores de MOFs.

Los polímeros de coordinación son estructuras híbridas formadas por cationes metálicos unidos con ligantes orgánicos dando lugar a estructuras mono, di, o tridimensionales.<sup>46</sup>

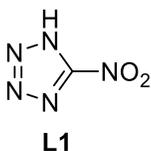
Si los polímeros de coordinación manifiestan una porosidad y cristalinidad permanentes se les denominan redes metalorgánicas (MOFs por sus siglas en inglés), o bien, se les suele llamar polímeros de coordinación porosos (PCPs por sus siglas en inglés).

Las MOFs se construyen a partir de ligantes con grupos donadores que contienen oxígeno,<sup>47</sup> nitrógeno<sup>48</sup> o fósforo.<sup>49</sup> El uso de ligantes con grupos *N*-donadores ha ido en continuo crecimiento.<sup>50</sup>

De los ligantes basados en azoles, resaltan los poli-imidazoles, poli-pirazoles y poli-tetrazoles.<sup>51</sup> De estos últimos, los ligantes tetrazólicos tipo 1*H*5-sustituidos, o también conocidos como “tetrazoles ácidos” han demostrado ser excelentes ligantes para la construcción de MOFs exhibiendo una gran diversidad estructural y topológica, lo que es consecuencia de los múltiples sitios *N*-donadores y sus características geométricas como la rigidez.<sup>52</sup>

Dentro de los metales con los cuales se han obtenido MOFs usando ligantes tetrazólicos destacan: zinc (II), cobre (II), manganeso (II), cadmio (II), cobalto (II) y hierro (II).<sup>53</sup>

La primera caracterización mediante rayos X de un polímero de coordinación usando un ligante tetrazólico (L1) fue reportada en 1982 por Yu y colaboradores, cuya estructura resultó ser tridimensional  $[\text{Hg}(\text{L1})_2]_n$  (Figura 5).<sup>54</sup>



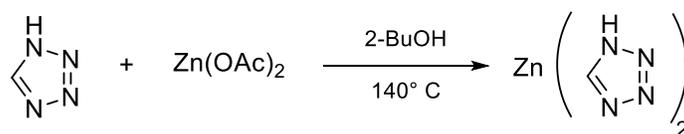
**Figura 5.** Primer ligante tetrazólico usado para la síntesis de polímeros de coordinación.

Las MOFs sintetizadas mediante el uso de ligantes tetrazólicos han presentado aplicaciones interesantes debido a sus propiedades luminiscentes,<sup>55</sup> magnéticas,<sup>56</sup>

absorción UV-Vis,<sup>57</sup> adsorción de gases como; N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>,<sup>58</sup> y propiedades catalíticas.<sup>59</sup>

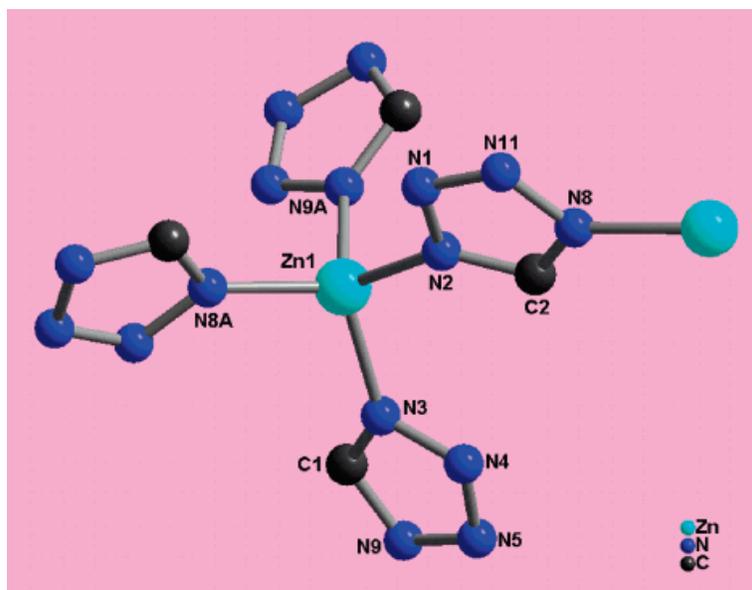
A continuación, se describen de forma sucinta algunos trabajos reportados en la literatura donde se sintetizaron y caracterización PCPs usando ligantes tipo tetrazol, así como sus aplicaciones más relevantes.

En el 2005, Xi-Sen Wang y colaboradores sintetizaron 3 PCPs usando tetrazoles como ligantes, uno de ellos, la MOF [Zn (HCN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], que fue obtenida mediante la reacción entre Zn(OAc)<sub>2</sub> con el 1*H* 5-tetrazol bajo condiciones solvotermales usando 2-butanol como disolvente a 140°C con un rendimiento del 60% (Esquema 3).<sup>60</sup>



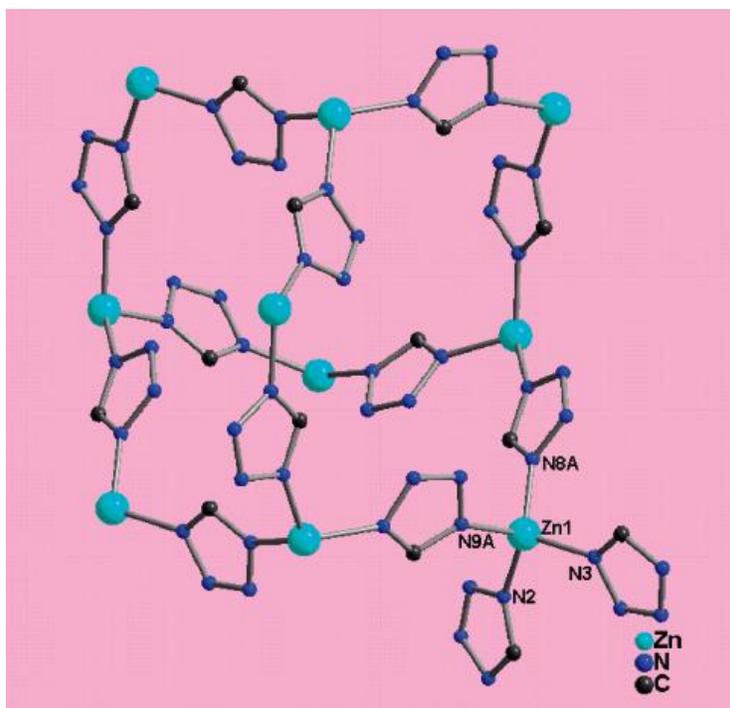
**Esquema 3.** Síntesis de la MOF [Zn(HCN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

En la figura 6 se muestra una subunidad de construcción de este polímero, donde el tetrazol se coordina solamente con dos átomos de zinc mediante dos nitrógenos del anillo, lo que corresponde al modo de coordinación del tipo II (μ<sub>2</sub>). Cada átomo de zinc está coordinado a cuatro ligantes, lo que origina un tetraedro distorsionado.



**Figura 6.** Unidad representativa de la MOF [Zn (HCN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

La estructura de este material es una red tridimensional con topología tipo diamante, como se muestra en la figura 7.



**Figura 7.** Estructura tipo diamante de  $[Zn(HCN_4)_2]$ .

La aplicación que presentó este material fue una fuerte emisión fluorescente a una longitud de onda máxima de 418 nm en estado sólido a temperatura ambiente.

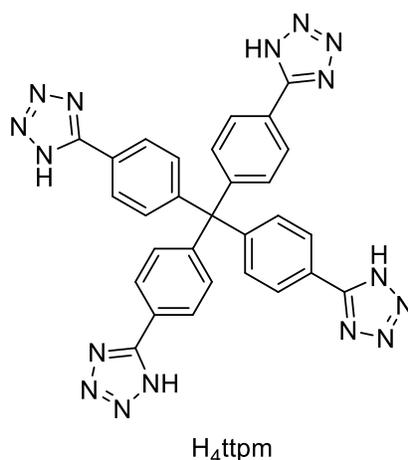
Las redes metalorgánicas con porosidad permanente y alta área superficial dan lugar a que sean utilizados para el almacenamiento y separación de gases, además de catálisis.<sup>61</sup> Sin embargo, la preparación de MOFs con estabilidad estructural después de la evacuación de moléculas almacenadas en los poros es uno de los desafíos que enfrentan los químicos.

Aunque no es posible predecir la estabilidad de materiales porosos, observaciones empíricas han sido de gran utilidad para dirigir las condiciones de síntesis para lograr materiales estructuralmente estables. Por ejemplo, se ha encontrado que las redes metalorgánicas donde predominan los enlaces covalentes con arquitecturas tridimensionales presentan generalmente porosidad permanente.<sup>62</sup>

Para acceder a MOFs tridimensionales se han utilizado ligandos que se caracterizan por contener grupos aromáticos en sus estructuras, tener alto grado de rigidez estructural y múltiples sitios coordinantes para que puedan actuar como ligandos tipo

puente. Aun usando ligantes con estas características, la síntesis de redes tridimensionales porosas sigue siendo un asunto de prueba y error.<sup>63</sup>

En el 2008, Dinca y colaboradores<sup>64</sup> efectuaron la síntesis de un par de nuevas MOFs 3-D con porosidad permanente haciendo uso de un ligante tetrazólico, el tetrakis-(4-tetrazolilfenil)-metano ( $H_4\text{ttpm}$ ) (Figura 8), cuyas redes presentaron la misma topología del granate (gar) y la fluorita (flu).

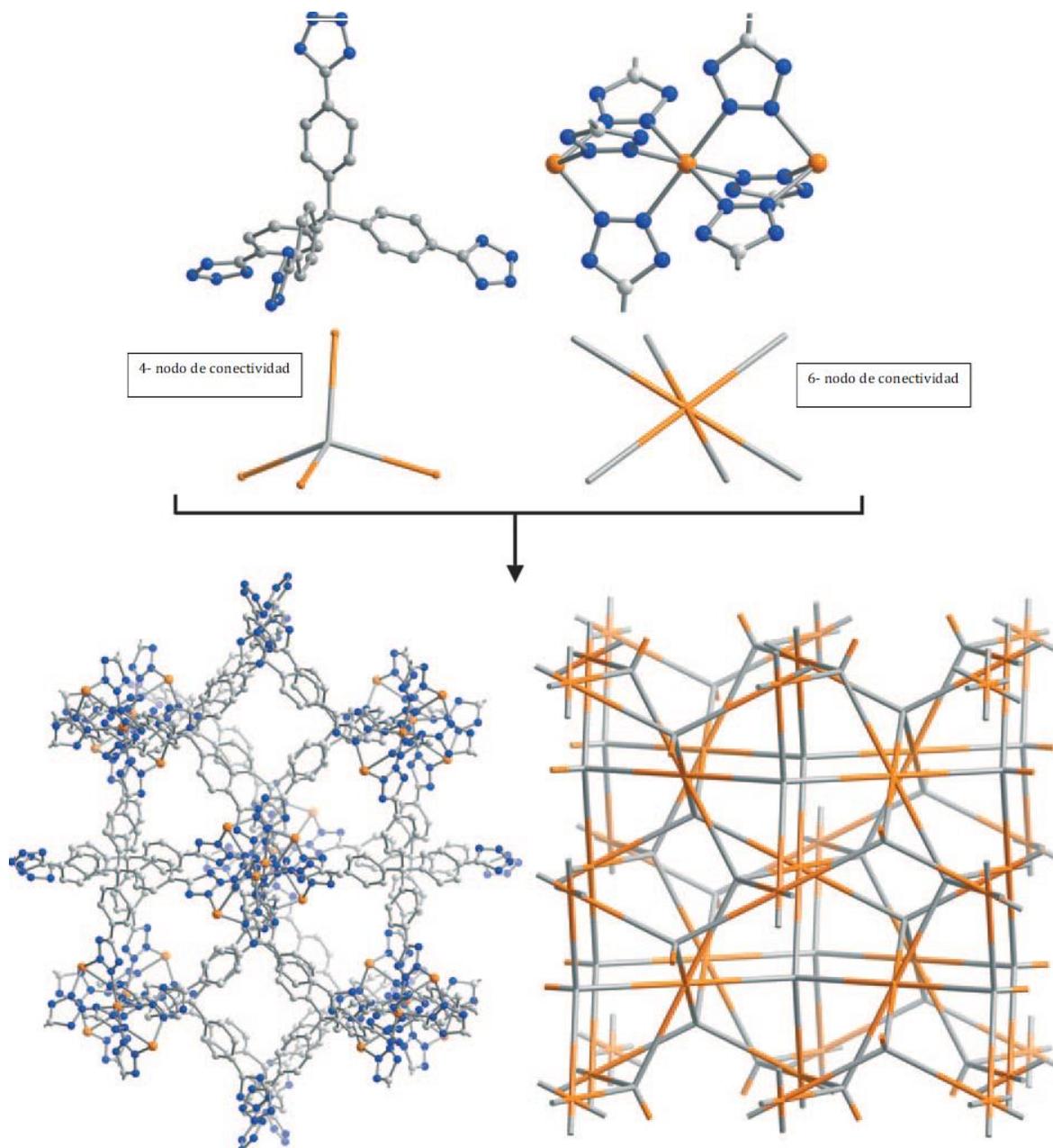


**Figura 8.** Estructura del ligante  $H_4\text{ttpm}$ .

La síntesis se realizó en condiciones solvotermales entre el ligante  $H_4\text{ttpm}$  y el  $Mn(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en una mezcla de DMF y metanol, con lo que se obtuvieron cristales incoloros de  $Mn_6(\text{ttpm})_3 \cdot 5\text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (MOF 1). Para la MOF 2 ( $\text{Cu}[(\text{Cu}_4\text{Cl})(\text{ttpm})_2]_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 5\text{DMF} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) se utilizaron las mismas condiciones, salvo por el remplazo de la fuente metálica,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ .

Respecto a la MOF 1, estudios de rayos X de monocristal revelaron una estructura para la cual; los clústers de  $Mn^{3+}$  están coordinados con seis ligantes  $\text{ttpm}^{4-}$  para dar lugar a una red tridimensional neutra (Figura 9).

Cada unidad tri-metálica consiste en un ión central que presenta una coordinación octaédrica en la cual se encuentra coordinado con seis nitrógenos provenientes de seis anillos tetrazólicos y dos iones externos de  $Mn^{2+}$  se encuentran puenteados con el ion central  $Mn^{2+}$  por tres anillos tetrazólicos.<sup>65</sup>

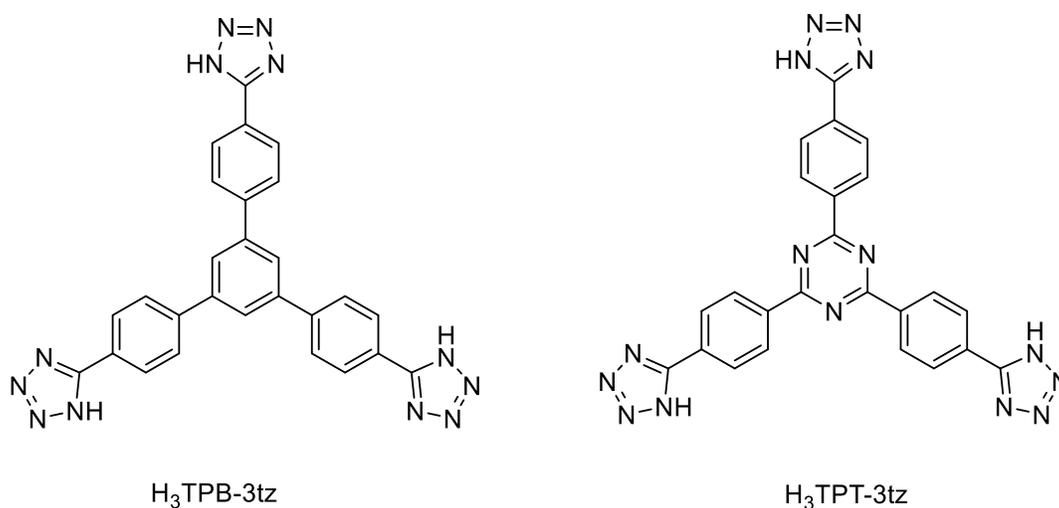


**Figura 9.** Porción de la estructura de la MOF 1: los elementos naranjas, gris y azules representan a los átomos de manganeso, carbono y nitrógeno respectivamente; moléculas de disolvente y los átomos de hidrógeno son omitidos por claridad. Nodos de conexión 4 y 6, junto con la representación de  $\text{tptm}^{4+}$  y las unidades  $[\text{Mn}(\text{tetrazol})_6]$  en conjunto combinadas forman una estructura tridimensional con topología tipo granate.

Además de las topologías interesantes que presentaron estas MOFs, los autores efectuaron la desorción de las moléculas hospedadas en los poros, lo que dio lugar a materiales con alta porosidad y alta área superficial, cualidades importantes en aplicaciones como el almacenamiento de gases.<sup>66</sup>

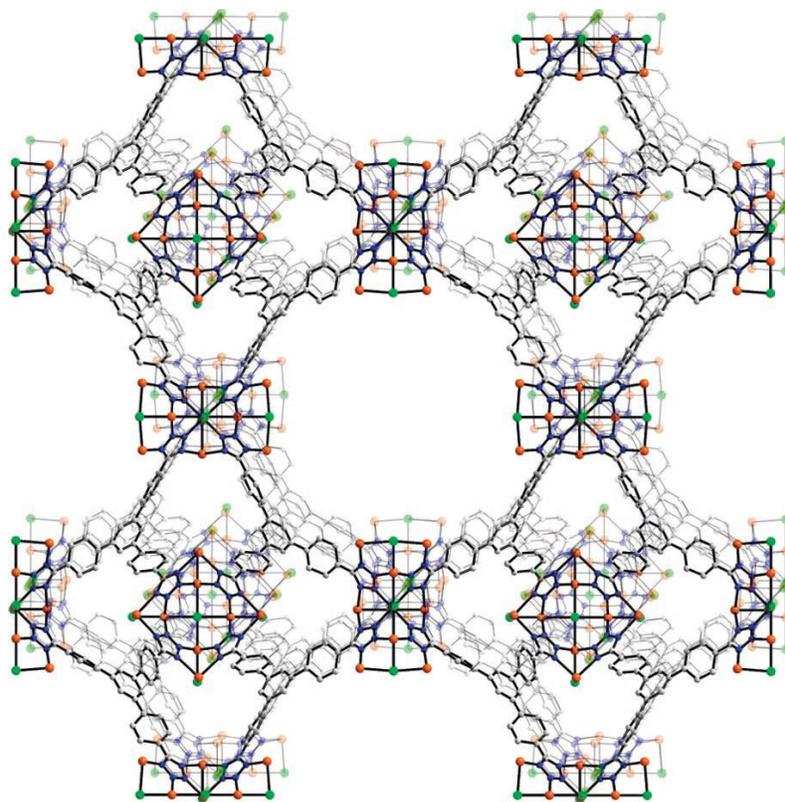
Los mismos autores en el 2007 efectuaron la síntesis de dos nuevas MOFs con el objetivo de analizar cómo influye el grado de catenación (interpenetración) en la estabilidad de la estructura y en el almacenaje de H<sub>2</sub>. De manera que, se demostró que el uso de núcleos de benceno y triazina como base de ligantes elongados triangulares condujo de manera directa a estructuras no-concatenadas y concatenadas de redes tipo sodalita.<sup>67</sup>

Dinca y colaboradores sintetizaron un par de ligantes tris-tetrazólicos; H<sub>3</sub>TPB-3tz y H<sub>3</sub>TPT-3tz (Figura 10).



**Figura 10.** Ligantes tri-tetrazólicos elongados.

La reacción entre el ligante H<sub>3</sub>TPB-3tz y CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O a 80°C en DMF dio lugar a la formación de cristales verdes de Cu[(Cu<sub>4</sub>Cl)<sub>3</sub>(TPB-3tz)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>·11CuCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O·120DMF (**1**), análisis de rayos X mostraron que, que **1** consistía en una red tridimensional no-interpenetrada (Figura 11), donde las unidades [Cu<sub>4</sub>Cl]<sup>7+</sup> con geometría cuadrada plana estaban conectadas con los ligantes para dar lugar estructura tipo ‘sodalita’.

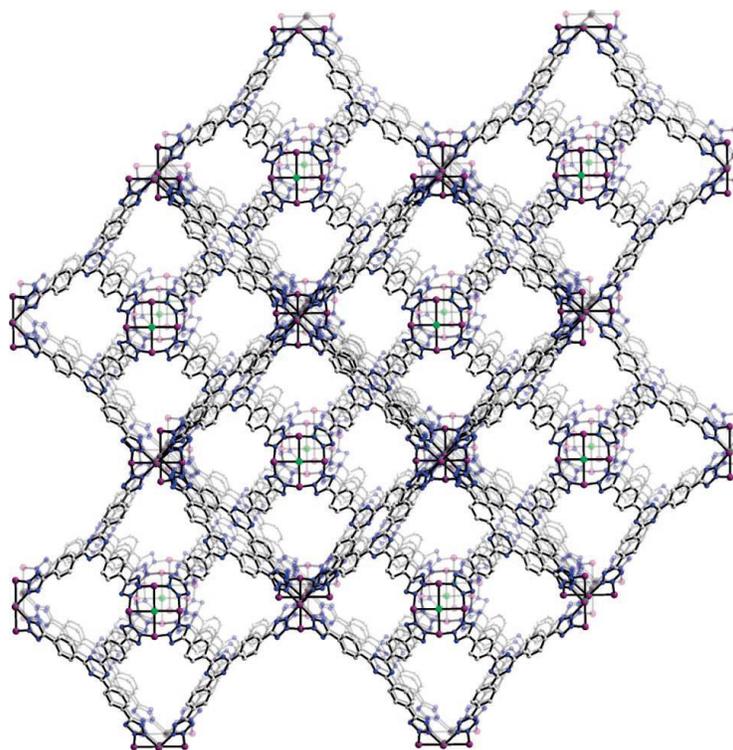


**Figura 11.** Porción de la estructura no-interpenetrada de **1**, color naranja, verde, gris y azul representan los átomos de Cu, Cl, C y N respectivamente, átomos de H y moléculas de solvente fueron omitidas.

Por otra parte, la reacción entre  $H_3TPT-3tz$  con  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  en una mezcla de DMF y metanol dio lugar a cristales incoloros de  $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(TPT-3tz)_8]_2 \cdot 25H_2O \cdot 15CH_3OH \cdot 95DMF$  (**2**). Estudios de difracción de rayos X revelaron que, **2** consistió en una red organometálica interpenetrada.

Con el fin de evaluar el efecto de catenación sobre la estabilidad y la captación de gases, las MOFS **1** y **2** fueron sometidas a experimentos de adsorción y desorción de nitrógeno. En un primer momento, se efectuó la desolvatación de **1** a temperaturas superiores de  $75^\circ C$  bajo presión reducida, lo que tuvo como efecto el colapso de la estructura dando lugar a un sólido amorfo. Un segundo intento fue efectuado usando una temperatura de  $65^\circ C$  lo cual condujo a **1d**, un material adsorción tipo I, característica de los sólidos microporosos. Este material adsorbió  $300 \text{ cm}^3/\text{g}$  de nitrógeno a  $77K$  y a  $1 \text{ atm}$  conduciendo a áreas superficiales de  $1120 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) y de  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  (Langmuir).

Respecto al material **2**, los cristales fueron estables por encima de  $120^\circ C$ , y la desolvatación a esta temperatura condujo a  $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(TPT-3tz)_8(DMF)_{12}]_2$  (**2d**) (Figura 12), este material mostro una adsorción de nitrógeno a  $77K$  de  $440 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a  $1 \text{ atm}$ , presentado áreas superficiales de  $1580$  (BET) y  $1700 \text{ m}^2/\text{g}$  (Langmuir) respectivamente.



**Figura 12.** Porción de la estructura interpenetrada de **2d**, elementos morados, verdes, grises y azules representan los átomos Mn, Cl, C y N, átomos de H y moléculas de solvente fueron omitidas.

Finalmente, Dinca y colaboradores estudiaron el efecto de la catenación sobre las propiedades de captación de hidrógeno, para lo cual, medidas de adsorción de hidrógeno a 77 K mostraron un exceso de captación del 2.8 wt% a 30 bar para **1d**. El material que presentó mayor estabilidad debido al efecto de catenación fue el **2d**, que arrojó una captación de 3.7 wt% a 25 bar, con una total captación de hidrógeno de 4.5 wt% a 80 bar.<sup>68</sup>

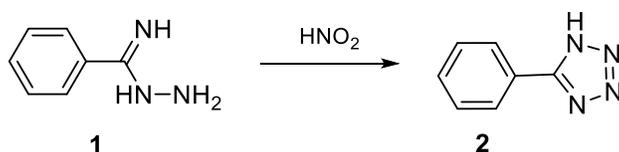
Otro ejemplo de ligante tetrazólico fue el reportado por Dinca. El ligante 1,4-benzenditetrazolato ( $\text{BDT}^{2-}$ ) permitió fabricar una serie de materiales microporosos.<sup>69</sup>

Un conjunto de cuatro MOFs con estructura tridimensional fueron fabricados usando sales de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , y como disolvente una mezcla de DMF y metanol, para así obtener  $\text{Zn}_3(\text{BDT})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{OH}$  (**3**),  $\text{Mn}_3(\text{BDT})_3(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  (**4**),  $\text{Mn}_2(\text{BDT})\text{Cl}_2(\text{DMF})_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**5**), y  $\text{Cu}(\text{BDT})(\text{DMF}) \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.25\text{DMF}$  (**6**). Todos estos materiales presentaron una porosidad permanente después de la desolvatación, además de unas áreas superficiales entre 200 y 640  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Las formas desolvatadas **3-5** almacenaron entre 0.82 y 1.46 wt% de hidrógeno a 77K y a 1 atm, con entalpías de adsorción en el intervalo de 6.0-8.8 kJ/mol, las cuales vienen a ser de las más altas reportadas para MOFs. Finalmente, el material **6** presentó selectividad hacia el O<sub>2</sub> sobre H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, lo que da indicios que este material sea utilizado para separación de gases.

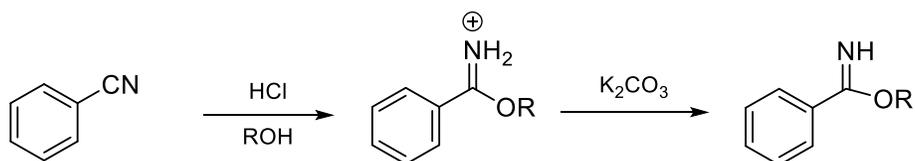
## 5.2 Síntesis de tetrazoles 1*H*5-sustituidos.

Para acceder a tetrazoles tipo 1*H*5-sustituidos (RCN<sub>4</sub>H), se han desarrollado distintas metodologías de síntesis, para las cuales, se parte de nitrilos, oximas, imidol-azidas, y imido-hidrazinas, siendo los nitrilos los más utilizados. La primera metodología utilizada para la síntesis de tetrazoles ácidos fue la diazotación de compuestos polinitrogenados (imido-hidrazidas) (Esquema 4).<sup>70</sup>



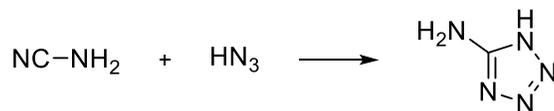
**Esquema 4.** Síntesis de 5-fenil-1*H*tetrazol a partir de benzimido hidrazina.

Para obtener la benzimido hidrazina se parte del imino-éster correspondiente, el cual a su vez se obtiene mediante la reacción de Pinner, de tal manera que, la síntesis de tetrazoles hace uso de nitrilos (Esquema 5).<sup>71</sup>



**Esquema 5.** Reacción de Pinner.

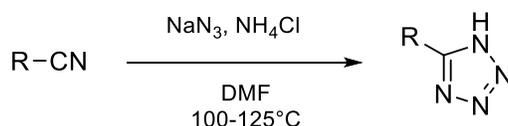
En 1901, Hantzsch y Vagt sintetizaron el 5-amino-1*H*-tetrazol, también conocido como diazoguanidina en un solo paso haciendo reaccionar la cianamida con la azoimida (ácido hidrazóico) (Esquema 6).<sup>72</sup>



**Esquema 6.** Síntesis de diazoguanidina en un paso.

Por consiguiente, a partir del trabajo de Hantzsch y Vagt, la síntesis de tetrazoles ácidos fue rápidamente efectuada dentro del área de la química orgánica, sin embargo, la desventaja que presentó este método fue el uso del ácido hidazóico, un reactivo altamente tóxico y explosivo.<sup>73</sup> No obstante, esta síntesis fue ampliamente utilizada hasta 1950.<sup>74</sup>

En 1958, Finnegan y colaboradores desarrollaron una nueva metodología, con la que evitaban el uso del ácido hidazóico, en su lugar usaron azida de sodio y cloruro de amonio en DMF (Esquema 7).<sup>75</sup>

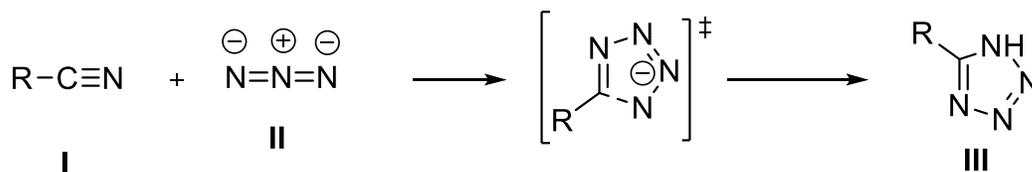


**Esquema 7.** Metodología de Finnegan para sintetizar 5-CN<sub>4</sub>Hs.

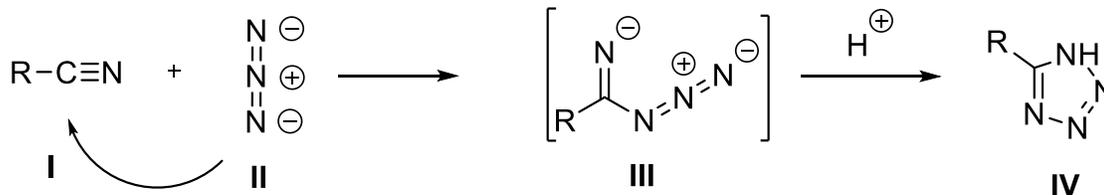
Estudios posteriores revelaron que se generaba una pequeña cantidad de ácido hidrazóico *in situ*. Pese a esto, la metodología de Finnegan es más segura que su predecesora, además de reducir los tiempos de reacción.

La mayor parte de metodologías para sintetizar tetrazoles 1*H*5-sustituídos consisten en la adición equimolar de azida a un equivalente de nitrilo. La formación del heterociclo puede ocurrir mediante una reacción de cicloadición dipolar [3+2] concertada, o bien mediante una reacción de dos pasos (Esquema 8).<sup>76</sup>

a)



b)



**Esquema 8.** Mecanismos de la formación de 5-CN<sub>4</sub>H a partir de nitrilos y una fuente de azida, a) cicloadición directa [3+2] tipo Huisgen, b) Reacción en dos pasos, adición polar y una electrociclación 1,5.

Es preciso señalar algunos puntos de la reactividad de los compuestos de partida; es bien sabido que para que la reacción proceda a condiciones relativamente suaves y con altos rendimientos, los nitrilos deben presentar un alto grado de distribución asimétrica de carga, en otras palabras; que el carbono del nitrilo este lo suficientemente polarizado tal que, presente una alta carga parcial positiva lo que, tendrá como consecuencia la disminución de la energía de activación. Así pues, nitrilos enlazados directamente a fuertes grupos electroattractores, favorecerán la reacción de anulación,<sup>77</sup> ya sea que proceda mediante una reacción concertada [3+2], o mediante una reacción por pasos.

En lo que concierne a las azidas, se ha encontrado que las azidas inorgánicas son más reactivas que las orgánicas.

Las metodologías usando nitrilos (R-CN) y una fuente de azida (XN<sub>3</sub>) se clasifican en tres tipos:

- i) Mediadas con ácidos de Bronsted-Lowry
- ii) Mediadas con ácidos de Lewis
- iii) Haciendo uso de compuestos organometálicos (organosililazidas).

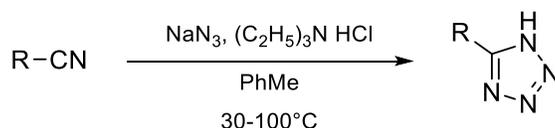
A continuación, se exponen metodologías representativas de cada una de las tres categorías:

i) Condiciones ácidas empleando ácidos de Bronsted-Lowry

El método de Finnegan es pionero en la síntesis de tetrazoles ácidos evitando el uso directo de ácido hidrazóico. Una mejora a esta metodología se presentó en 1987 donde se sustituyó el disolvente, en lugar de DMF se usó *N*-metil-2-pirrolidona (NMP). Esto permitió elevar la temperatura de reacción, ya que, en el caso de nitrilos poco reactivos, como son los unidos a grupos electrodonadores (como 4-aminobenzonitrilo) necesitan condiciones drásticas para la formación del anillo tetrazólico. Además, una desventaja de usar DMF radica en que a temperaturas más elevadas puede descomponerse e interferir con la reacción de anulación.<sup>78</sup>

En 1998, Koguro y colaboradores sintetizaron una serie de tetrazoles partiendo de nitrilos, azida de sodio y trimetilamina hidrociorada ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·HCl) en tolueno (Esquema 9). La reacción se desarrolla bajo un fino equilibrio de solubilidad del complejo azida-amina.<sup>79</sup>

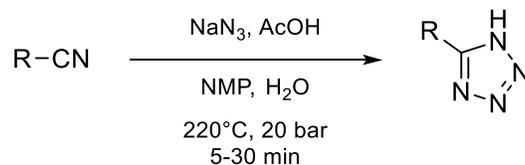
La principal ventaja que presentó este proceso fue la facilidad del work-up, donde una simple acidificación conducía a la precipitación del tetrazol.



**Esquema 9.** Método de Koguro *et al.* para obtener 5-CN<sub>4</sub>Hs.

Tanto la metodología de Finnegan como la de Koguro se han efectuado usando microondas como fuente de calentamiento dando excelentes resultados como el tiempo de reacción, el cual se ha visto disminuido en gran medida.<sup>80</sup>

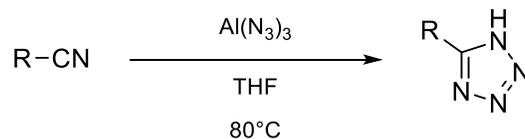
En el 2010 se publicó un trabajo donde se usa un reactor de alta presión-temperatura para sintetizar tetrazoles. Su utilidad es digna de ser considerada para la síntesis de nitrilos poco reactivos (Esquema 10).<sup>81</sup>



**Esquema 10.** Síntesis de 5-CN<sub>4</sub>H usando microreactor de alta temperatura-presión.

## ii) Usando Ácidos de Lewis

En esta categoría se usan ácidos de Lewis para activar el nitrilo hacia el ataque de la azida. El primer ácido de Lewis utilizado fue la azida de aluminio (Al(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) en 1954, la cual fue preparada *in situ* a partir de hidruro de aluminio y ácido hidrazóico.<sup>82</sup> Años posteriores se utilizó la misma azida de aluminio, pero preparándola de una forma segura, vía tratamiento de cloruro de aluminio con azida de sodio en THF (Esquema 11).<sup>83</sup>

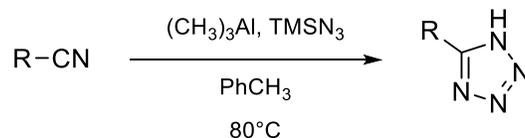


**Esquema 11.** Síntesis de 5-CN<sub>4</sub>Hs usando azida de aluminio.

Las desventajas de este proceso son: la sensibilidad del ácido al agua, la generación de dos equivalentes de ácido hidrazóico durante el work-up, y la inestabilidad térmica de la azida de aluminio.

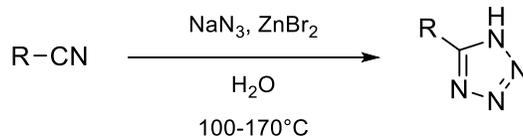
Por otra parte, Finnegan desarrolló una metodología usando trifluoruro de boro para acceder a los tetrazoles ácidos. Sin embargo, los resultados fueron poco alentadores y distaron mucho de los obtenidos en su primer trabajo.<sup>84</sup>

En 1993 se publicó un trabajo donde usaron trimetilaluminio y trimetilsililazida bajo condiciones relativamente suaves. No obstante, debido al uso de aluminio, el método presenta desventajas similares al uso de azida de aluminio (Esquema 12).<sup>85</sup>



**Esquema 12.** Síntesis de 5-CN<sub>4</sub>H usando trimetilaluminio y azidas orgánicas.

En el 2001 Demko y Sharpless publicaron una metodología novedosa, la cual consiste en usar azida de sodio y bromuro de zinc en cantidades equimolares para obtener 5-CN<sub>4</sub>Hs usando agua como medio de reacción (Esquema 13).<sup>86</sup>



**Esquema 13.** Método de Demko y Sharpless para obtener 5-CN<sub>4</sub>H.

Entre las ventajas de este método están: el tipo de disolvente que es inocuo hacia el medio ambiente, el no usar metales tóxicos (como sucede con las metodologías que usan compuestos organometálicos), la generación de ácido hidrazóico es mínima debido a que las condiciones de reacción son básicas, y finalmente el proceso de purificación suele ser sencillo, salvo que el tetrazol presente sitios básicos adicionales (principalmente nitrógenos), lo que dificulta en estos casos el work-up.

Sin embargo, la conversión de nitrilos menos reactivos suele requerir tiempos largos de reacción y condiciones drásticas (alta temperatura y altas presiones).

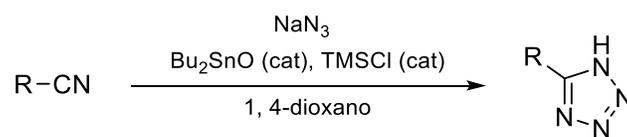
Desde la publicación del trabajo de Sharpless se han publicado varias metodologías con el fin de activar el grupo nitrilo, en las que se ha usado CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O,<sup>87</sup> I<sub>2</sub>,<sup>88</sup> SnCl<sub>2</sub>,<sup>89</sup> CdCl<sub>2</sub>,<sup>90</sup> etc. Pero el método que ha resultado más efectivo es el que usa sales de Zn (II).

### iii) Usando organoazidas

En 1968 se reportó un proceso para la síntesis de tetrazoles usando azidas orgánicas como la trimetilsililazida (TMSN<sub>3</sub>). Las ventajas de usar este reactivo es que presenta buen grado de estabilidad (p.e. 95-96°C) en la mayoría de los disolventes orgánicos, además de que es menos tóxica que la azida de sodio.<sup>91</sup>

No obstante, el principal inconveniente de usar TMSN<sub>3</sub> es su baja reactividad. Esto, aunado al uso de nitrilos poco reactivos tiene como resultado bajos rendimientos, incluso que la reacción no proceda.

A pesar de lo anterior, recientemente se reportó una metodología donde usan cantidades equimolares de NaN<sub>3</sub>, y catalíticas de TMSCl, generando *in situ* TMSN<sub>3</sub> junto con Bu<sub>2</sub>SnO para obtener tetrazoles ácidos con rendimientos aceptables (Esquema 14).<sup>92</sup>

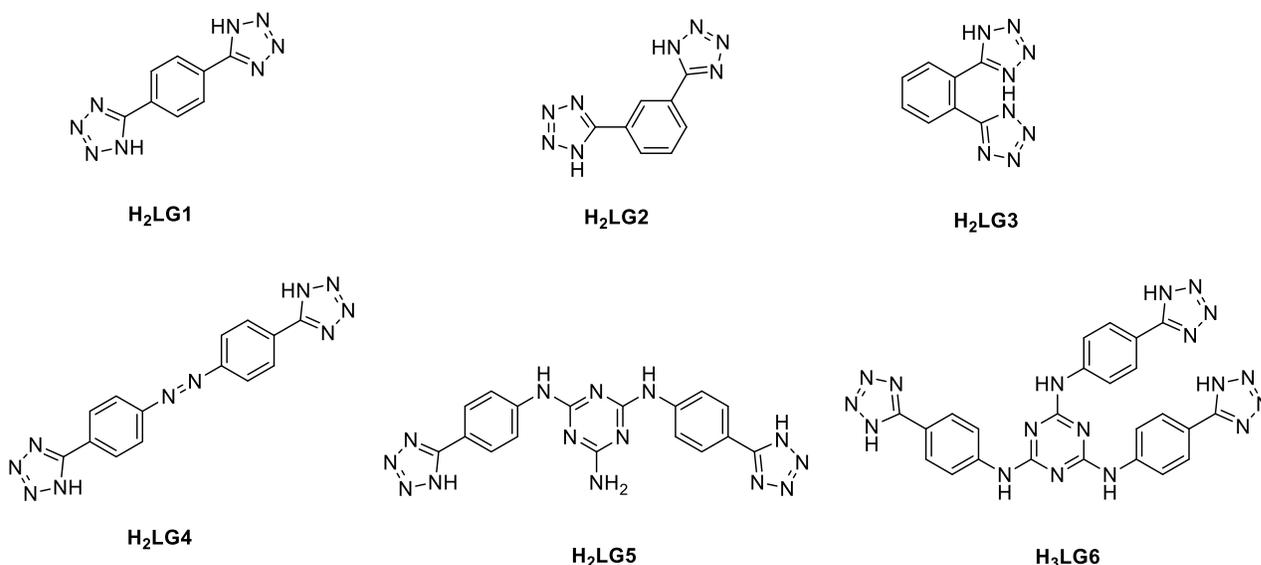


**Esquema 14.** Metodología para obtener 5-CN<sub>4</sub>H usando azidas orgánicas.

## 6. OBJETIVOS

### 6.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una serie de nuevos ligantes poli-tetrazólicos precursores de MOFs (Figura 13).



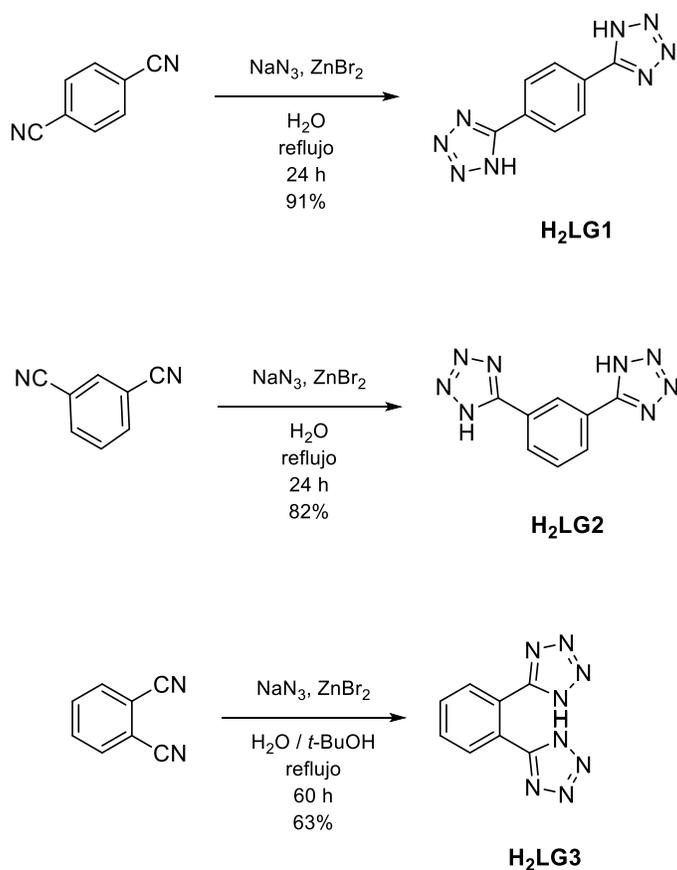
**Figura 13.** Ligantes politetrazólicos (5-CN<sub>4</sub>Hs) objetivo.

## 6.2 Objetivos Particulares

- i) Llevar a cabo la síntesis y caracterización de ligantes reportados en la literatura para utilizarlos en la síntesis de nuevas MOFs.
- ii) Sintetizar nuevos ligantes con simetría, rigidez y múltiples sitios de coordinación (polidentados).

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

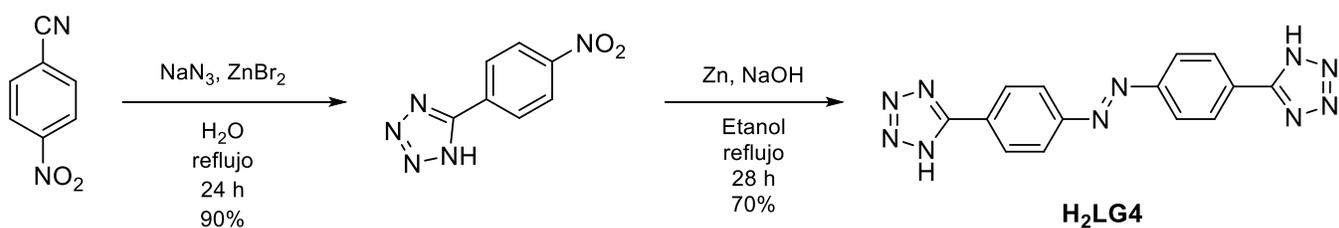
La primera parte de este trabajo involucró la síntesis de los ligantes tetrazólicos mostrados en el Esquema 14. Los reactivos de partida son los correspondientes nitrilos y una fuente del ion azida. La formación de los heterociclos se llevó a cabo mediante una reacción de cicloadición [3+2] dipolar usando la metodología descrita por Demko y Sharpless.



**Esquema 15 .** Síntesis de ligantes *bis*-tetrazólicos simétricos.

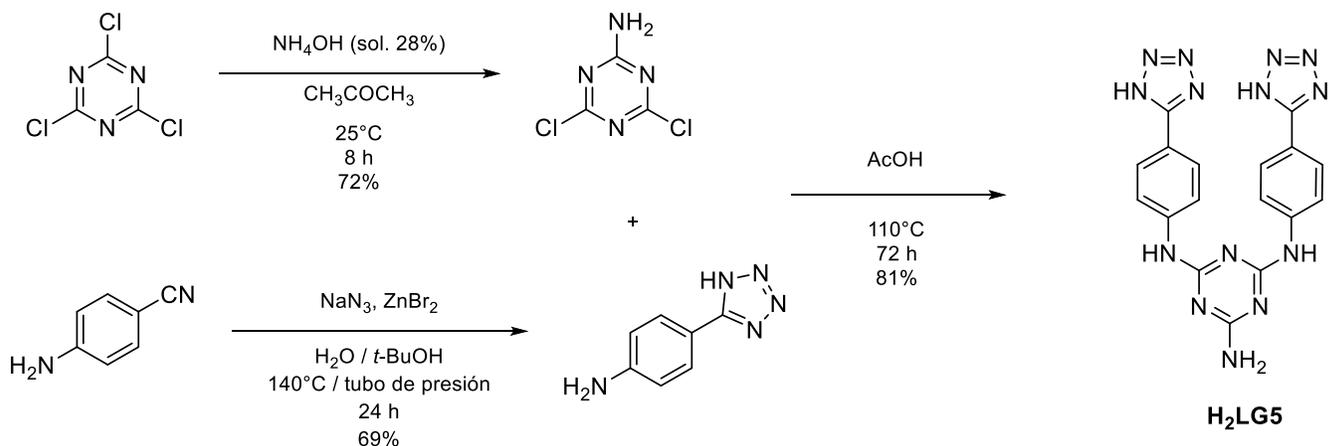
La segunda parte consistió en la síntesis de nuevos ligantes politetrazólicos:

- i) **H<sub>2</sub>LG4**, partiendo del 4-nitrobenzonitrilo y NaN<sub>3</sub> vía la metodología de Demko y Sharpless se accedió al tetrazol correspondiente. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de acoplamiento diazónico para obtener el ligante H<sub>2</sub>LG4 (Esquema 15 ).



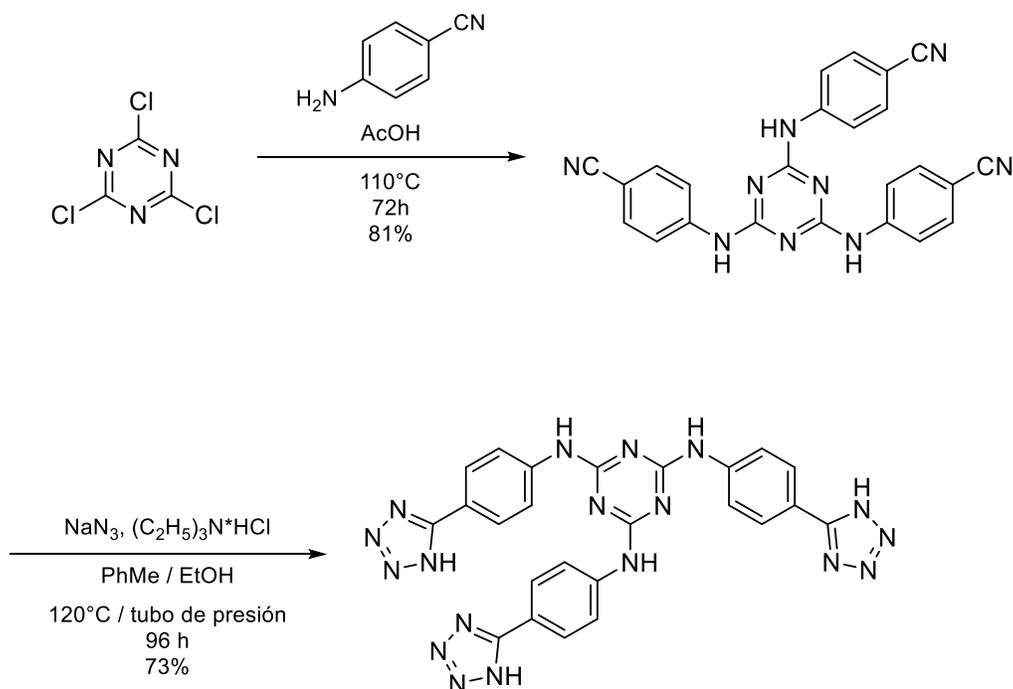
**Esquema 16.** Ruta de síntesis para obtener el ligante H<sub>2</sub>LG4.

- ii) **H<sub>2</sub>LG5**, partiendo del cloruro cianurico, mediante una aminación usando una solución de hidróxido de amonio al 28%, se obtuvo la 2-amino-4,6-diclorotriazina, por otra parte, se sintetizó el 4-aminobenzotetrazol a partir del nitrilo correspondiente, y finalmente el ligante se obtuvo mediante la sustitución de los átomos de cloros en el núcleo de triazina por parte de la anilina tetrazólica. (Esquema 17).



**Esquema 17.** Ruta de síntesis para obtener H<sub>2</sub>LG5.

- iii) **H<sub>3</sub>LG6**, se sustituyeron los tres cloros del cloruro cianúrico por los 4-amiobenzonitrilos mediante una S<sub>N</sub>2. Finalmente, se formaron los anillos tetrazólicos (Esquema 17).



**Esquema 18.** Ruta de síntesis para obtener H<sub>3</sub>LG6.

### Ligantes bis-tetrazólicos simétricos

El ligante H<sub>2</sub>LG1 se obtuvo con rendimiento cuantitativo, lo que era de esperarse debido a que los nitrilos en el 1,4-dinitrilobenceno se encuentran polarizados por efecto de resonancia. Así que, la primera anulación fue favorable, pero la segunda fue aún más favorable por el efecto fuertemente electroatractor del primer anillo tetrazólico ya formado.

El work-up consistió en una acidificación con HCl [2 M] para precipitar el ligante. Posteriormente se filtró y lavó con distintos disolventes orgánicos obteniéndose así el ligante con alta pureza.

En lo que concierne al ligante H<sub>2</sub>LG2, la síntesis se llevó a cabo usando el método de Finnegan. Después de 24 horas, se enfrió la reacción a temperatura ambiente y se acidificó con una solución acuosa 2M de HCl, teniendo como efecto la precipitación del ligante, el cual fue filtrado, lavado y secado obteniéndose un sólido blanco puro con rendimiento del 82%.

Para el ligante H<sub>2</sub>LG3, la síntesis se efectuó con base en el método reportado por Demko y Sharpless. No obstante, fue preciso optimizar las condiciones de reacción (Tabla 1).

**Tabla 1.** Optimización para la síntesis de H<sub>2</sub>LG3.

Experimento	Disolvente	Condiciones	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	H <sub>2</sub> O	Reflujo	24	11
2	H <sub>2</sub> O	Reflujo	48	38
3	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> -BuOH	Reflujo	48	50
4	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> -BuOH	Reflujo	60	63

<sup>a</sup> rendimientos calculados después de la purificación (recristalización).

Se encontró que a las 60 horas y el uso de *tert*-butanol para aumentar la solubilidad del nitrilo dio lugar a un mejor rendimiento a pesar del impedimento estérico que presenta este ligante y de la pérdida de producto debido al proceso de recristalización.

En función de la posición de los grupos nitrilo en el precursor, la reactividad se ve considerablemente afectada, para el 1,4-dinitrilobenceno (posición *para*), la formación de los tetrazoles se encuentra muy favorecida, por la activación sinérgica por parte de estos grupos. En el caso del 1, 3-dinitrilobenceno (posición *orto*), también hay una fuerte activación, pero en menor medida, y en el caso del 1,2-dicianobenceno (posición *para*), el impedimento estérico es el factor que afecta el rendimiento (Tabla 2).

**Tabla 2.** Comparación de los rendimientos de los ligantes bis-tetrazólicos en función de la posición de los grupos nitrilo.

Ligante	Posición sustituyentes	Rendimiento
H <sub>2</sub> LG1	<i>para</i>	91%
H <sub>2</sub> LG2	<i>meta</i>	82%
H <sub>2</sub> LG3	<i>orto</i>	63%

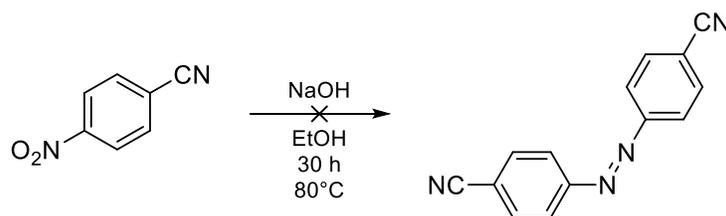
Los ligantes fueron caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. Con respecto a la espectroscopía de infrarrojo, se presentaron las bandas de absorción características del anillo tetrazólico; vibraciones de tensión (-N=N-N-: 1235 cm<sup>-1</sup> y -C=N-N-: 1640-1335 cm<sup>-1</sup>) y la del esqueleto tetrazólico (1200-900cm<sup>-1</sup>), además de la ausencia del grupo nitrilo (tensión 2200-2400 cm<sup>-1</sup>), . En lo que concierne a la espectroscopía de masas, solo el ligante H<sub>2</sub>LG3 fue analizado y se corroboró su masa molar. Para los ligantes H<sub>2</sub>LG1 y H<sub>2</sub>LG2, no fue posible hacer el análisis de HRMS debido a que no fueron solubles en los disolventes utilizados en el equipo de masas.

## Ligantes nuevos

El ligante H<sub>2</sub>LG4 se sintetizó en dos etapas. Primero se efectuó la formación del anillo de tetrazol partiendo del 4-nitrobenzonitrilo, usando bromuro de zinc como activante del grupo nitrilo obteniendo un rendimiento del 90%, lo cual era de esperarse debido al alto grado de polaridad en el nitrilo, consecuencia de la posición *para* del grupo nitro electroattractor.

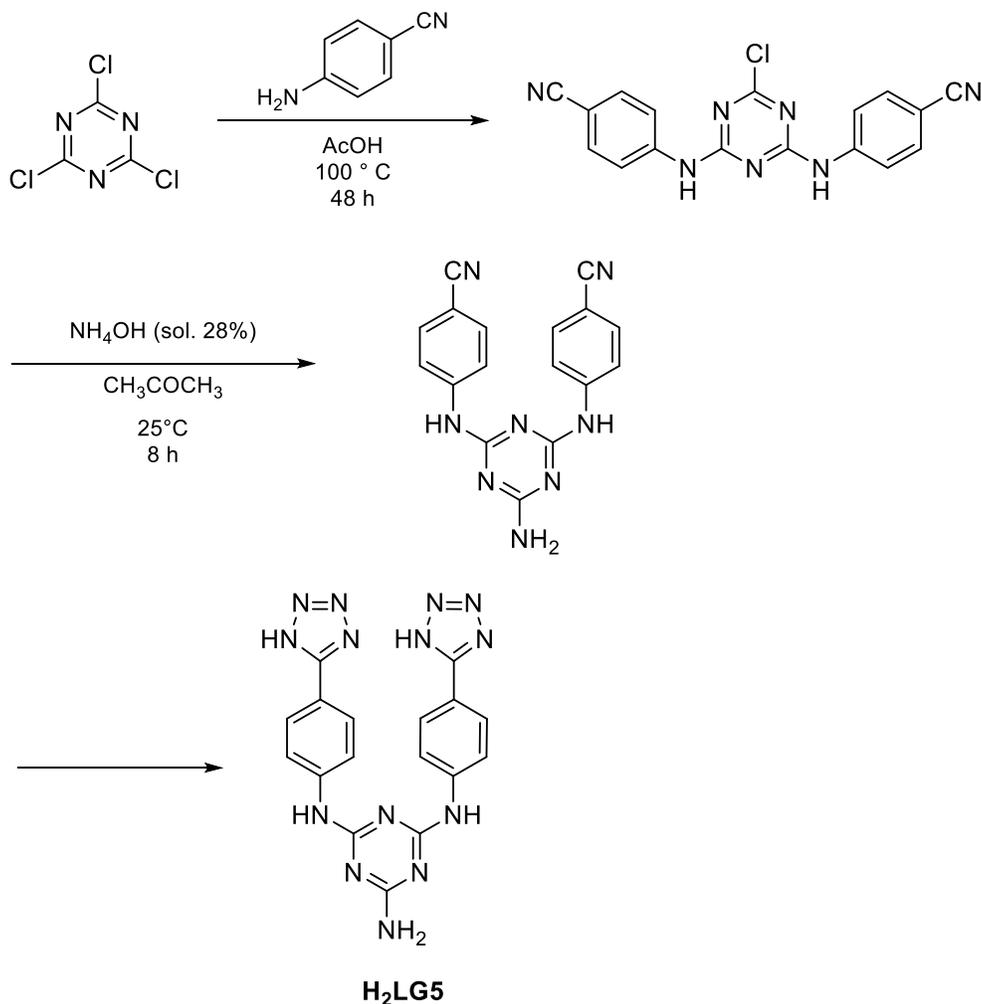
La segunda etapa consistió en la reducción *in situ* de los grupos nitro, para su posterior acoplamiento diazónico, dando como producto final el azocompuesto tetrazólico correspondiente con un rendimiento del 70%.

Cabe mencionar que el primer intento de síntesis de este ligante consistió en la formación del azocompuesto a partir del 4-nitrobenzonitrilo. Desafortunadamente se encontró que, aunque se formó el enlace azo, los grupos ciano se hidrolizaron a ácidos carboxílicos, razón por la que se invirtió el orden de los eventos en la síntesis.



**Esquema 19.** Formación del azocompuesto a partir de 4-nitrobenzonitrilo.

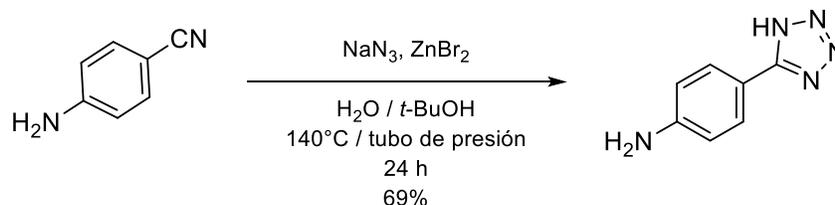
En lo que referente al ligante H<sub>2</sub>LG5, el plan de síntesis fue modificado, en un inicio se había planteado obtener el ligante de acuerdo con el esquema 20, es decir, se pensó en efectuar la sustitución de dos cloros en el cloruro cianurico por dos equivalentes de 4-aminobenzonitrilo para posteriormente realizar la aminación y finalmente llevar a cabo la formación de los tetrazoles.



**Esquema 20.** Primera propuesta de síntesis del ligante H<sub>2</sub>LG5.

Los motivos por los cuales se cambiaron el orden los eventos en la síntesis:

- i) Se logró sintetizar el 4-aminobenzotetrazol (Esquema 21), el cual fue complicado debido a que el nitrilo es poco reactivo para la formación del tetrazol correspondiente.
- ii) Debido a la experiencia adquirida en la síntesis de H<sub>2</sub>LG4, se procuró evitar el uso de condiciones fuertemente básicas en las cuales estén presentes grupos ciano, ya que esto conlleva a su hidrólisis al respectivo ácido carboxílico.



**Esquema 21.** Síntesis del precursor de ligante 4-aminobenzotetrazol.

En la tabla 3 se muestra la optimización de las condiciones para obtener el 4-amino benzotetrazol.

**Tabla 3.** Optimización para la síntesis del 4-aminobenzotetrazol.

Experimento	Disolvente	Condiciones	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	Glicerol	100°C	24	11
2	DMF	Método de Finnegan (NH <sub>4</sub> Cl/NaN <sub>3</sub> ), 120°C	24	---
3	H <sub>2</sub> O	ZnBr <sub>2</sub> / NaN <sub>3</sub> ,reflujo	24	14
4	DMSO	ZnBr <sub>2</sub> / NaN <sub>3</sub> , 130°C	24	---
5	Glicerol/H <sub>2</sub> O	AlCl <sub>3</sub> / NaN <sub>3</sub> ,130°C	24	---
6	DMF	SnCl <sub>2</sub> /NaN <sub>3</sub> ,120°C	24	10
7	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> -BuOH	ZnBr <sub>2</sub> / NaN <sub>3</sub> , reflujo	48	19
<b>8</b>	<b>H<sub>2</sub>O/<i>t</i>-butanol</b>	<b>ZnBr<sub>2</sub>/ NaN<sub>3</sub>, 140°C tubo de presión</b>	<b>24</b>	<b>67</b>

<sup>a</sup> rendimientos calculados después de la purificación (recristalización).

La aminación del cloruro cianúrico se efectuó a temperatura ambiente usando una solución de hidróxido de amonio obteniendo un rendimiento del 72%. Finalmente, para acceder al ligante se llevó a cabo una reacción S<sub>N</sub> en ácido acético a 100 °C obteniendo 69% de rendimiento.

Por último, la síntesis del ligante H<sub>3</sub>LG6 se llevó a cabo de forma exitosa vía una S<sub>N</sub> por parte del 4-amino benzonitrilo sobre el cloruro cianúrico seguido de una heterociclación obteniendo un rendimiento del 71%.

Fue preciso optimizar las condiciones de reacción para la S<sub>N</sub>2 (Tabla 3) para obtener solo el compuesto tri-sustituido ya que los primeros experimentos arrojaron una mezcla del producto esperado y el producto di-sustituido. Su aislamiento no fue posible debido a la polaridad elevada que poseen estas moléculas. Así que las separaciones usando algún tipo de cromatografía no fue posible, tampoco la recristalización del sólido.

Entonces se decidió usar ácido acético como disolvente, con lo que se elevó la temperatura de la reacción a 100°C y con esto garantizar que el 4-amino benzonitrilo se consumiera en su totalidad teniendo como resultado la obtención únicamente del producto tri-sustituido.

**Tabla 4.** Optimización para la síntesis del precursor tri-sustituido.

Experimento	Disolvente	Condiciones	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	Base: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 25°C	48	9
2	PhMe	Solución 3M de NaOH, reflujo	16	42
3	AcOH	110°C	72	81

Por último, la heterociclación para la formación de los anillos tetrazólicos requirió una serie de ensayos, siendo las condiciones reportadas por Koguro y colaboradores las que permitieron acceder al ligante *tri*-tetrazólico H<sub>2</sub>LG6.

**Tabla 5.** Optimización para la reacción de formación de los tetrazoles para obtener H<sub>3</sub>LG6.

Experimento	Disolvente	Condiciones	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	H <sub>2</sub> O/ <i>t</i> -butanol	NaN <sub>3</sub> /ZnBr <sub>2</sub> , 100°C	60	---
2	DMF	NaN <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl, 120°C	60	---
3	PhMe/Etanol	NaN <sub>3</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N·HCl, 120°C tubo de presión.	96	73

<sup>a</sup> rendimientos calculados después de la purificación. Cristalización.

La síntesis de los tetrazoles usando el esquema de Demko y Sharpless no permitió la formación de los anillos. Lo más probable es que el bromuro de zinc se coordinara con los nitrógenos del núcleo triazina y con los grupos NH durante la reacción, de forma que los nitrilos del precursor no fueron activados.

Respecto a la síntesis usando el método de Finnegan, si bien no hay una concepción precisa de porque no procedió la reacción, se tiene una idea que sustenta el resultado negativo. En el artículo original de Finnegan se reportó la síntesis del tetrazol a partir del aminobenzonitrilo con un rendimiento del 10%, por lo que es factible que moléculas con nitrógenos básicos en la estructura, además de desactivar en nitrilo hacia la heterocilación, también es probable que exista una interacción con la azida de amonio que se forma *in situ*, evitando su ataque sobre el grupo ciano.

Los ligantes fueron caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, IR y HRMS.

## 8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### Conclusiones

- i) Se logró sintetizar y caracterizar seis ligantes tetrazólicos tipo *1H 5*-sustituidos, de los cuales tres ya han sido reportados como precursores de MOFs, y tres completamente nuevos. Tales ligantes, presentan múltiples modos de coordinación, además de incluir otros tipos de nitrógenos (triazinas y azocompuestos) lo que hará más robusta la metodología y en consecuencia, la coordinación con los iones metálicos.
- ii) Los ligantes fueron obtenidos en un mínimo de etapas y con rendimientos buenos considerando su complejidad estructural.

### Perspectivas

- i) Con los ligantes obtenidos se llevará a cabo la síntesis de nuevos polímeros de coordinación porosos.
- ii) Para los ligantes ya reportados, la síntesis de MOFs se efectuará con otros metales (Sn (II), Cu (II), etc.) (no reportados) y con la mezcla en distintas cantidades estequiométricas de ligantes tetrazólicos y ligantes tipo carboxilato, generando así nuevas estructuras y topologías.
- iii) Para los ligantes nuevos, se llevará a cabo la síntesis de una variedad de nuevas MOFs usando metales como: Zn (II), Cd (II), Cu (II) y Mn (II).
- iv) Con la experiencia adquirida en la síntesis y caracterización de ligantes, se propondrá la síntesis de una serie más amplia de nuevos ligantes tetrazólicos.

## 9. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich-Merck. Los disolventes no fueron purificados ni secados.

Las reacciones se llevaron a cabo bajo calentamiento térmico usando baños de aceite mineral y matraces de vidrio tipo bola y tubos de presión Pyrex® equipados con agitadores magnéticos y sistemas a reflujo.

Referente al monitoreo del avance de las reacciones, se hizo uso de la cromatografía de capa fina, usando como fase estacionaria placas de sílice-gel soportado en aluminio con indicador de fluorescencia. Para el revelado de las placas se utilizó una lámpara UV (double band 254/365 nm) o yodo.

Respecto a la caracterización de los compuestos se utilizaron las siguientes técnicas y los equipos correspondientes:

i) Puntos de fusión

Los puntos de fusión de los sólidos obtenidos fueron determinando en un Aparato tipo Fisher de la marca Electrothermal 9200, los valores obtenidos se reportan sin corrección.

ii) Espectros de Infrarrojo

Se determinaron los espectros IR con un equipo de espectrofotometría de infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 2000 (FT-IR/ATR).

iii)  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN

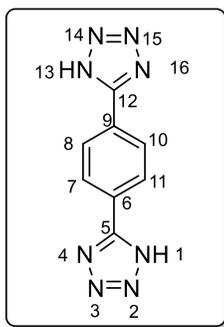
Para la adquisición de los espectros de RMN se utilizó un equipo de 500 MHz Bruker modelo AMX (Avance III). El disolvente utilizado fue DMSO- $d_6$  y TMS como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento en Hertz (Hz). Las multiplicidades se expresan como señal simple (s), señal doble (d), señal doble de dobles (dd), señal triple (t), señal cuadruple (c) y señal múltiple como (m).

iv) Espectroscopia de masas

Los espectros de masas se determinaron haciendo uso de un equipo de espectrofotometría de masas de alta resolución (HRMS) (MicroTOF II Bruker) mediante ionización por electroespray (ESI-MS).

a. Síntesis de ligantes *bis*-tetrazólicos simétricos.

i) 1,4-di (1*H*-tetrazol-5-il) benceno (**H<sub>2</sub>LG1**)



En un matraz de bola de 50 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.64 g (5 mmol, 1.0 equiv.) de 1,4-dicianobenceno, 0.84 g (13 mmol, 2.6 equiv.) de azida de sodio y 2.25 g (10 mmol, 2 equiv.) de bromuro de zinc en 20 ml de agua. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 10 minutos. Posteriormente se elevó la temperatura a reflujo usando un baño de aceite como sistema de calentamiento. El avance de reacción fue monitoreado mediante TLC. Al desaparecer el reactivo de partida se detuvo la reacción (24 horas). Después se dejó enfriar el sistema reaccionante hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron 15 mL de una solución de HCl [2M] y se agitó durante 15 minutos de forma vigorosa. Al detener la agitación se formó un precipitado cristalino, el cual fue filtrado al vacío y lavado con agua caliente (70 °C), metanol, acetato de etilo y con acetona (2x10 ml por cada disolvente). Se dejó secar el compuesto durante todo un día obteniendo 0.97 g de un sólido blanco con un rendimiento del 91%.

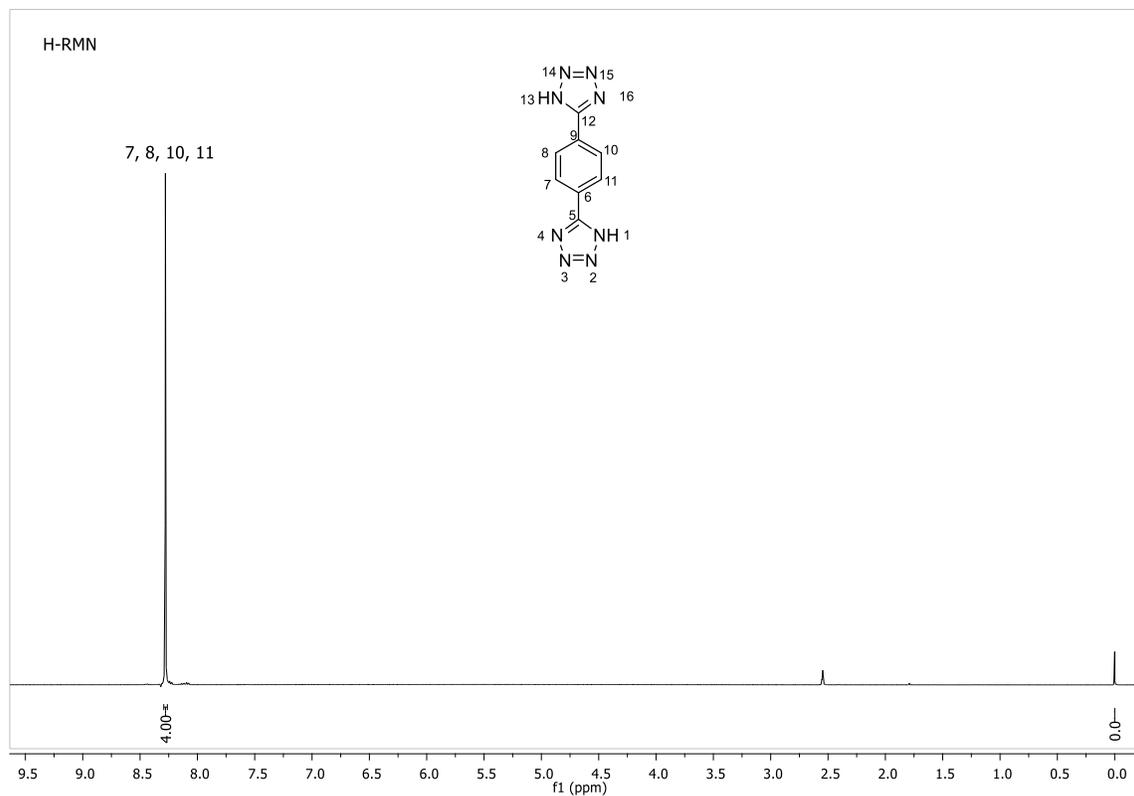
**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ 8.28 (s, 4H, H-7, H-8, H-10, H-11).

**<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** δ: 155.8 (C-5, C-12), 128.3 (C-7, C-8, C-10, C-11), 127.1 (C-6, C-9).

**P.F.** > 250°C

**FTIR-ATR:** 2981, 1603, 1412, 1217 y 802 cm<sup>-1</sup>.

**HRMS:** no fue posible obtenerlo debido a que el producto no fue soluble en los disolventes utilizado por el método ESI-MS.



**Figura 14.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN correspondiente al ligante H<sub>2</sub>LG1.

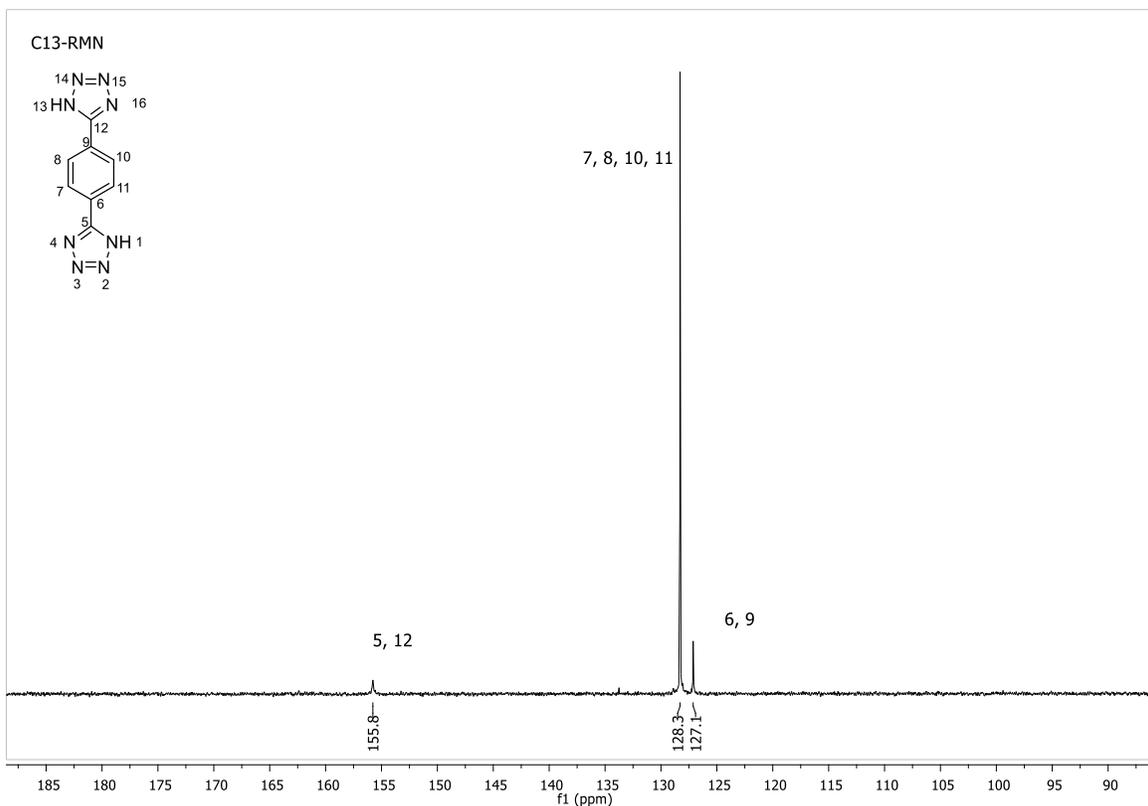
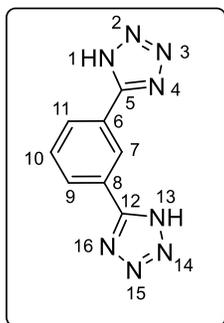


Figura 15. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN correspondiente al ligante  $\text{H}_2\text{LG1}$ .

ii) 1,3-di (1*H*-tetrazol-5-il) benceno ( $\text{H}_2\text{LG2}$ )



En un matraz de bola de 50 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.64 g (5mmol, 1.0 equiv.) de 1, 3-dicianobenceno, 0.97 g (15 mmol, 3.0 equiv.) de azida de sodio, 0.73 g (13 mmol, 2.6 equiv.) de cloruro de amonio en 15 mL de *N,N*-dimetilformamida anhidra. La mezcla de reacción se mantuvo durante 24 horas a 120°C bajo agitación constante, con un sistema de reflujo bajo atmosfera de argón. Terminada la reacción, se enfrió a temperatura ambiente, y se añadió 15 mL de una solución de HCl [2M], y se agito vigorosamente durante 15 minutos, lo que produjo la

precipitación del tetrazol, el cual fue recolectado por filtración y lavado con agua caliente, metanol, acetato de etilo y acetona (2x10mL por cada disolvente), y se dejó secar todo un día. Obteniéndose 0.87 g de un sólido blanco amorfo con un rendimiento del 82%.

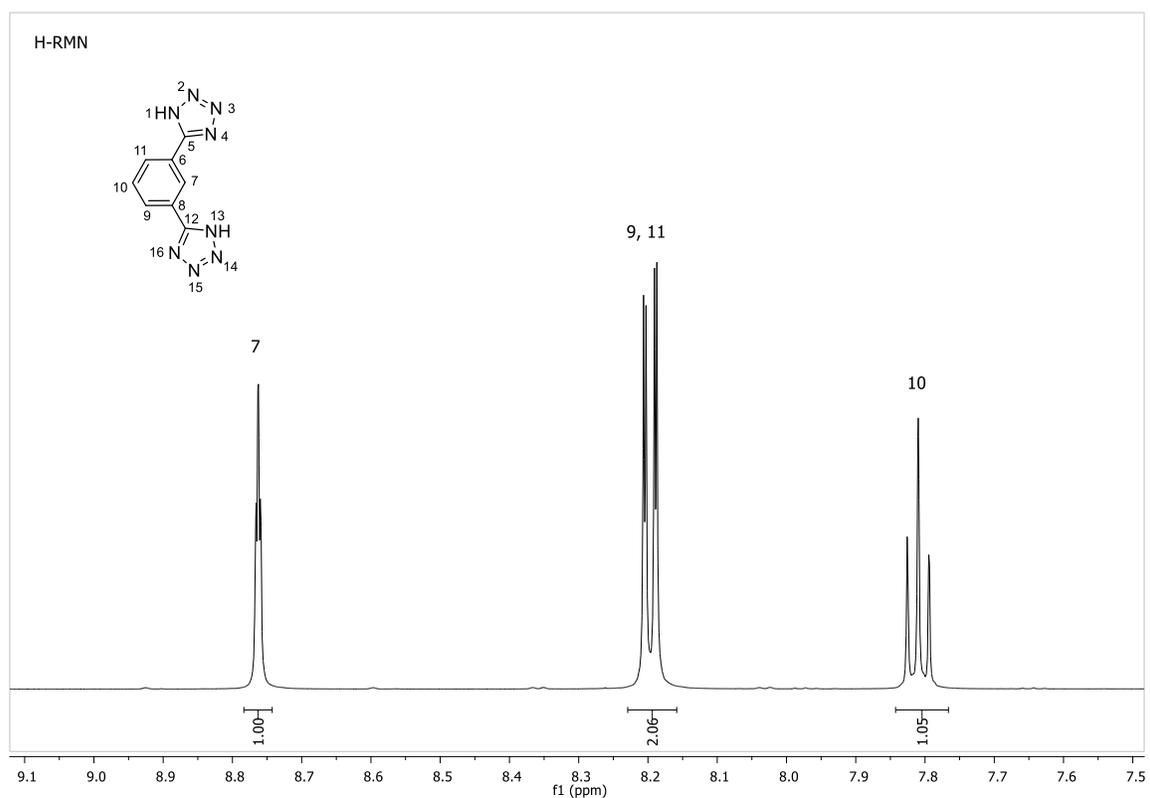
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  8.76 (t, 1H,  $J$  = 1.5 Hz, H-7), 8.20 (dd, 2H,  $J$  = 7.8, 1.7 Hz, H-9, H-11), 7.81 (t, 1H,  $J$  = 7.7 Hz, H-10).

**$^{13}\text{C-RMN}$  (125MHz, DMSO- $d_6$ )**  $\delta$ : 155.9 (C-5, C-12), 131.1 (C-6, C-8), 129.7 (C-10), 126.1 (C-9, C-11), 125.8 (C-7).

**P.F.** > 250°C

**FTIR-ATR:** 2792, 1612, 1410, 1203 y 818  $\text{cm}^{-1}$ .

**HRMS:** no fue posible obtenerlo, debido a que el producto no fue soluble en los disolventes utilizados para el método de ESI-HRMS.



**Figura 16.** Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  correspondiente al ligante  $\text{H}_2\text{LG2}$ .

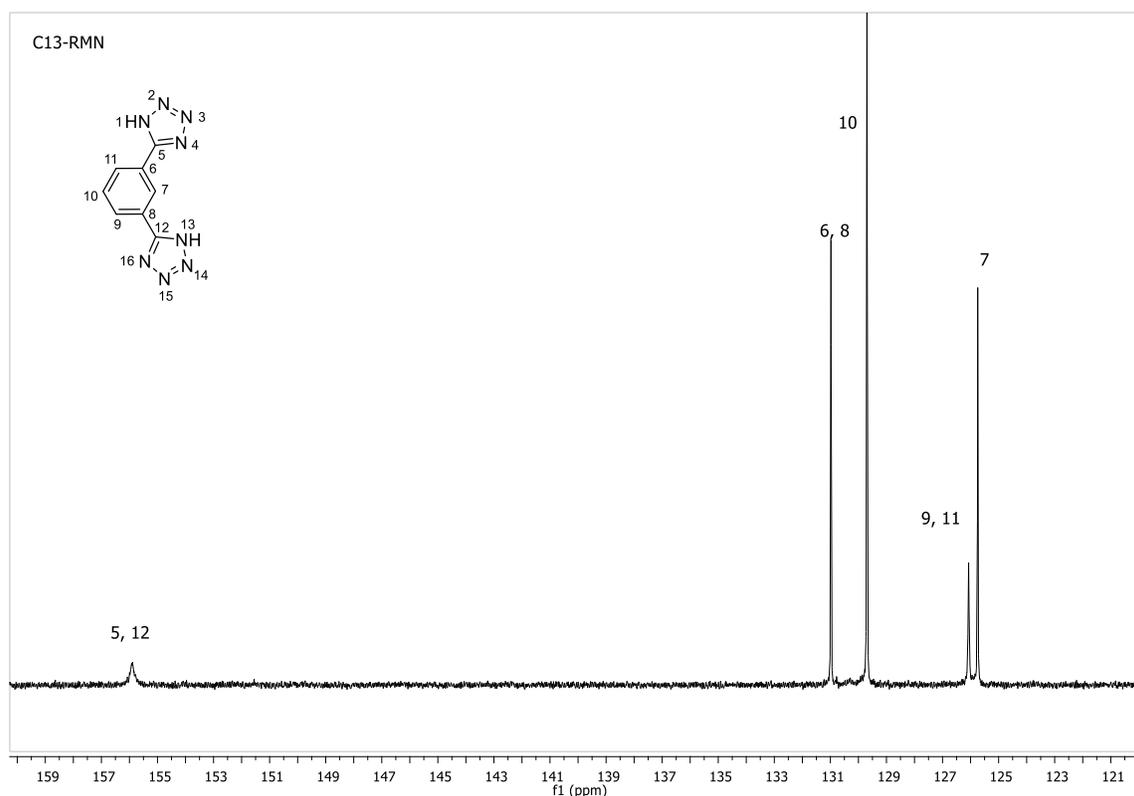
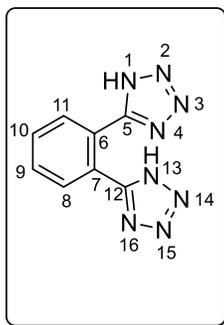


Figura 17. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN correspondiente al ligante  $\text{H}_2\text{LG2}$ .

iii) 1,2-di (1*H*-tetrazol-5-il) benceno ( $\text{H}_2\text{LG3}$ )



En un matraz de bola de 50 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.64 g (5mmol, 1.0 equiv.) de 1, 2-dicianobenceno, 0.84 g (13 mmol, 2.6 equiv.) de azida de sodio, 2.25 g ( 10 mmol, 2 equiv.) de bromuro de zinc en 20 mL de agua y 5 mL de *t*-BuOH. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 10 minutos, posteriormente se elevó la temperatura a reflujo usando un baño de aceite como sistema de calentamiento. El avance de reacción fue monitoreado mediante TLC,

al momento que desapareció el reactivo de partida, se detuvo la reacción a las 60 horas de iniciada la reacción.

Terminada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadieron 15 mL de una solución [2M] de HCl, y 15 mL de acetato de etilo, la mezcla se agito vigorosamente durante 20 minutos hasta que desapareciera el sólido blanco, posteriormente se separaron las fases, a la fase acuosa se le efectuaron extracciones (2x10 mL) de acetato de etilo, las fases orgánicas se juntaron en un matraz de bola de 250 mL y se concentraron a sequedad a presión reducida usando un rotavapor, al liquido viscoso amarillento obtenido se le añadió 20 mL de una solución de NaOH [0.25 M], y la mezcla fue agitada durante 30 minutos, hasta que el precipitado inicial fue disuelto y se dio lugar posteriormente a la formación de una suspensión de hidróxido de zinc, la cual fue recolectada por filtración, al filtrado se le añadieron 25 mL de una solución de HCl [3M] y se agito el sistema vigorosamente hasta que se produjo la precipitación del ligante tetrazólico, el cual fue recuperado por filtración, una vez seco el compuesto, se recristalizo usando una mezcla de acetato de etilo-etanol 1:1, obteniendo finalmente 0.67 g de un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 63 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ 7.91 (dd, 2H, *J* = 5.8, 3.3 Hz, H-8, H-11), 7.81 (dd, 2H, *J* = 5.8, 3.3 Hz, H-9, H-10).

**<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** δ: 155.3 (C-5), 131.7 (C-9, C-10), 131.2 (C-8, C-11), 125.0 (C-6, C-7).

P.F = 229 °C

FTIR-ATR: 2972, 1607, 1423, 1210 y 810 cm<sup>-1</sup>.

HRMS: Calculado para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>8</sub><sup>+</sup>=215.0795, encontrado = 215.0795 con un error de 3.3 ppm.

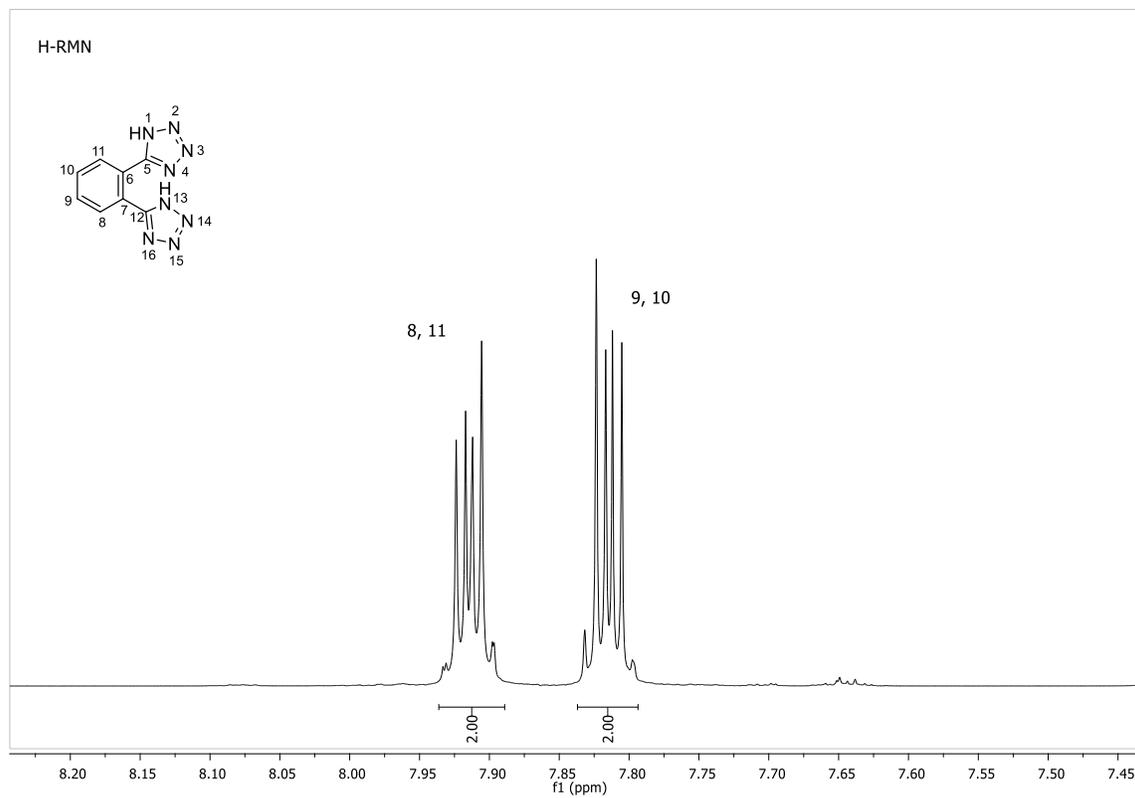


Figura 18. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN correspondiente al ligante  $\text{H}_2\text{LG3}$ .

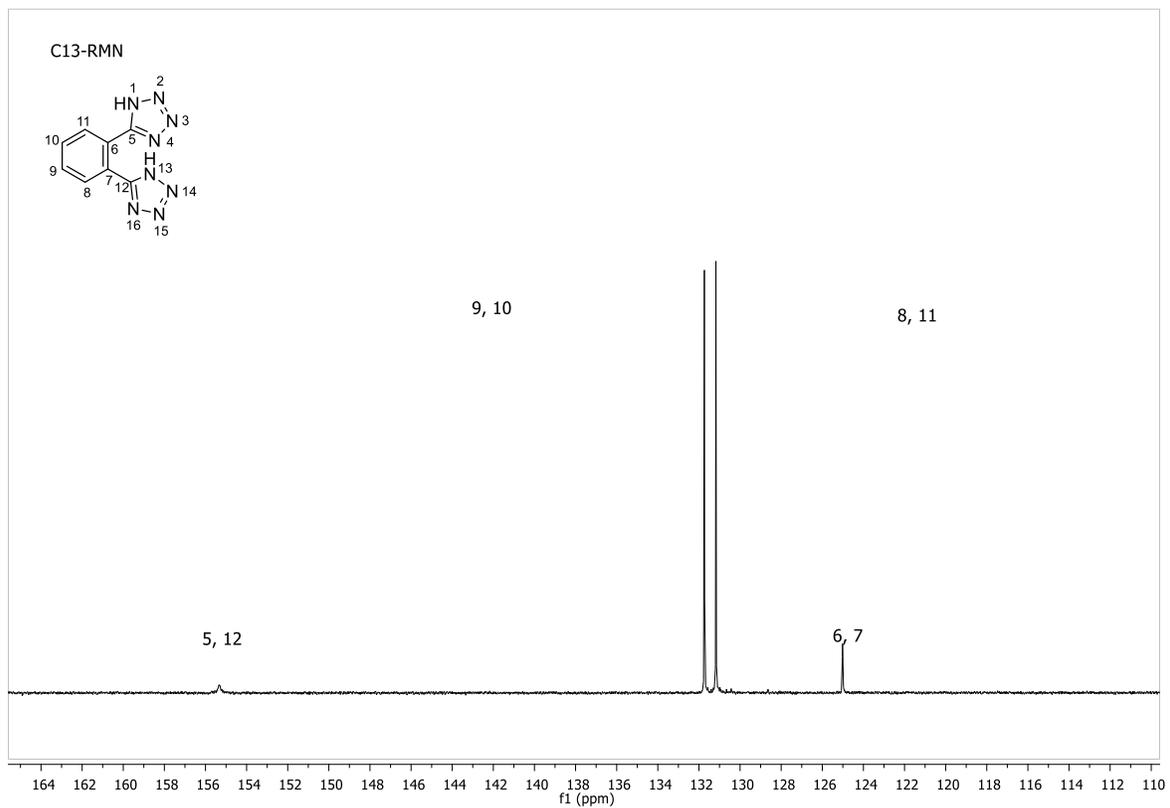
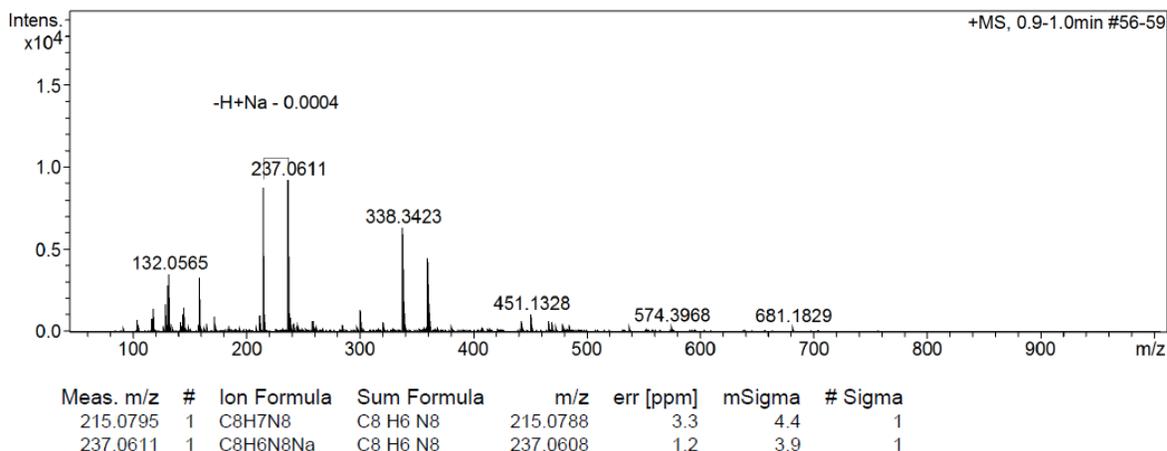


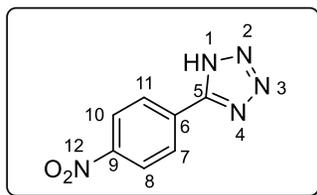
Figura 19. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN correspondiente al ligante  $\text{H}_2\text{LG3}$ .



**Figura 20.** Espectro de HRMS (ESI-MS) correspondiente al ligante H<sub>2</sub>LG3.

## 9.2. Síntesis de ligantes nuevos

### i) Precursor del ligante H<sub>2</sub>LG4: 5-(4-nitrofenil)-1*H*-tetrazol.



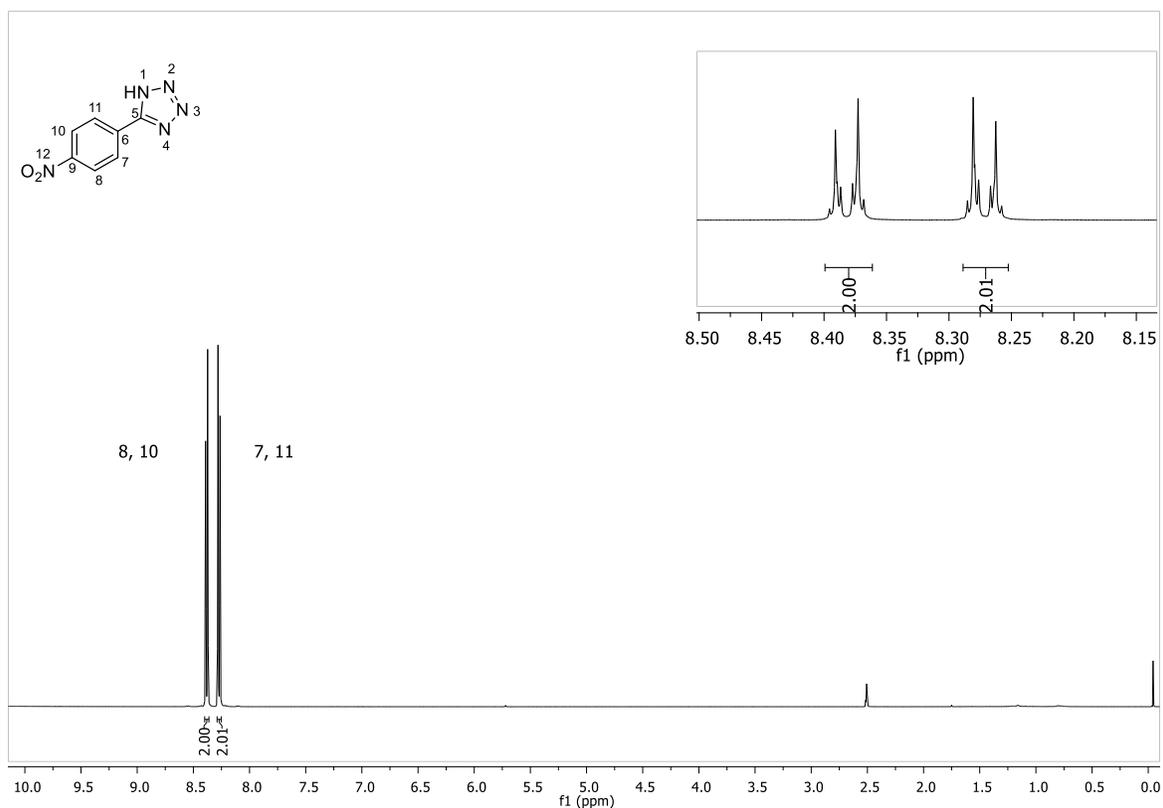
En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 1.48 g (10 mmol, 1.0 equiv.) de 4-nitrobenzonitrilo, 0.84 g (13 mmol, 2.6 equiv.) de azida de sodio, 2.25 g (10 mmol, 2 equiv.) de bromuro de zinc en 40 mL de agua. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 10 minutos, posteriormente se elevó la temperatura a reflujo usando un baño de aceite como sistema de calentamiento. El avance de reacción fue monitoreado mediante TLC, al momento que desapareció el reactivo de partida, se detuvo la reacción (24 horas). Después se dejó enfriar el sistema reaccionante hasta que llegara a temperatura ambiente, se adicionaron 15 mL de una solución de HCl [2M], y se agito durante 15 minutos de manera vigorosa, al detener la agitación se formó un precipitado cristalino, el cual fue filtrado a vacío, y lavado con agua caliente (70°C), metanol, acetato de etilo y con acetona (2x10 mL por cada disolvente). Se dejó secar el compuesto durante todo un día, obteniendo 1.72 g de un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 90%.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  8.38 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz, H-8, H-10), 8.27 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz, H-7, H-11).

$^{13}\text{C-RMN}$  (125MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 156.7 (C-5), 148.8 (C-9), 132.1 (C-6), 128.4 (C-7, C-11), 124.9 (C-8, C-10).

P.F = 208 °C

HRMS: Calculado para  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_2^+ = 192.0522$ , encontrado = 192.0516 con un error de 3 ppm.



**Figura 21.** Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  correspondiente al precursor del ligante  $\text{H}_2\text{LG4}$ .

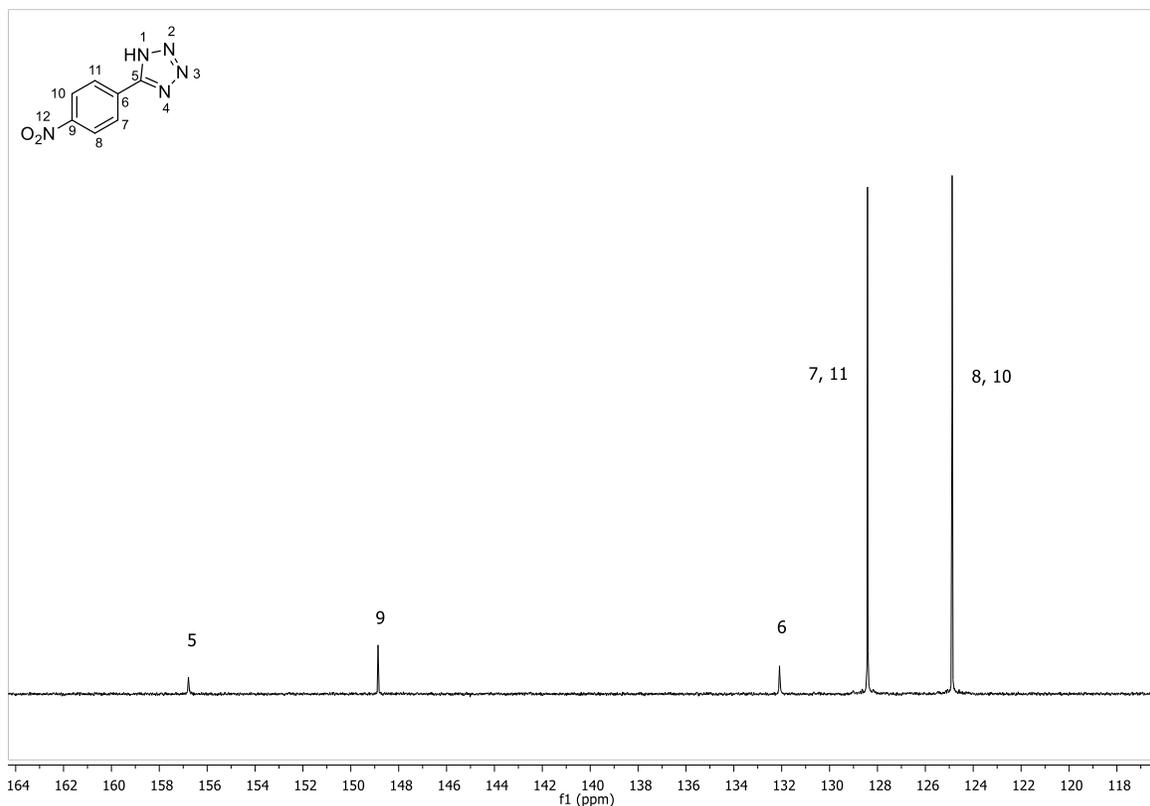


Figura 22. Espectro de <sup>13</sup>C-RMN correspondiente al precursor del ligante H<sub>2</sub>LG4.

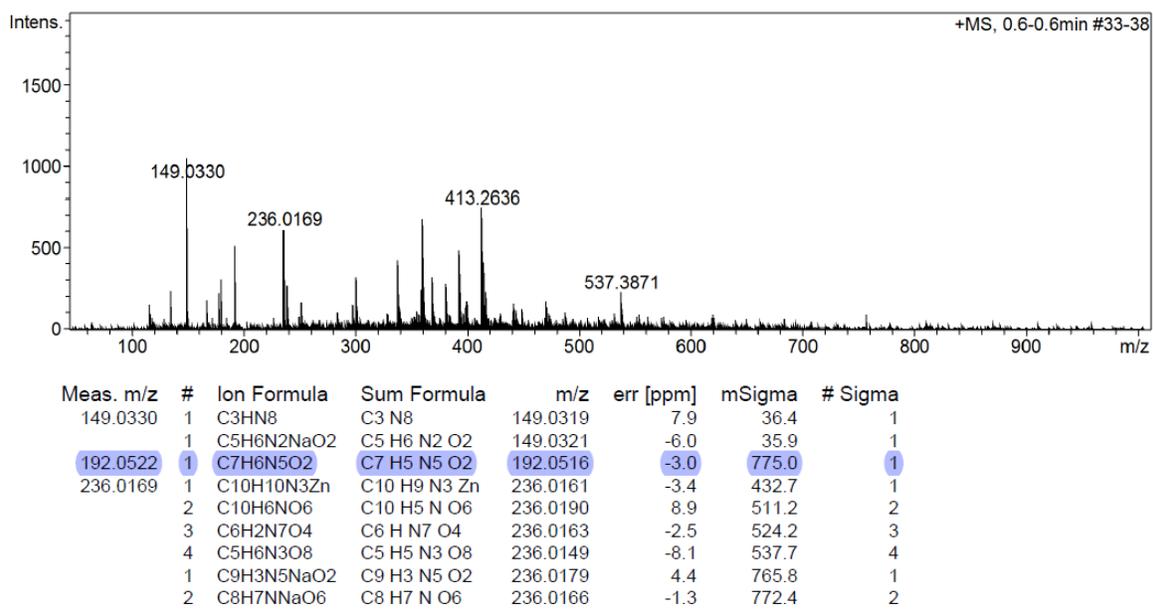
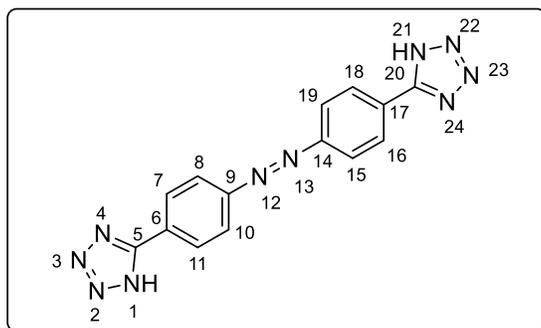


Figura 23. Espectro de HRMS (ESI-MS) correspondiente al precursor del ligante H<sub>2</sub>LG4.

ii) Ligante nuevo H<sub>2</sub>LG4: 1,2-bis (4- (1*H*-tetrazol-5-il) fenil) diazeno.



En un matraz de bola de 100 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.5 g (2.6 mmol, 1.0 equiv.) de 5-(4-nitrofenil)-1*H*-tetrazol, 0.34 g (5.2 mmol, 2.0 equiv.) de zinc, y 0.20 g (5.2 mmol, 2.0 equiv.) de hidróxido de sodio en 12.5 mL de etanol y 5 mL de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 28 horas, el seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de capa fina (TLC), la desaparición del punto correspondiente al reactivo de partida, y la presencia de un punto naranja fue el indicio de que la reacción de copulación diazoica había concluido. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó a la temperatura de 25°C, se filtró el zinc, y al filtrado se le añadió 20 mL y 15 mL de agua y acetato de etilo respectivamente, y se llevaron a cabo las extracciones con otros volúmenes de 8 mL de acetato de etilo, posteriormente la fase orgánica se concentró a sequedad a presión reducida, y el crudo de reacción fue purificado mediante una columna de sílice usando como eluyente la mezcla DMC 9:1 MeOH, el producto fue recolectado y concentrado a sequedad obteniendo de un sólido naranja, el cual fue recristalizado usando acetato de etilo y agua, obteniendo finalmente 0.57 g de un sólido cristalino color naranja con un rendimiento global de 63%.

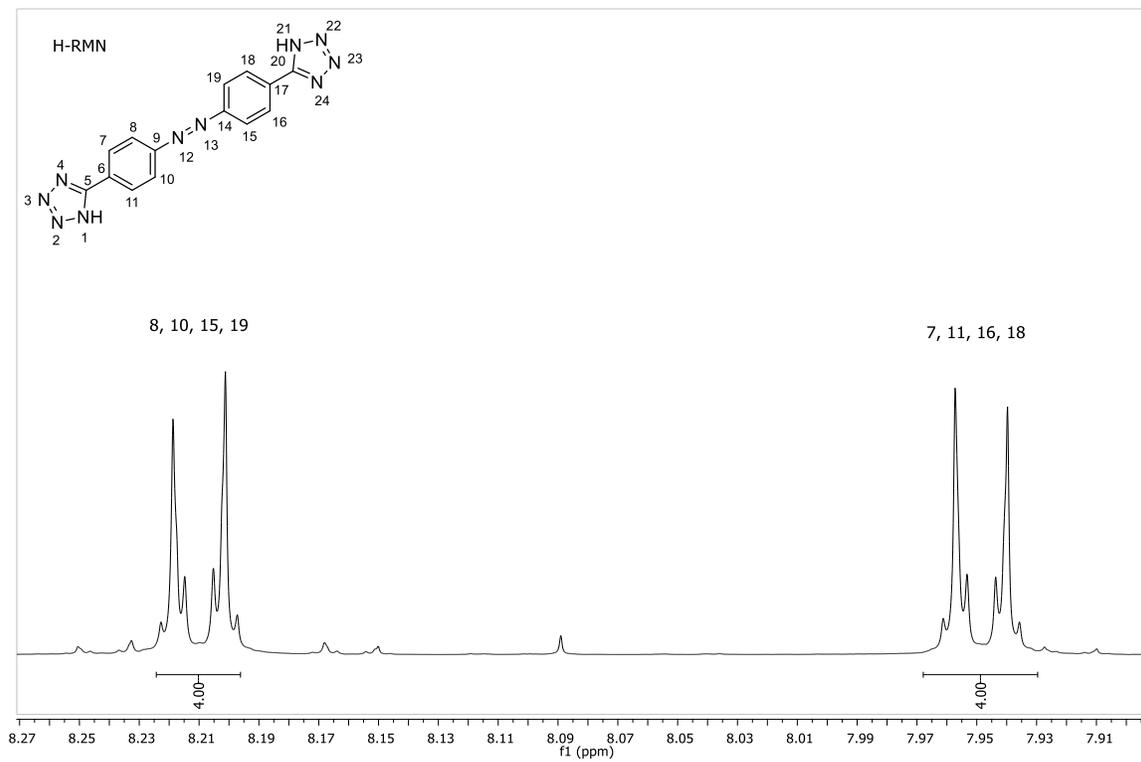
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 8.21 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz, H-8, H-10, H-15, H-19), 7.95 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz, H-7, H-11, H-16, H-18).

**<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)** δ: 160.5 (C-5, C-20), 151.4 (C-9, C-14), 135.8 (C-6, C-17), 126.9 (C-7, C-11, C-16, C-18), 123.4 (C-8, C-10, C-15, C-19).

P.F = 225 °C

FTIR-ATR: 3100, 1693, 1482, 1107 y 824 cm<sup>-1</sup>.

HRMS: Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>10</sub>Na<sup>+</sup> = 341.0997, encontrado = 341.0982 con un error de 0.4 ppm.



**Figura 24.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN al ligante  $\text{H}_2\text{LG4}$ .

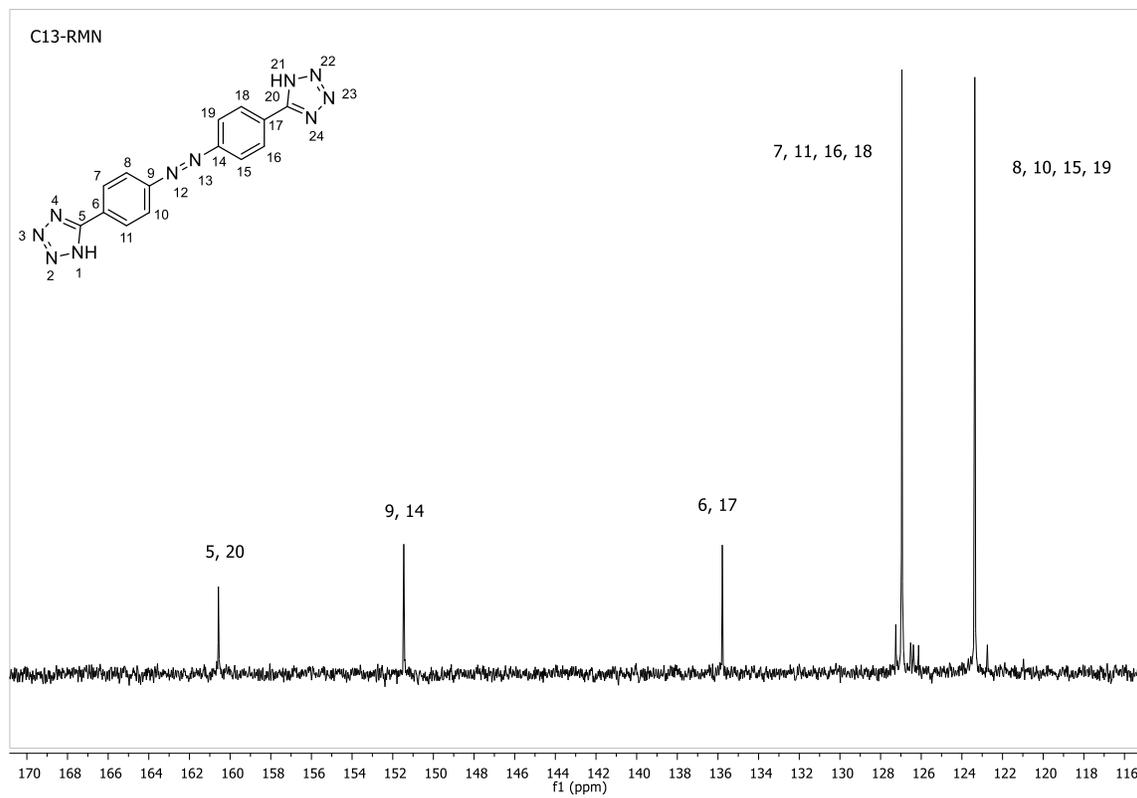


Figura 25. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN al ligante  $\text{H}_2\text{LG4}$

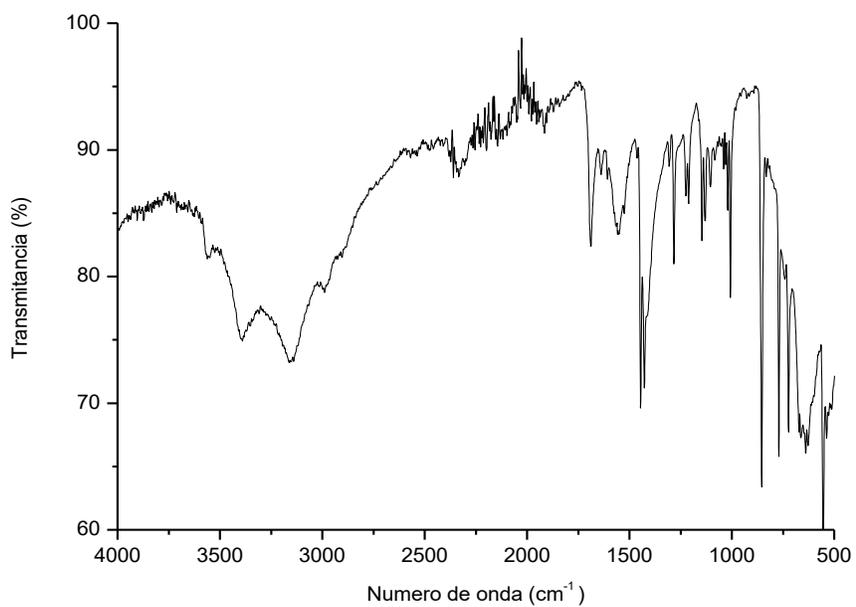


Figura 26. Espectro de FTIR-ATR para el ligante  $\text{H}_2\text{LG4}$ .

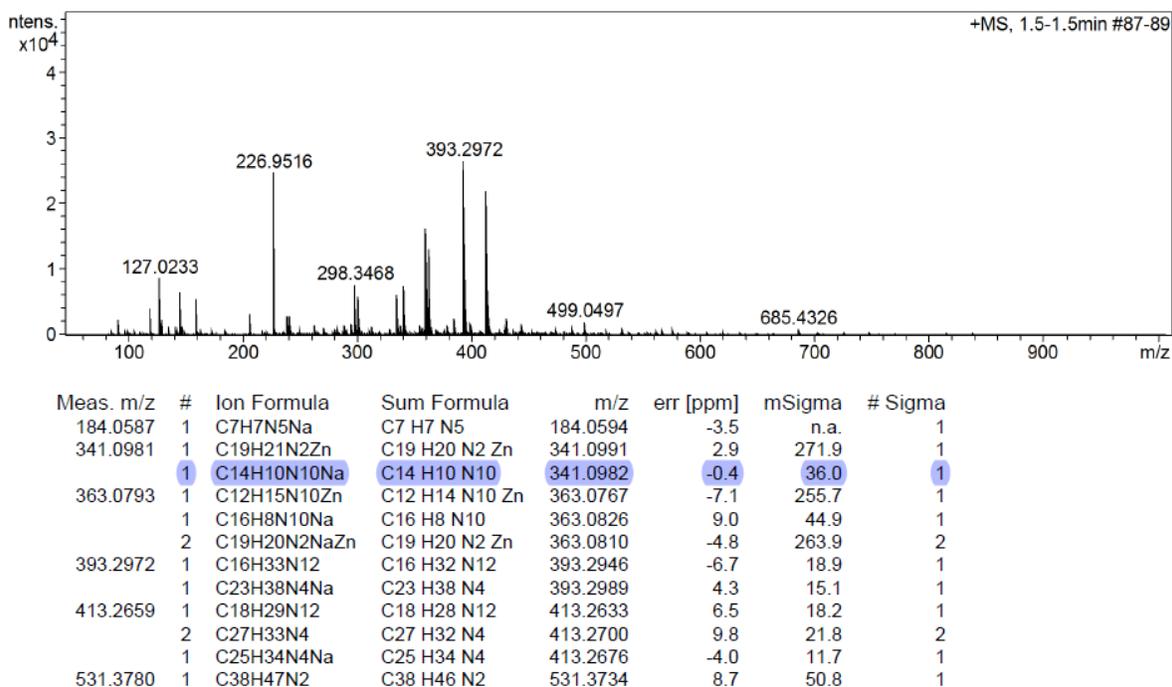
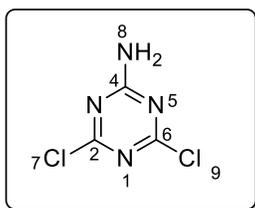


Figura 27. Espectro de HRMS (ESI-MS) correspondiente al ligante H<sub>2</sub>LG4.

iii) Precursor del ligante H<sub>2</sub>LG5 : 4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-amina.



En un vaso de precipitado de 50 mL, se disolvieron 2.5 g (13.5 mmol, 1.0 equiv.) de cloruro cianurico en 20 mL de acetona, posteriormente esta mezcla fue vertida en 20 mL de agua a 0° C, dando lugar a una suspensión muy fina. Una solución de hidróxido de amonio (30 mL, [1N], 30 mmol) fue añadida gota a gota a una velocidad tal que, la temperatura se mantuviera entre 0°-5° C. La mezcla de reacción fue agitada durante 45 minutos a 0° C y adicionalmente por 30 minutos a 25°C. El sólido resultante fue filtrado, lavado con agua (4x25 mL), y secado a vacío dando lugar a un sólido blanco cristalino cuyo peso fue de 1.59 g, con un rendimiento del 72%.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.54 (s, 3H, H-8).

<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 169.7 (C-4), 167.4 (C-2, C-6).

P.F = 223-225 °C

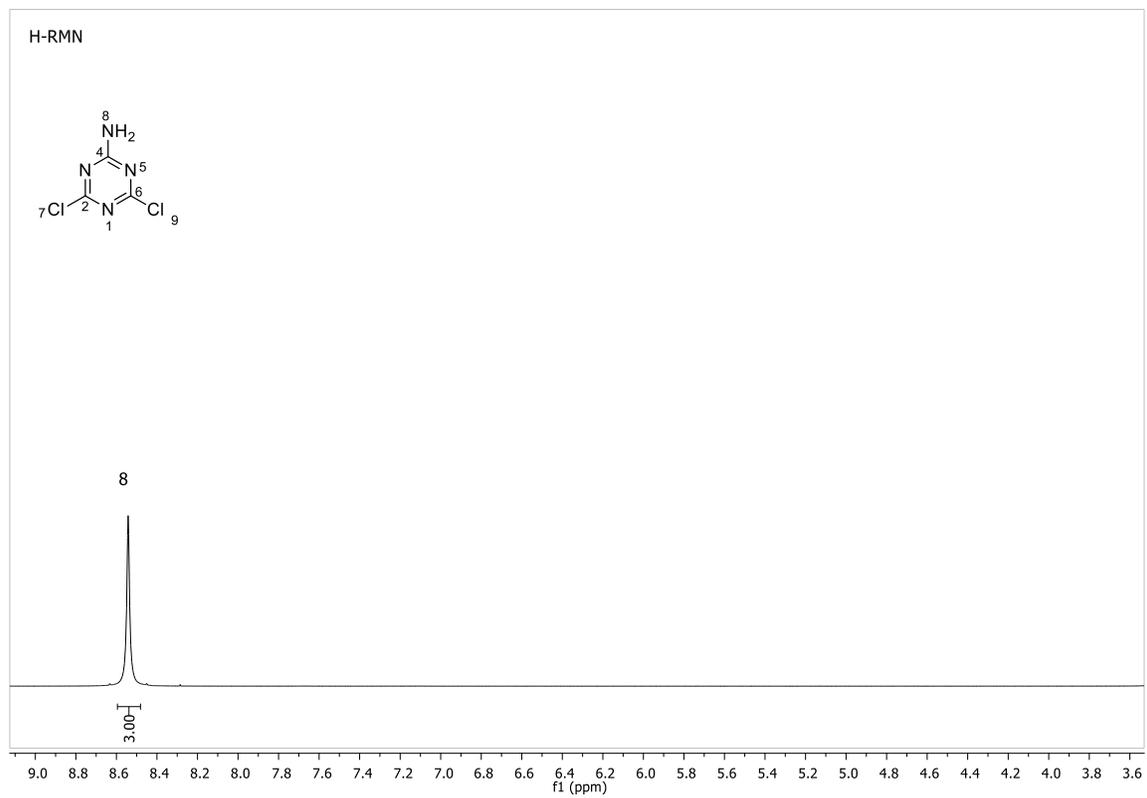


Figura 28. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del precursor triazina para el ligante  $\text{H}_2\text{LG5}$ .

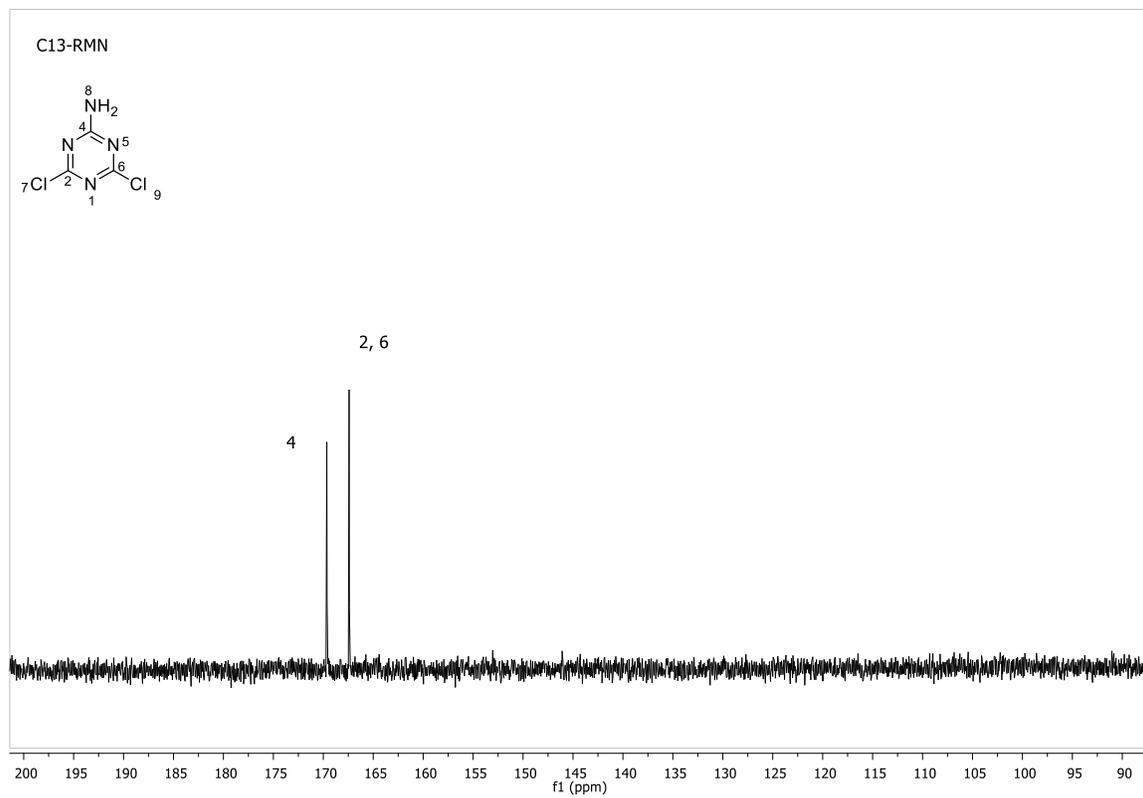
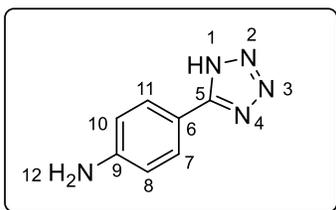


Figura 29. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del precursor triazina para el ligante  $\text{H}_2\text{LG5}$ .

iv) Precursor del ligante H<sub>2</sub>LG5: 4- (1*H*-tetrazol-5-il) anilina.



En un tubo de presión marca Pyrex® de 10 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.59 g ( 5 mmol, 1.0 equiv.) de 4-aminobenzonitrilo, 0.65 g (10 mmol, 2.0 equiv.) de azida de sodio, 1.147 g ( 5.1 mmol, 1.1 equiv.) de bromuro de zinc en 4 mL de agua y 1 mL de tert-butanol. La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente durante 20 minutos, hasta que el sólido blanco desapareciera, posteriormente se selló el tubo, y se colocó en un baño de aceite a 140°C durante 24 horas. Una vez terminada la reacción, se permitió que se enfriara la mezcla de reacción a temperatura ambiente, posteriormente se añadió 20 mL de una solución acuosa con 2.5 equivalentes de hidróxido de sodio, se agito vigorosamente durante 30 minutos, después se procedió a filtrar la suspensión de hidróxido de zinc, y al filtrado se le añadió una solución amortiguada de ácido acético/acetato de sodio con pH= 4.5, inmediatamente se agito vigorosamente provocando la precipitación del tetrazol en forma de un sólido cristalino café- El sólido, se filtró y se lavó con agua y acetato de etilo (3x10 mL), se secó a vacío , obteniendo 0.55 g de producto con un rendimiento del 69%.

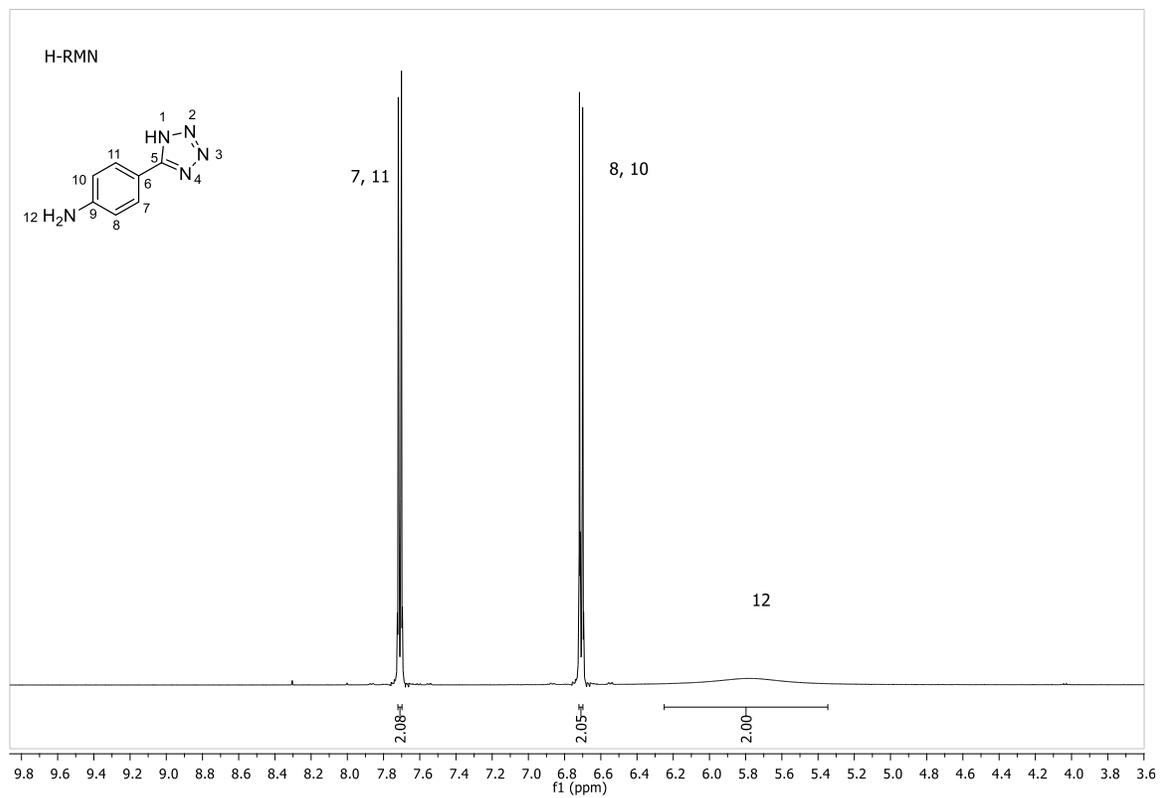
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** δ 7.71 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, H-7, H-11), 6.71 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, H-8, H-10), 5.78 (br s, 2H, H-12).

**<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)** δ: 155.5 (C-5), 152.1 (C-9), 128.6 (C-7, C-11), 114.2 (C-8, C-10), 110.8 (C-6).

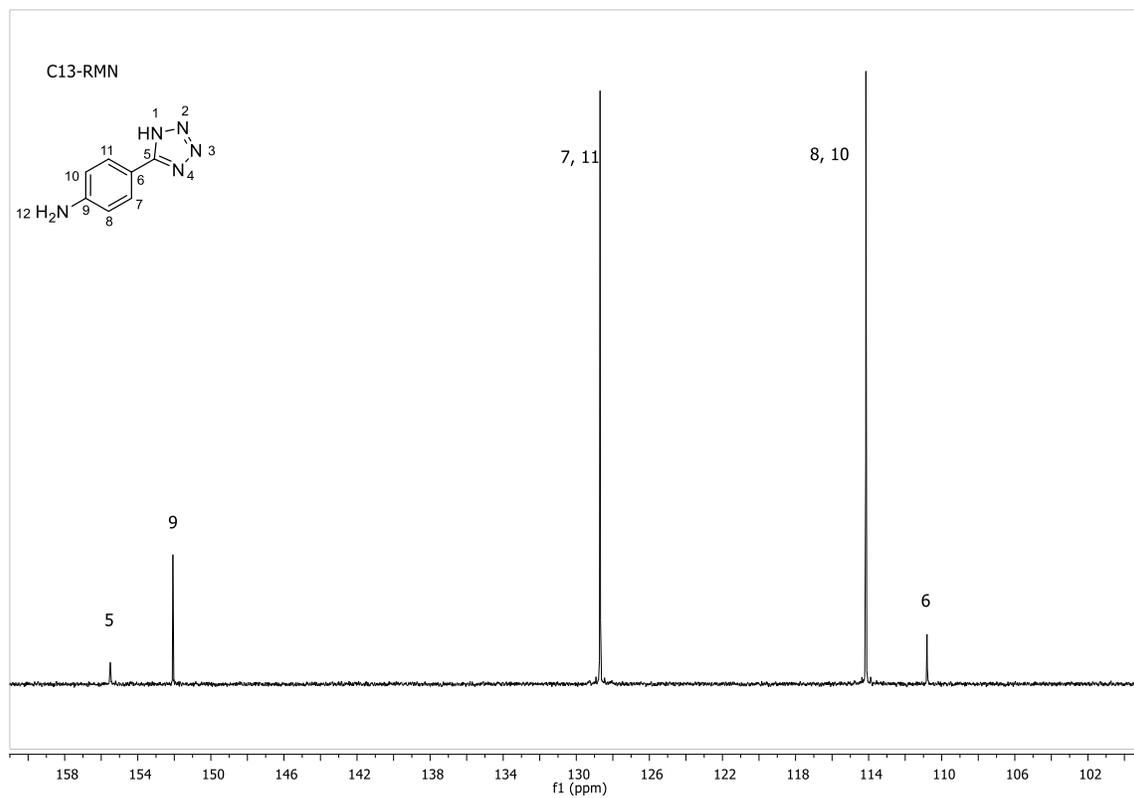
P.F > 250 °C

FTIR-ATR: 3422, 1634, 1528, 1118 y 815 cm<sup>-1</sup>.

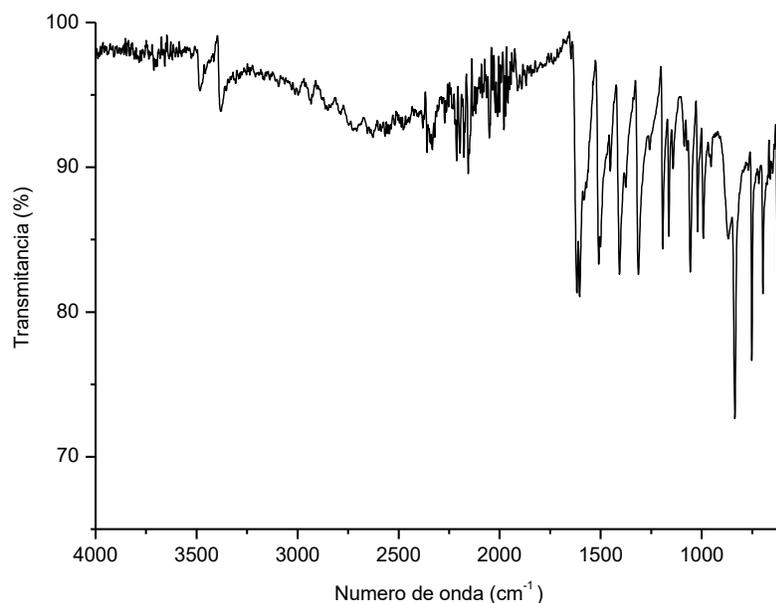
HRMS: Calculado para C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup> = 162.0778, encontrado = 162.0774 con un error de 0.9 ppm.



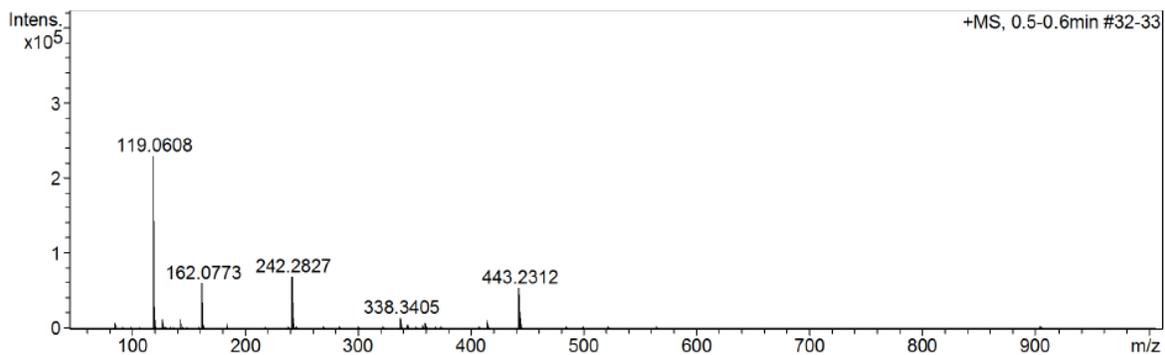
**Figura 30.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del precursor tetrazólico para el ligante  $\text{H}_2\text{LG5}$ .



**Figura 31.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del precursor tetrazólico para el ligante  $\text{H}_2\text{LG5}$ .



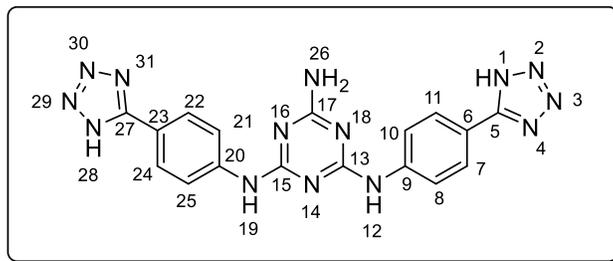
**Figura 32.** Espectro de FTIR-ATR para el precursor tetrazólico del ligante H<sub>2</sub>LG5.



Meas. m/z	#	Ion Formula	Sum Formula	m/z	err [ppm]	mSigma	# Sigma
119.0608	1	C7H7N2	C7 H6 N2	119.0604	-3.4	2.3	1
162.0773	1	C7H8N5	C7 H7 N5	162.0774	0.9	5.4	1
443.2312	1	C28H31N2O3	C28 H30 N2 O3	443.2329	-3.9	3.9	1
	2	C24H27N8O	C24 H26 N8 O	443.2302	2.2	10.2	2
	3	C23H31N4O5	C23 H30 N4 O5	443.2289	-5.2	21.1	3
	4	C23H32ClN6O	C23 H31 Cl N6 O	443.2321	2.0	143.6	4
	5	C22H36ClN2O5	C22 H35 Cl N2 O5	443.2307	-1.1	145.4	5
499.2595	1	C32H31N6	C32 H30 N6	499.2605	1.9	29.9	1
	2	C31H35N2O4	C31 H34 N2 O4	499.2591	-0.8	35.5	2
	3	C31H36ClN4	C31 H35 Cl N4	499.2623	-5.5	128.3	3
	4	C30H40ClO4	C30 H39 Cl O4	499.2610	2.9	129.1	4

**Figura 33.** Espectro de HRMS (ESI-MS) correspondiente al precursor tetrazólico del ligante H<sub>2</sub>LG5.

- v) Ligante nuevo H<sub>2</sub>LG5: N<sup>2</sup>, N<sup>4</sup>-bis (4- (1*H*-tetrazol-5-il) fenil) -1,3,5-triazina-2,4,6-triamina.



En un matraz de bola de 25 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.1 g (0.61 mmol, 1.0 equiv.) de 4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-amina, 0.20 g (1.24 mmol, 2.05 equiv.) de 4- (1*H*-tetrazol-5-il) anilina, en 10 mL de ácido acético. La mezcla de reacción se agito 3 horas a temperatura ambiente, posteriormente se colocó el sistema de reflujo y se elevó la temperatura a 115° C la cual se mantuvo durante 48 horas, una vez completada la reacción, se enfrió el sistema a temperatura ambiente, y se añadió 20 mL de agua caliente (70°C), y se recolecto el sólido blanco mediante filtración a vacío, el compuesto fue lavado con agua caliente, metanol, acetato de etilo y acetona (2x10 mL por cada disolvente), finalmente el sólido fue secado a vacío, obteniendo 0.17 g de un compuesto sólido blanco amorfo con un rendimiento del 69%.

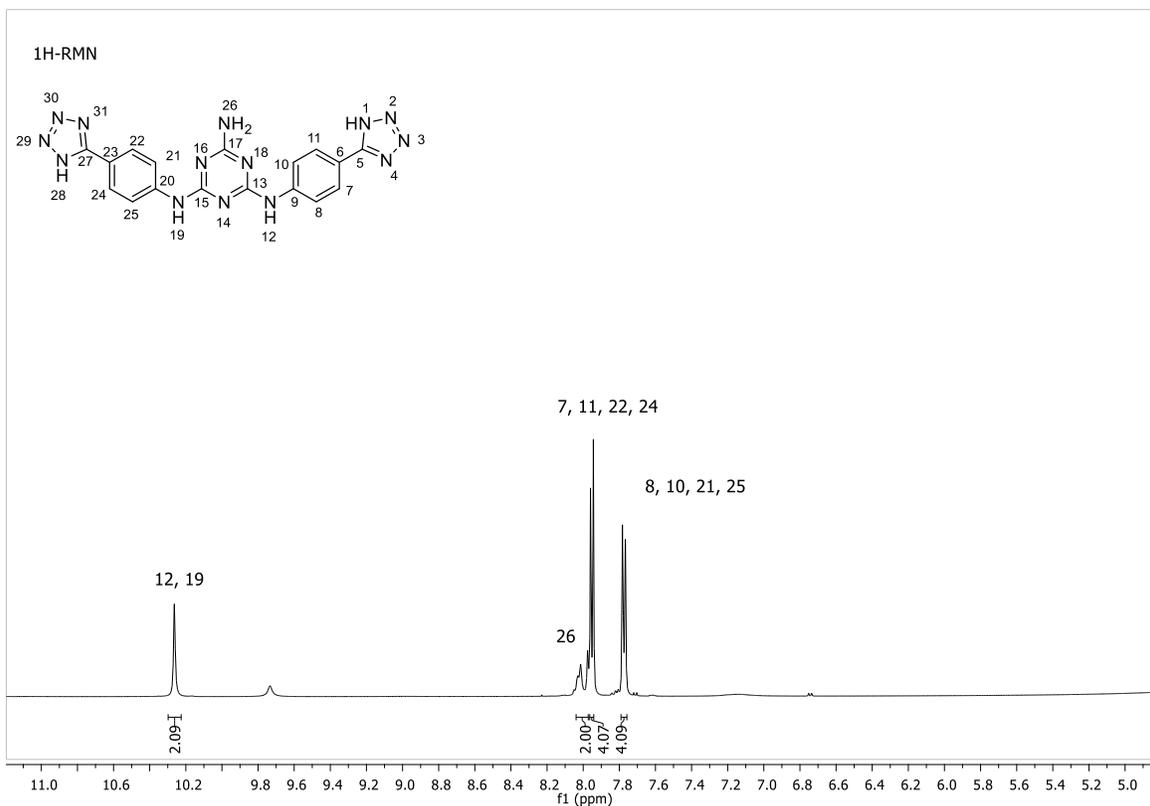
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 10.26 (s, 2H, H-12, H-19), 8.02 (br, 2H, H-26), 7.95 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, H-7, H-11, H-22, H-24), 7.77 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, H-8, H-10, H-21, H-25).

**<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):** 169.4 (C-26), 163.5 (C-13, C-15), 155.4 (C-5, C-27), 142.3 (C-9, C-20), 128.2 (C-7, C-11, C-22, C-24), 120.8 (C-6, C-23), 119.6 (C-8, C-10, C-21, C-25).

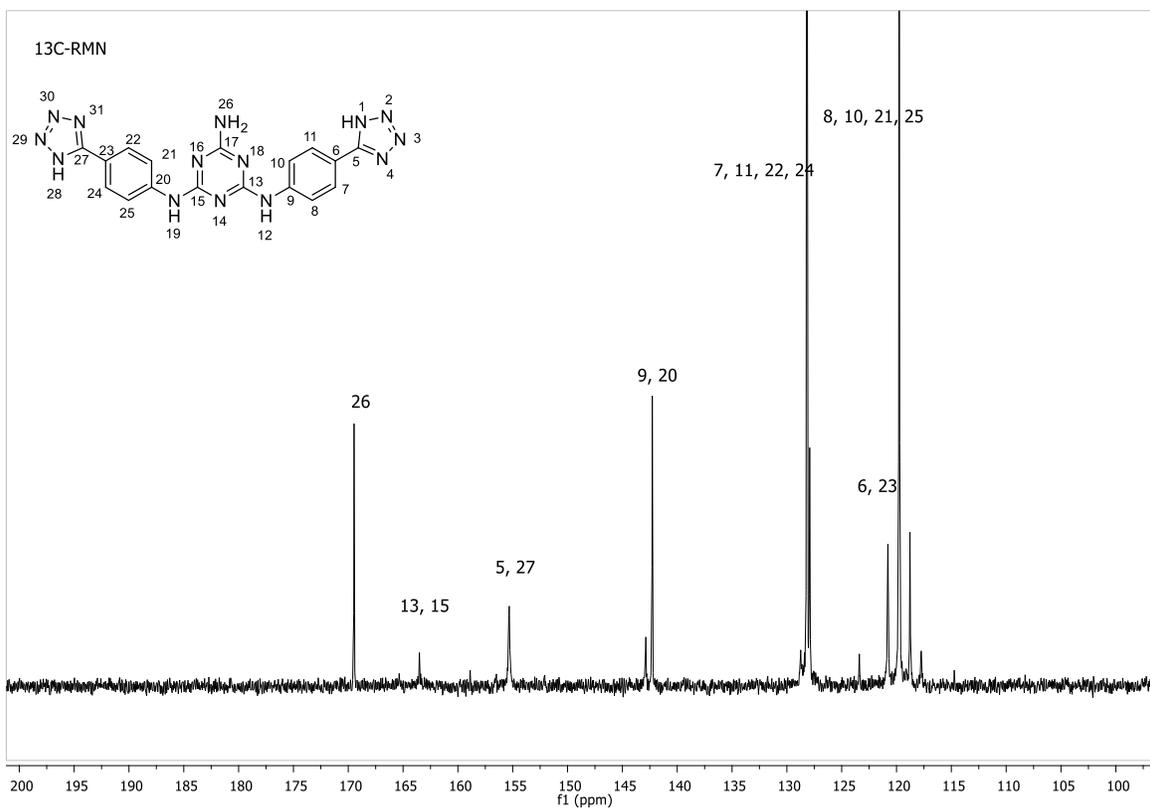
P.F > 250 °C

FTIR-ATR: 1603, 1504, 1477, 1001 y 794 cm<sup>-1</sup>.

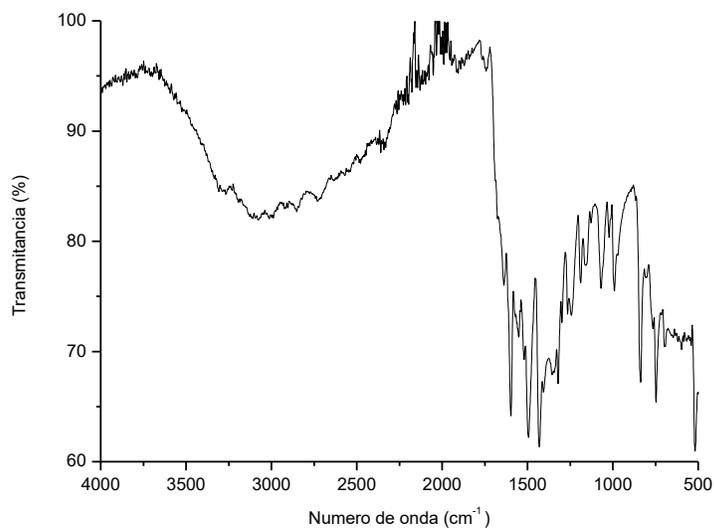
HRMS: Calculado para C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>14</sub><sup>+</sup> = 414.1585, encontrado = 415.1586 con un error de 2.9 ppm.



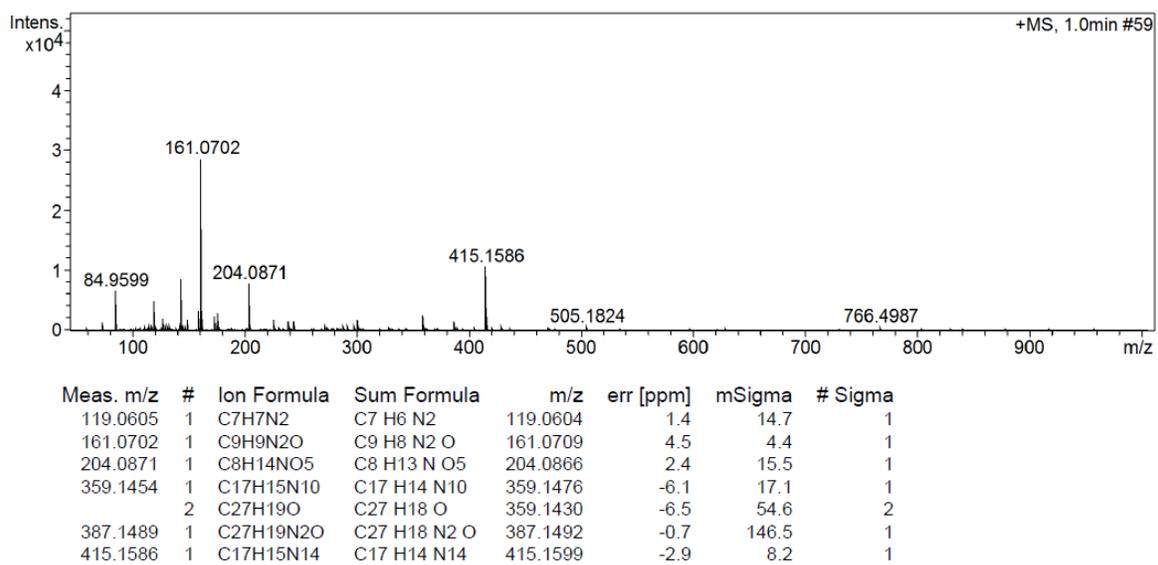
**Figura 34.** Espectro de  $^1H$ -RMN del ligante  $H_2LG5$ .



**Figura 35.** Espectro de  $^{13}C$ -RMN del ligante  $H_2LG5$ .

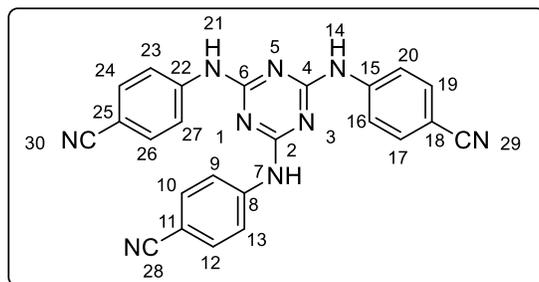


**Figura 36.** Espectro de FTIR-ATR para el ligante H<sub>2</sub>LG5.



**Figura 37.** Espectro de HRMS (ESI-MS) correspondiente al ligante H<sub>2</sub>LG5.

- vi) Precursor del ligante H<sub>2</sub>LG6: 4,4',4''- ((1,3,5-triazina-2,4,6-triil) tris (azanediil)) tribenzonitrilo.



En un matraz de bola de 50 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.55 g (3.0 mmol, 1.0 equiv.) de cloruro cianurico, 1.13 g (9.6 mmol, 3.2 equiv.) de 4-aminobenzonitrilo, en 25 mL de ácido acético. La mezcla de reacción se agito 3 horas a temperatura ambiente, posteriormente se colocó el sistema de reflujo y se elevó la temperatura a 110° C la cual se mantuvo durante 72 horas, una vez completada la reacción, se enfrió el sistema a temperatura ambiente, y se añadió 25 mL de agua caliente, y se recolecto el sólido blanco mediante filtración a vacío, el compuesto fue lavado con agua caliente (70°C), metanol, acetato de etilo y acetona (2x10 mL por cada disolvente), finalmente el sólido fue secado a vacío, obteniendo 1.04 g de un compuesto sólido amarillo claro amorfo con un rendimiento del 81%.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ 9.90 (s, 3H, H-7, H-14, H-21), 8.03 (d, 6H, *J* = 8.5 Hz, H-10, H-12, H-17, H-19, H-24, H-26), 7.75 (d, 6H, *J* = 8.5 Hz, H-9, H-13, H-16, H-20, H-23, H-25).

**<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)** δ: 165.4 (C-2, C-4, C-6), 144.5 (C-8, C-15, C-22), 133.3 (C-10, C-12, C-17, C-19, C-24, C-26), 120.7 (C-9, C-13, C-15, C-16, C-23, C-27), 119.9 (C-28, C-29, C-30), 104.2 (C-11, C-18, C-25).

P.F > 250 °C

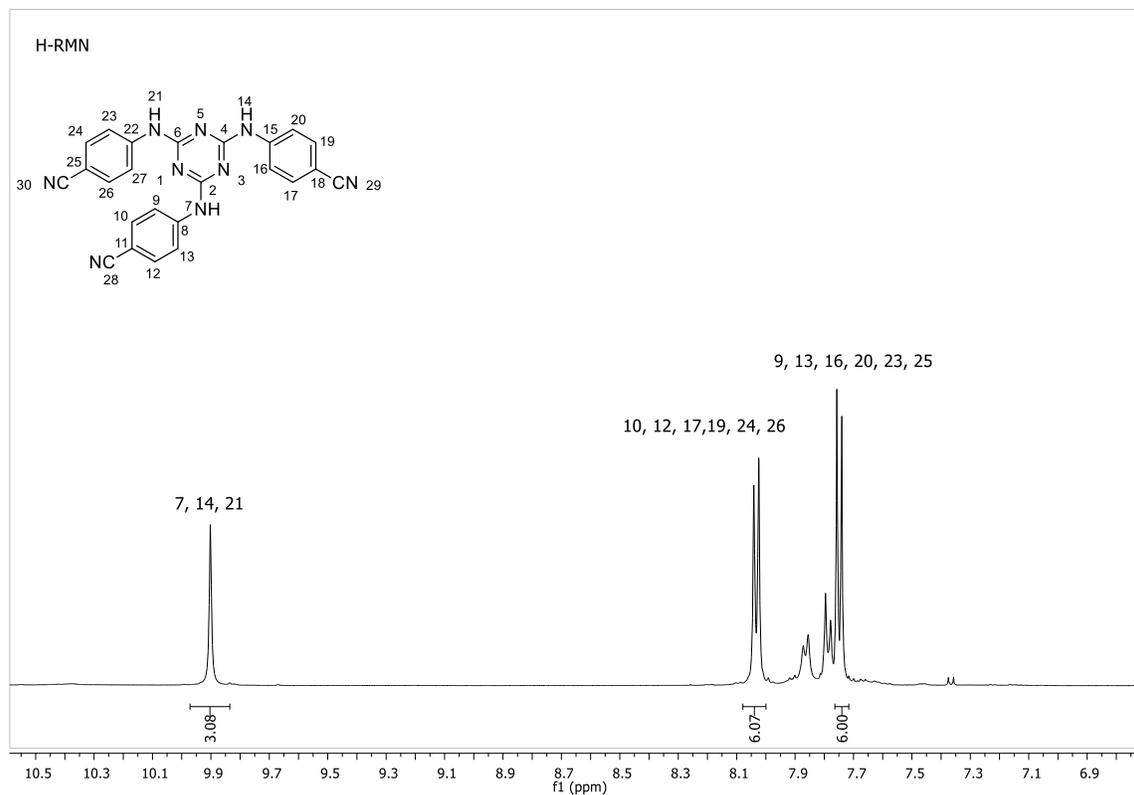


Figura 38. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del precursor para el ligante  $\text{H}_2\text{LG6}$ .

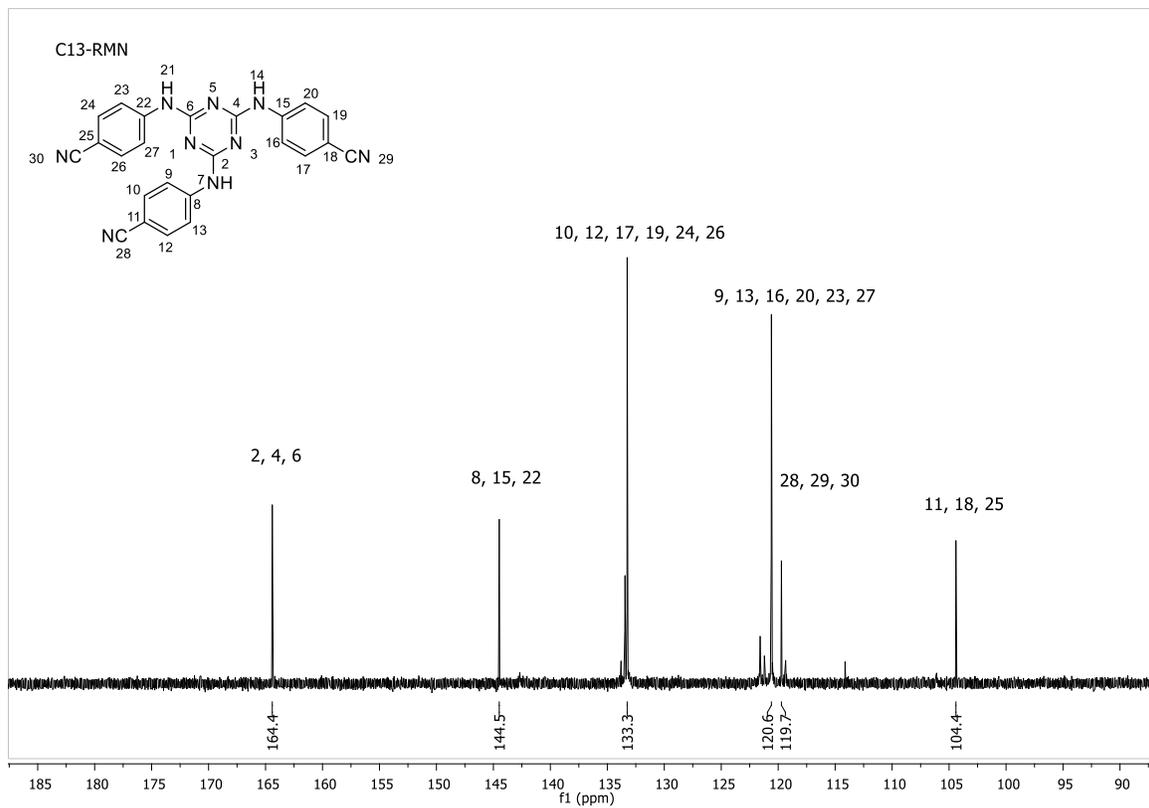
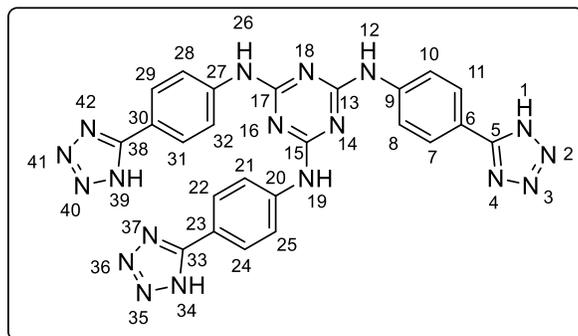


Figura 39. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del precursor para el ligante  $\text{H}_2\text{LG6}$ .

- vii) Ligante nuevo H<sub>2</sub>LG6: *N*<sup>2</sup>, *N*<sup>4</sup>, *N*<sup>6</sup>-tris (4- (1*H*-tetrazol-5-il) fenil) -1,3,5-triazina-2,4,6-triamina.



En un tubo de presión marca Pyrex® de 20 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 0.128 g (0.3 mmol, 1.0 equiv.) del precursor tribenzonitrilo , 0.2 g (3.0 mmol, 10 equiv.) de azida de sodio, 0.41 g ( 3.0 mmol, 10 equiv.) del clorhidrato de trietilamina en 10 mL de tolueno y 2 mL de etanol. La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente durante 15 minutos, después se selló el tubo, y se colocó en un baño de aceite a 120°C durante 96 horas. Una vez terminada la reacción, se permitió que se enfriara la mezcla de reacción a temperatura ambiente, posteriormente se añadió 25 mL de una solución acuosa [1M] de hidróxido de sodio, se agito durante 30 minutos, y la suspensión fue filtrada, a la solución acuosa se le añadió 25 mL de HCl [1M] hasta que no se formó más precipitado. El precipitado fue recolectado por filtración a vacío, secado a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente disuelto en una solución de NaOH [1M]. La solución se tornó después de agitación, ligeramente amarilla, la cual fue enseguida titulada con HCl [1M] hasta tener pH =4.0. El sólido resultante fue lavado con agua caliente, metanol, y acetato de etilo (2x15 mL), secado a vacío obteniendo 0.121 g de un sólido café claro amorfo con un rendimiento del 73 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 10.66 (s, 2H, H-12, H-26), 10.25 (s, 1H, aromaticos).

<sup>13</sup>C-RMN (125MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 169.3 (C-13, C-15, C-17), 164.5 (C-5, C-33, C-38), 142.3 (C-9, C-20, C-27), 128.3 (C-7, C-11, C-22, C-24, C-29, C-31), 127.9 (C-6, C-23, C-30), 119.6 (C-9, C-10, C-21, C-25, C-28, C-32).

P.F > 250°C

FTIR-ATR: 2980, 1639, 1527, 1486 y 1251 cm<sup>-1</sup>.

HRMS: no fue posible obtenerlo, debido a que el producto no fue soluble en ningún disolvente utilizado por el método de ESI-MS.

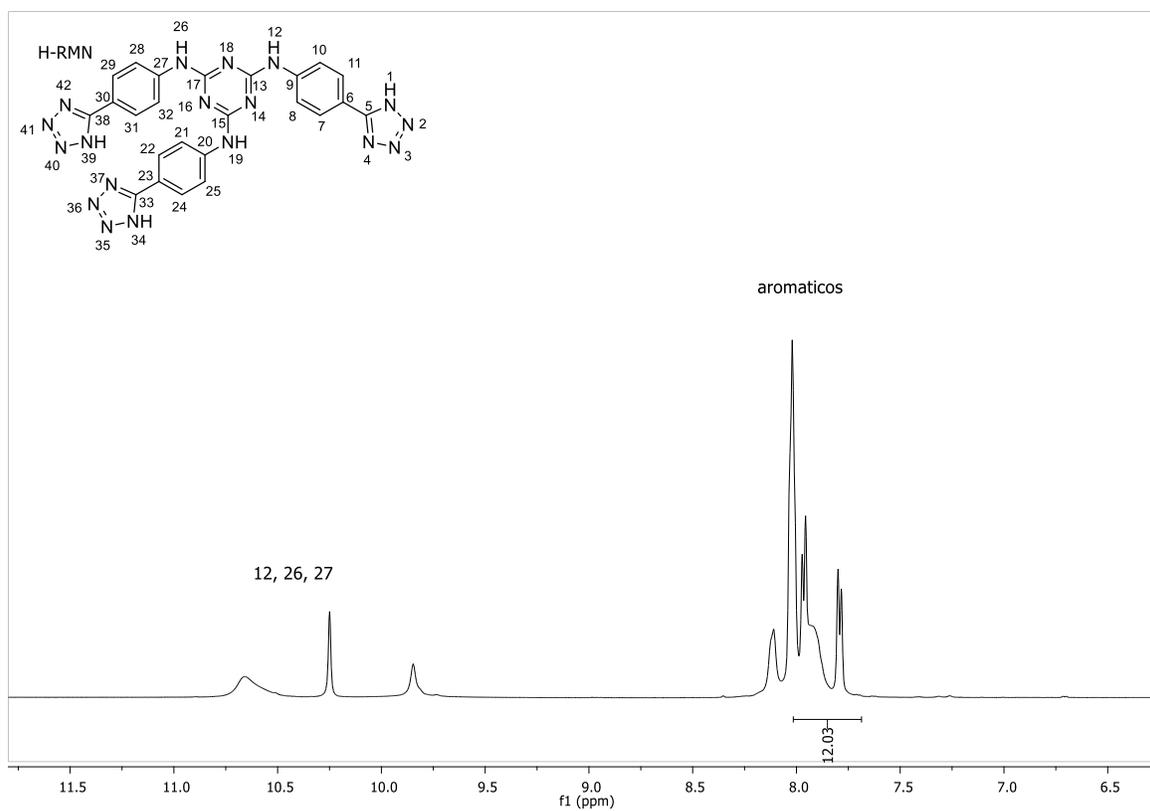


Figura 40. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del ligante H<sub>2</sub>LG6.

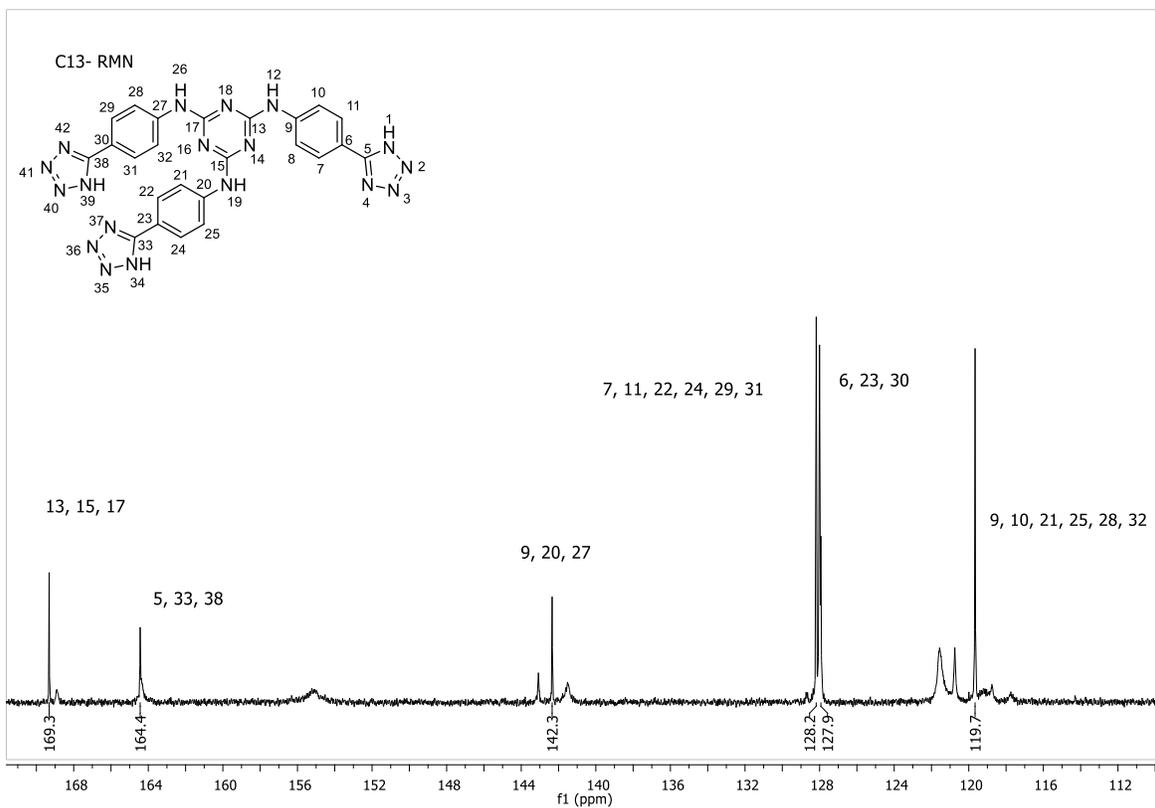


Figura 41. Espectro de <sup>13</sup>C-RMN del ligante H<sub>2</sub>LG6.

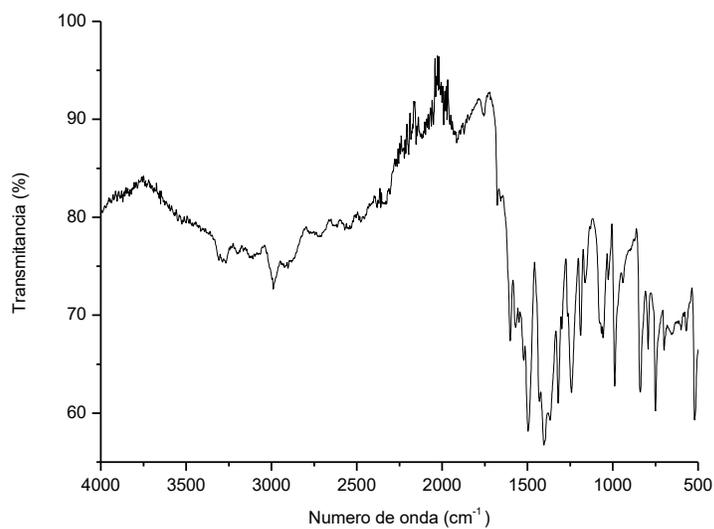


Figura 42. Espectro de FTIR-ATR del ligante H<sub>2</sub>LG6.

## 10. Bibliografía

1. Ma, S.; Zhou, H.-C. *Chem. Commun.* **2010**, 46.
2. Soppimath, K. S.; Aminabhavi, T. M.; Kulkarni, A. R.; Rudzinski, W. E. *J. Controlled Release* **2001**, 70, 1.
3. Shimomura, S.; Bureekaew, S. & Kitagawa, S. in *Molecular Networks* (ed. Hosseini, M. W.) 51 (Springer, **2009**).
4. Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F. & Llabrés i Xamena, F. X. Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis *ACS Catal* **2014**, 4, 361.
5. Li, B. et al. Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Adv.Mater* **2016**, 28, 8819.
6. Sánchez-Serratos, M.; Bayliss, P. A.; Peralta, R. A.; González-Zamora, E.; Lima, E.; Ibarra, I. A. *New. J. Chem.* **2016**, 40, 68.
7. Wu, Y.; Breeze, M.-I.; Clarkson, G.J.; Millange, F.; O'Hare, D.; Walton, R.I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4992.
8. Wang, X.; Huang, J.; Liu, L.; Liu, G.; Lin, H.; Zhang, J.; Chen, N.; Qu, Y. *Rsc Adv.* **2013**, 3, 13944.
9. Kim, Y.; Haldar, R.; Kim, H.; Koo, J.; Kim, K. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 4187.
10. Chen, T.; Popov, I.; Kaveevivitchai, W. *Chemistry of materials.* **2014**, 26(15), 4322.
11. Biradha, K.; Hongo, Yoshito, H.; Fujita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3843.
12. Kepert, C. J.; Rosseinsky, M. J. *Chem. Commun.* **1999**, 375.
13. Janiak, C. *Dalton Trans.*, **2003**, 14, 2781.
14. James S. L. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
15. Sumida, K.; Arnold, J. *Journal of Chemical Education.* **2011**, 88, 92.
16. Nandi, S.; Luna, P.D.T.; Rother, J.; Liu, M.; Buchanan, W.; Hawari, A.I.; Woo, T.K.; Vaidhyanathan, R. *Sci. Adv.* **2015**, 1, 1-9.
17. Ramaswamy, P.; Wong, N.E.; Shimizu, G.K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5913.
18. Zeng, M.H.; Yin, Z.; Tan, Y.X.; Zhang, W.X.; He, Y.P.; Kurmoo, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4680.
19. Yin, W.; Shen, Y.; Zou, F.; Hu, X.; Chi, B.; Huang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, 7, 4947.
20. Zhang, T.; Manna, K.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3241.
21. Meng, Q.G.; Xin, X.L.; Zhang, L.L.; Dai, F.N.; Wang, R.M.; Sun, D.F. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 24016.
22. James S. L. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
23. Butler, R. N. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R. Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1996**, 4, 621 and 905.
24. (a) Lin, P.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Henderson, R. A. *Dalton Trans.* **2005**, 2388. (b) Gupta, A. K.; Rim, C. Y.; Oh, C. H. *Synlett.* **2004**, 12, 2227. (c) White, E. H.; Scherrer, H. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 21,758
25. Xue, H.; Gau, Y.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 191.
26. (a) Herr, R. *J.Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 3379, (b) Huisgen, R, J. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2291.
27. Pua, H.; Wu, J.; Wan, D.; Zh Chang, J. *J. Membr. Sci.* **2008**, 322, 392.
28. Trifonov, R. E. Ostrovskii, V. A. Russ. *J. Org. Chem.* **2006**, 42, 1585.
29. Butler, R. N. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R. Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1996**, 4, 621 and 905
30. Albert, A. *J. Chem. Soc.* **1966**, 427.
31. Moderhack, D. *J. Prakt. Chem.* **1988**, 340,687.
32. (a) Herbs, R, M.; Wilson, K, R. . *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1142. (b) Kaczmarek, J.; Smagowski, H.; Grzonak, Z. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1979**, 2, 1670.(c) Albert, A. *J. Chem. Soc.* **1966**, 427.
33. Pua, H.; Wu, J.; Wan, D.; Zh Chang, J. *J. Membr. Sci.* **2008**, 322, 392.
34. Yang, B.; Zou, J, H. *Transition Met. Chem.* **2016**, 41, 125.
35. Butler, R. N. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R. Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1996**, 4, 621 and 905.
36. Butler, R. N. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R. Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1996**, 4, 621, 905
37. Balepin, A, A.; Lebedev, V, P.; Miroshnichenko, E, A.; Koldobskii, G, I.; Ostrovskii, V, A.; Larionov, B, P.; Gidaspov, B, P.; Yu Lebedev, A. in *Svoistva Veshchestv i Stroenie Molekul (The Properties of Substances and Molecular Structure)* (Kalinin: Izd. Kalinin. Gos. Univ., **1977**).

38. Kozyro, A. A.; Simirskii, V. V.; Krasulin, A. P.; Sevruck, V. M.; Ya Kabo, G.; Frenkel', M. L.; Gaponik, P. N.; Grigor'ev, Yu. V. *Zh. Fiz. Khim.* **1990**, *64*, 656.
39. Barboody, E. E.; Carpenter, J. A. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 3.
40. (a) Balepin, A. A.; Lebedev, V. P.; Miroshnichenko, E. A.; Koldobskii, G. I.; Ostrovskii, V. A.; Larionov, B. P.; Gidaspov, B. P.; Yu Lebedev, A. in *Svoistva Veshchestv i Stroenie Molekul (The Properties of Substances and Molecular Structure)* (Kalinin: Izd. Kalinin. Gos. Univ., 1977). (b) Barboody, E. E.; Carpenter, J. A. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 3
41. Marshalkin, M. F.; Yakhontov L. N. *Usp. Khim.* **1986**, *55*, 1785.
42. Butler, R. N. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R. Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1996**, *4*, 621, 905.
43. Wang, X. S.; Tang, Y. Z.; Huang, X. F.; Qu, Z. R.; Che, C. M.; Chang, P. W. H.; Xiong, R. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5278.
44. Aromí, G.; Barrios, L.A.; Roubeau, O.; Gamez, P. *Coordination Chemistry Reviews* **255** **2011**, 485.
45. Tabacaru, A.; Pettinari, C.; Galli, S. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *372*, 1.
46. Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
47. Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127.
48. (a) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127, (b) Liao, P. Q.; He, C. T.; Zhou, D. D.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. Porous metal azolate frameworks, in: S. Kaskel (Ed.), *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2016**. (c) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127. (d) Eddaoudi, M.; Sava, D. F.; Eubank, J. F.; Adil, K.; Guillerme, V. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 228. (e) Zhang, J. P.; Zhang, Y. P.; Lin, J. B.; Chen, X. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001. (f) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D. W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 787.
49. Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034.
50. (a) Venna, S. R.; Carreon, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 76. (b) Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; Keeffe, M. O.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58-67.
51. Shen, L.; Zhang, Y. J.; Sheng, G. D. *Acta Crystallogr.* **2006**, *62*, M3098.
52. Luo, T. T.; Tsai, H. L.; Yang, S. L.; Liu, Y. H.; Yadav, R. D.; Su, C. C.; Ueng, C. H.; Lin, L. J.; Lu, K. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6063.
53. Tabacaru, A.; Pettinari, C.; Galli, S. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *372*, 1.
54. Pierce-butler, M. A. *Acta Crystallogr.* **1982**, *38*, 2681.
55. (a) Jiang, C.; Yu, Z.; Jiao, C.; Wang, S.; Li, J.; Wang, Z.; Cui, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4669. (b) Li, Y. W.; Ma, H. Y.; Wang, S. N.; Xu, J.; Li, D. C.; Dou, J. M.; Bu, X. H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88809.
56. (a) Maspero, A.; Galli, S.; Colombo, V.; Peli, G.; Masciocchi, N.; Stagni, S.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Inorg. Chim.* **2009**, *362*, 4340. (b) Gao, E. Q.; Liu, N.; Cheng, A. L.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2007**, 2470.
57. Lavigna, E.; Xhaferaj, N.; Tabacaru, A.; Lamperti, M.; Nardo, L.; Mella, M.; Pettinari, C.; Galli, S. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6390.
58. (a) Lavigna, E.; Xhaferaj, N.; Tabacaru, A.; Lamperti, M.; Nardo, L.; Mella, M.; Pettinari, C.; Galli, S. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6390. (b) Dinca, M.; Yu, A. F.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904. (c) Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876. (d) Li, J. R.; Tao, Y.; Yu, Q.; Bu, X. H.; Sakamoto, H.; Kitagawa, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2771. (e) Dong, B. X.; Zhang, S. Y.; Liu, W. L.; Wu, Y. C.; Ge, J.; Song, L.; Teng, Y. L. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5691.
59. Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, D. A.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876.
60. Wang, X. S.; Tang, Y. Z.; Huang, X. F.; Qu, Z. R.; Che, C. M.; Chang, P. W. H.; Xiong, R. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5278.
61. Dinca, M.; Dailly, A.; Long, J. R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10280.
62. Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
63. Dinca, M.; Dailly, A.; Long, J. R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10280.

64. Dinca, M.; Dailly, A.; Log, J, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10280.
65. The poor quality of the X-ray diffraction data and extreme disorder of the solvent molecules did not allow determination of whether the bound solvent molecules in 1 are DMF or water.
66. Dinca, M.; Dailly, A.; Log, J, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10280 – 10285.
67. Dinca, M.; Dailly, A.; Log, J, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *47*, 11.
68. Dinca, M.; Dailly, A.; Log, J, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *47*, 11-.
69. Dinca, M.; Yu, A, F.; Long, J, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8913.
70. Roh, J.; Vávrová, K.; Hrabálek, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6101.
71. Momose, Y.; Maekawa, T.; Odaka, H.; Ikeda, H.; Sohda, T. *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 100.
72. Hantzsch, A.; Vagt, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *314*, 339.
73. Behringer, H.; Kohl, K. *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2648.
74. Mihina, J, S.; Herbst, R, M. *J. Org. Chem.* **1950**, *15*, 1082.
75. Finnegan, W, G.; Henry, R, A.; Lofquist, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3908.
76. Lalitha, P.; Arunachalam, A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2813.
77. Butler, R. N. in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R. Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds., Pergamon Press: Oxford, **1996**, *4*, 621.
78. Bernstein, P, R.; Vacek, E, P. *Synthesis*, **1987**, 1133.
79. Koguro, K.; Oga, T.; Mitsui, S.; Orita, R. *Synthesis* **1998**, 910.
80. (a) Alterman, M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7984. (b) Roh, J.; Artamonova, T, V.; Vavrova, K.; Koldobskii, G,I.; Hrabalek, A. *Synthesis* **2009**, 2175.
81. Gutmann, B.; Roduit, J, P.; Roberge, D.; Kappe, C, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7101.
82. Wiberg, E.; Michaud, H. *Z. Naturforsch. B.* **1954**, *9*, 496.
83. Matthews, D, P.; Green, J, E.; Shuker, A, J. *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 19.
84. Finnegan, W, G.; Henry, R, A.; Lofquist, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3908.
85. Huff, B, E.; Staszak, M, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8011.
86. Demko, Z, P.; Sharpless, K, B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945.
87. Akhlaghinia, B.; Rezazadeh, S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 2197.
88. Venkateshwarlu, G.; Premalatha, A.; Rajanna, K, C.; Saiprakash, P, K. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 4479.
89. Das, B.; Reddy, C, R.; Kumar, D, N.; Krishnaiah, M.; Narender, R. *Synlett.* **2010**, *3*, 391.
90. Kumar, A.; Kumar, S.; Khajuria, Y.; Awasthi, S, K. *RCS Advances.* **2016**, *6*, 75227.
91. Ettenhuber, E.; Ruhlmann, K. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 743.
92. (a) Roh, J.; Vávrová, K.; Hrabálek, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6101-6118. (b) Cantillo, D.; Gutmann, B.; Kappe, C, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4465.



Síntesis de ligantes  
poli-tetrazólicos isómeros  
de compuestos  
poli-carboxilados  
precursores de nuevas MOFs.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 26 del mes de noviembre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ  
DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO  
DR. ALEJANDRO ISLAS JACOME



*Edrey*

ROBERTO EDREY BLANCO CARAPIA  
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)  
DE: ROBERTO EDREY BLANCO CARAPIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ



LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE



DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

VOCAL



DR. ILICH ARGEL IBARRA ALVARADO

SECRETARIO



DR. ALEJANDRO ISLAS JACOME



Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

SÍNTESIS DE LIGANTES POLI-TETRAZÓLICOS ISÓSTEROS DE  
COMPUESTOS POLI-CARBOXILADOS PRECURSORES DE NUEVAS MOFs

Tesis que presenta:

Q. Roberto Edrey Blanco Carapia

Para obtener el grado:

Maestría en Ciencias (Química)

Asesor:

Dr. Eduardo González Zamora

Disertación pública

Fecha y hora: 26 de Noviembre del 2018, 11:00 hrs.

Lugar: Salón EP-001 del edificio de posgrado, UAM-Iztapalapa.

Jurado:

Presidente: Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Secretario: Dr. Alejandro Islas Jácome

Vocal: Dr. Illich Argel Ibarra Alvarado

AGRADECIMIENTOS