



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

PREPARACIÓN DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES BIDIMENSIONALES EN LA  
NANOESCALA (COFs 2D) Y EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

JANEL EUGENIA VILLALOBOS CIFUENTES

PROFESORA GUÍA:  
ISADORA BERLANGA MORA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
ANDREAS ROSENKRANZ  
VENKATA AEPURU

SANTIAGO DE CHILE  
2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA  
POR: JAEL VILLALOBOS CIFUENTES  
FECHA: 2023  
PROF. GUÍA: ISADORA BERLANGA MORA

## **PREPARACIÓN DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES BIDIMENSIONALES EN LA NANOESCALA (COFs 2D) Y EL ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS**

Durante la última década el interés en los nanomateriales porosos ha crecido enormemente debido a su excelente rendimiento y aplicabilidad. Este informe de investigación se centra en la preparación y caracterización de redes orgánicas covalentes bidimensionales en la nanoescala (COFs 2D) y en el estudio de sus propiedades mecánicas. Los COFs, son materiales cristalinos orgánicos con propiedades interesantes como porosidad de alto orden, versatilidad estructural, fácil modificación de la superficie y altas estabilidades térmicas y químicas que le permiten diversas aplicaciones en diferentes campos que van desde sensores, pasando por catálisis hasta condensadores. En esta investigación se sintetiza el COF TpBpy, nanomaterial de base Schiff. Se mencionan diferentes métodos de exfoliación utilizados para fabricar nanoláminas de COF, pero para fines de la investigación se emplean una combinación entre exfoliación mecánica mediante mortero con posterior exfoliación por sonicación utilizando diferentes solventes polares como metanol, alcohol isopropílico, diclorometano, etc.

Los resultados obtenidos, muestran nanoláminas del orden de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Además, en algunas metodologías se observa la formación de nanofibras con alturas del orden de  $\sim 70$  a  $\sim 500 \text{ nm}$ . En cuanto a las propiedades mecánicas, se realizaron mediciones del módulo de Young para las nanoláminas y nanofibras de COF obteniéndose valores desde los 150 kPa a los 3,5 GPa. Por lo tanto, se concluye que las nanoláminas menos rígidas son las sintetizadas utilizando rojo congo y ácido, así mismo para las nanofibras. Además, las metodologías que formaron mejores nanoláminas fueron con metanol, molienda y sonicación. Finalmente, se puede concluir que el COF TpBpy sintetizado es de menor rigidez en comparación con el general de otros COF estudiados, pero se propone mayor investigación experimental que permita tener control de las diferentes variables de los procesos.

*A mi madre, Ingrid, el pilar de mi vida.*

*¡lo logramos viejita!*

## Agradecimientos

Finalizando este largo camino, solo me queda agradecer a cada persona que ha estado conmigo. Primeramente, a mi profe guía, Isadora, una de las mejores del departamento, muy buena compañera y orientadora, gracias por estar presente en todo, por compartir sus conocimientos conmigo y su comprensión, una excelente profesora y persona. Un lindo agradecimiento a mis minions del laboratorio, María José, Bárbara y Vicho, las últimas amistades que consolidé en la universidad y que con su buena onda amenizaron por completo mi tiempo trabajando en la tesis.

A mi Dictadura: Cris, Pao, Marcelo, Fer, Iván, Pancha, Jes, Prisci y Joaco. Han sido mi alegría los últimos años, la razón por la que dudo si viajar a mí casa, quienes siempre me preguntan cómo estoy de una forma tan sincera que me han hecho encariñarme con ustedes tan rápido y tan lindo, los llevo en mi corazón y mis pensamientos siempre. A la Meli, que ahora está a miles de kilómetros de mí, pero que fue el mayor apoyo durante los primeros años de universidad, la amistad más noble que he tenido. A mis amigas más íntimas y cercanas: mi Joss, gracias por tu calma, tu paciencia y tu amabilidad, eres una amistad muy valiosa, la más pura que he tenido, que siempre supo estar y sentir cuando te necesitaba y que me tranquilizaba cuando estaba nerviosa. Mi Jo, no tengo palabras que dimensionen lo feliz que me hace tenerte de amiga, tu amistad sincera me ha fortalecido cada vez que he tambaleado, tu risa me llena el alma y me dieron las energías que necesité cuando mi mente y mi corazón fallaban, gracias por escucharme llorar, reír, alegar y expresar todo lo que conlleva estar conmigo. Las 3 siempre seremos triple J.

A la tía Eliana, una mujer que apareció en mi vida como una bendición, que me recibió en su casa como una hija más, que me escuchó, aconsejó y cocinó los platos más ricos de Santiago, estos 7 años viviendo juntas me hicieron quererla como parte de mi familia, y estaré eternamente agradecida de todo su amor por mí.

A mi Gabriel, quien ha sido participe de los hechos más importante de mi vida, quien ha sido la única persona que supo cada uno de mis temores y sueños, quien soportó esas largas llamadas telefónicas explicándole mi día en Santiago y que siempre tuvo la mejor de las voluntades para ayudarme en cada pasito que di durante este tiempo, te amo y te amaré, gracias por todo.

Finalmente, pero definitivamente no menos importante, a mi pequeña familia. Gracias mamita hermosa, por enseñarme a superarme cada día, por comprender cada decisión que tomé y por no juzgarme, si tuviese la oportunidad de escoger, querría siempre que usted fuera la mujer que me enseñe y me ame como lo ha hecho hasta ahora, eres un ejemplo de vida. Gracias hermanita, por siempre tenerme en tus prioridades, porque a pesar de tú estar mal, estabas pendiente de cómo me estaba sintiendo yo sola en Santiago, tu corazón puro y lleno de amor me mantuvo fuerte. Gracias

hermano, por esas repentinas llamadas que me recordaban que te tengo siempre, por esos fines de semanas en la playa que me desconectaban de la realidad y me permitían pasar tiempo con tu hermosa familia. Y gracias, tío Marcelo, me fui a vivir con usted el último tiempo en la universidad y la conexión y buena onda fue instantánea, gracias por siempre tener algo rico que comer cuando pasaba horas escribiendo el informe y por todas sus historias que me llenaron de alegrías.

Gracias por tanto.

## Tabla de Contenido

1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Nanomateriales 2D.....	2
1.3 Redes Orgánicas Covalentes (COFs).....	4
1.3.1 Topología.....	6
1.3.2 Tipos de enlace.....	7
1.3.3. Estrategias de síntesis de películas delgadas COF 2D.....	8
1.4 Técnicas de caracterización del COF.....	18
1.4.1 Espectroscopía infrarrojo.....	18
1.4.2 Difracción de rayos X.....	19
1.5 Estudio de propiedades mecánicas de COF 2D por AFM.....	20
2. Objetivos.....	22
3. Metodología experimental.....	22
3.1 Síntesis del COF.....	22
3.2 Exfoliación con alcohol isopropílico.....	23
3.3 Exfoliación con diclorometano.....	23
3.4 Exfoliación con metanol y sonicación.....	23
3.5 Exfoliación con metanol, molienda y sonicación.....	23
3.6 Exfoliación con rojo congo.....	24
4. Resultados y discusiones.....	25
4.1 Síntesis del COF.....	25
4.2 Metodología con alcohol isopropílico.....	25
4.3 Metodología con diclorometano.....	26
4.4 Metodología con metanol.....	27
4.5 Metodología con metanol molienda y sonicación.....	28
4.6 Metodología con rojo congo.....	30
5. Conclusiones.....	35
Bibliografía.....	37
Anexos.....	42
Anexo A. Caracterizaciones estándares del COF.....	42
Anexo B. Materiales e instrumentación utilizada.....	43
Anexo C. Resultados complementarios.....	44

## 1. Introducción

### 1.1 Antecedentes

La naturaleza es sabia, es por esto por lo que a lo largo de los años y en conjunto con el avance de la sociedad, los científicos se han inspirado en ella para desarrollar soluciones a diferentes problemas, complementado sus ideas con proyectos que tengan un mínimo impacto ambiental. A partir de esto, se han creado materiales con estructuras complejas que puedan realizar funciones avanzadas. Imitando estructuras naturales, se ha explorado una variedad de arquitecturas químicas conectando diversas unidades de construcción mediante diferentes estrategias. Estas investigaciones han dado como resultado diferentes clases de materiales porosos. La formación de estructuras que se ha llevado a cabo mayoritariamente hasta ahora depende de reacciones de acoplamiento irreversibles que pueden inducir al desorden estructural y producir oligómeros que disminuyen la eficiencia de los procesos [1]. Debido a esto es que resulta necesaria la investigación de nuevos materiales de porosidad permanente, con estructuras ordenadas y de alta cristalinidad.

Es sabido que los polímeros poseen una riqueza estructural que los hace versátiles y posibilita su aplicación en diversos campos. Tienen la capacidad de poseer estructuras lineales, ramificadas, entrecruzadas, entre otras; que les permiten definir sus propiedades, así como su composición y tamaño de cadena. Sin embargo, a comienzos de este siglo, una nueva configuración estructural de los polímeros se ha venido desarrollando. Las redes orgánicas covalentes, son una nueva familia de polímeros con propiedades interesantes que llaman la atención de la química moderna. Generalmente, son redes que se extienden en millones de átomos por lo que a nivel atómico se consideran infinitas, formando una red cuyos poros determinan una de las propiedades más influyente de estos materiales, su alta área superficial. [2]

Yaghi et al. introdujo las redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés, *Covalent Organic Frameworks*) como una nueva clase de materiales porosos cristalinos que comprenden elementos ligeros (H, O, C, N, B, Si) conectados por enlaces covalentes [1]. Los COFs poseen ventajas tales como baja densidad, gran área de superficie específica, porosidad altamente regular, tamaño de poro ajustable y excelente estabilidad térmica. Estas características fascinantes hacen que los COFs sean los candidatos ideales para diversas aplicaciones en sensores químicos, catálisis, almacenamiento de gases, adsorción de gases, dispositivos optoelectrónicos, separación cromatográfica, etc. [3]

Para estudiar las características estructurales y morfológicas que estos materiales presentan existen diferentes equipos. Entre ellos se encuentran principalmente la microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, en inglés, *Atomic Force Microscopy*). El AFM proporciona información tridimensional de la

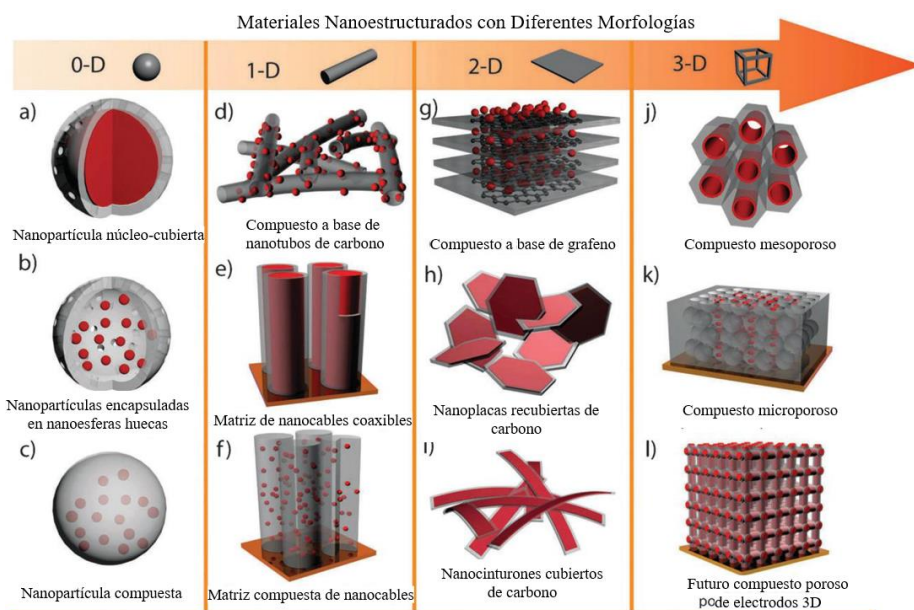
superficie con su altura, mientras que el microscopio SEM proporciona una imagen bidimensional y los elementos presentes en la muestra. En concreto, el AFM se ha posicionado como una herramienta fundamental no solo para el estudio de la superficie de los materiales, sino también, para el estudio de sus propiedades mecánicas en la nanoescala. Entre las posibilidades de estudio incluye la determinación cuantitativa del módulo de Young (E). [4]

Como se mencionó anteriormente, estos materiales son deseables para una serie de aplicaciones, en concreto, sus bajas densidades son ventajosas cuando se consideran aplicaciones mecánicas directas, en particular, se estiman como nuevos candidatos para el almacenamiento de gases como hidrógeno, amoníaco, metano, dióxido de carbono, etc. [5]. Sin embargo, la comprensión de las propiedades mecánicas de los COFs sigue siendo desconocida. Investigaciones recientes de los módulos de Young de diferentes COFs 2D han arrojado valores que oscilan entre los 10 MPa y los 267 GPa, abarcando más de 4 órdenes de magnitud. Todavía no está claro si esta diferencia en valores es producida por la diferencia entre las estructuras de los COFs o el impacto de otros factores como la presencia de defectos estructurales y límites de grano en las películas del COF. [6] La obtención del módulo de Young para COFs 2D corresponde al foco principal de este trabajo.

## **1.2 Nanomateriales 2D**

Debido al surgimiento de la nueva era de la nanotecnología, a mediados de la década de los 80, se comenzaron a desarrollar diferentes métodos de síntesis de nanomateriales. El primer acercamiento a la nanotecnología fue mencionado por Richard Feymann, en 1959, en una conferencia titulada ‘*There’s plenty room of the bottom*’, en la que se introdujo el concepto de manipulación de material a nivel atómico. Casi 15 años después, el científico japonés, Norio Taniguchi, fue el primero en acuñar el termino de nanotecnología para describir procesos de semiconductores que ocurrían en el orden de un nanómetro [7], desde entonces se han planteado diferentes definiciones, cada vez más completas, en donde se contemplan sus propiedades fisicoquímicas identificadas y su comportamiento. Hoy en día, la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (*National Nanotechnology Initiative*, en inglés) la define como la comprensión y el control de la materia a nanoescala, en dimensiones entre aproximadamente 1 y 100 nanómetros, donde fenómenos únicos permiten aplicaciones novedosas [8]. Hoy en día se conocen como nanomateriales a aquellos materiales que presentan una o más dimensiones del orden de 1 a 100 nm.





**Figura 1.** Configuraciones dimensionales de nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D. Adaptada de la referencia [9].

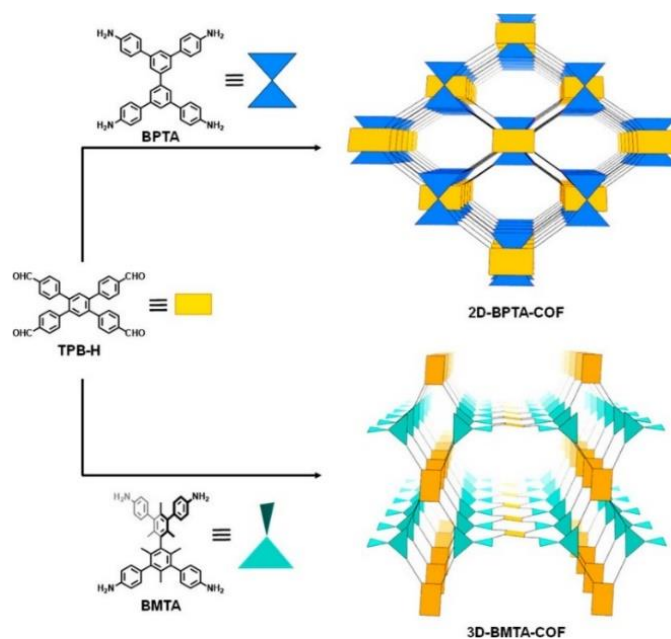
Los nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo con sus dimensiones; cero (0D), uno (1D), dos (2D) y tres (3D) dimensiones. En la Figura 1, las nanoestructuras 0D corresponden a cuando las tres dimensiones están en el rango nanométrico, por ejemplo: nanopartículas o nanopolvos bien separados. Las nanoestructuras 1D son las que dos dimensiones están en el rango nanométrico y la tercera dimensión está en la macroescala. Estas estructuras tienen forma de varillas, por ejemplo: nanotubos, nanovarillas, etc. Las nanoestructuras 2D solo tienen una dimensión en el rango nanométrico mientras que otras dos dimensiones permanecen en la macroescala, estas se exhiben como estructuras similares a planos, por ejemplo, películas delgadas, recubrimiento, nanocapas, etc. Finalmente, las nanoestructuras 3D, las tres dimensiones están fuera del rango de tamaño nanométrico, puede consistir en un grupo de nanocables, nanotubos o una distribución diferente de nanopartículas. [10] Los mismos compuestos pueden exhibir propiedades completamente diferentes dependiendo de su configuración espacial, con respecto a ellos, existen variados estudios científicos sobre 0D [11], 1D y 3D, sin embargo, son limitados los reportes con respecto a los nanomateriales 2D. [12]

Los nanomateriales 2D son considerados los nanomateriales más delgados, debido a su espesor y dimensiones en macro y nanoescala. Estos materiales tienen una estructura en capas con fuertes enlaces en plano y enlaces débiles por fuerzas de Van der Waals entre las capas. Aunque su estado ideal es una sola capa, a menudo estas nanoláminas se componen de pocas de ellas (menos de diez). En general, las propiedades y aplicaciones de los nanomateriales vienen determinados por su estructura y morfología. Su gran área superficial y gran cantidad de átomos en la superficie les brindan propiedades particulares como conductividad térmica y eléctrica, y características

mecánicas y lubricantes, permitiéndoles ser utilizados en diferentes campos. En los últimos años, los nanomateriales 2D han atraído mucha atención debido a sus propiedades satisfactorias y usos generalizados en la electrónica, optoelectrónica, catalizadores, instalaciones de almacenamiento de energía, sensores, celdas solares, baterías de litio, etc. Algunos ejemplos de nanomateriales bastante conocidos en la actualidad son el grafeno, nanoláminas de nitruro de sodio (BNNSs, por sus siglas en inglés, *Boron Nitride Nanosheets*) y los dicalcogenuros de metales de transición ( $MX_2$ ), altamente estudiados debido a sus estructuras caracterizadas por la fuerte unión en sus superficies, pero deficiente unión entre sus capas. [12]

### 1.3 Redes Orgánicas Covalentes (COFs)

El aumento en el interés de la ciencia de los materiales en el último tiempo ha dado lugar a la investigación de varios tipos de materiales porosos orgánicos e inorgánicos, de diverso tamaño de poro, de dos (2D) a tres (3D) dimensiones. Las redes orgánicas covalentes, COFs, son un tipo emergente de materiales porosos cristalinos orgánicos preparados a través de la química reticular, es decir, la química de unión de bloques de construcción moleculares mediante enlaces covalentes para obtener estructuras cristalinas extendidas. [1] [13] Los COFs se han convertido en una clase importante de materiales, debido a que su estructura se construye a partir de materiales ligeros (C, N, O, B y Si) que se mantienen unidos por enlaces covalentes (B—O, C—N, B—N y B—O—Si) para obtener materiales porosos robustos. Para asegurar el crecimiento de las estructuras orgánicas reticulares, las reacciones químicas involucradas en la formación de los COFs deben tener un cierto grado de reversibilidad, que les proporcione una capacidad de autoreparación que puede restaurar los defectos estructurales, fundamental para la formación de estructuras altamente ordenadas. [14]



**Figura 2.** Representación esquemática de la síntesis de 2D-BPTA-COF y 3D-BMTA-COF a partir de 3,3',5,5'-tetra(p-aminofenil)-bifenilo (BPTA) y 3,3',5,5'-tetra(p-aminofenil)-bimesitileno (BMTA) condensados con 1,2,4,5-tetrakis(4-formilfenil)-benceno (TPB-H) [15]

Las redes orgánicas covalentes corresponden a una clase de polímeros porosos en el que sus componentes básicos orgánicos se integran en estructuras extendidas con esqueletos periódicos y poros ordenados. La geometría que posean los bloques de construcción definirá la generación de estructuras COFs 2D o 3D.

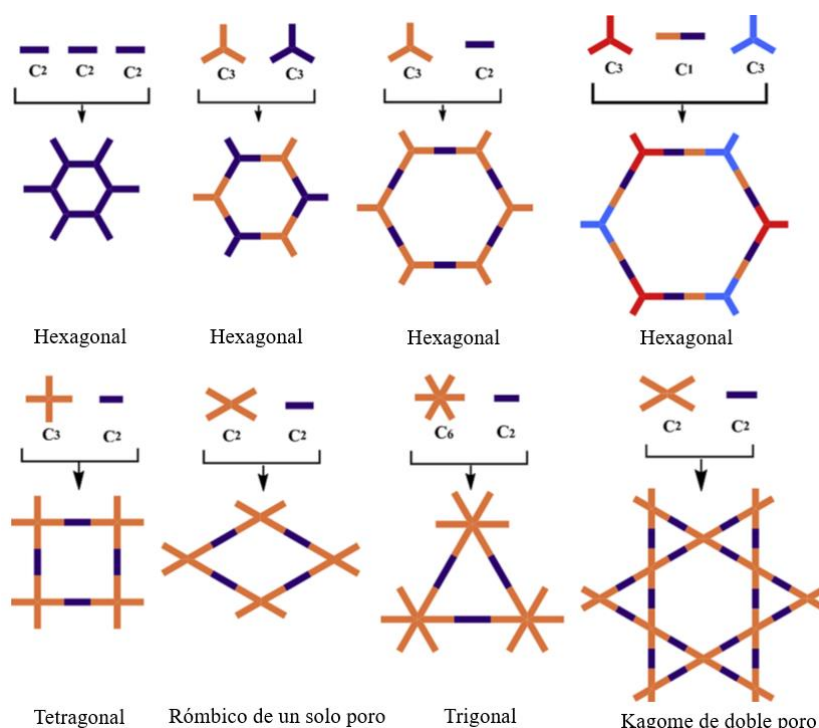
En los COFs 3D, los componentes básicos orgánicos que están conectados covalentemente incluyen un átomo  $sp^3$  central como es el carbono o el silicio, los cuales ayudan a expandir la red al espacio tridimensional, su cristalinidad es casi exclusivamente resultado del orden impuesto por el enlace covalente [16] [17]. Por otro lado, en los COFs 2D las estructuras básicas orgánicas se unen en capas 2D que se apilan a través de interacciones  $\pi - \pi$  entre las capas, las interacciones no covalentes entre las capas juegan un papel clave, debido a que ningún enlace covalente restringe la posición de las capas entre sí. Estos sistemas generalmente presentan desorden de apilamiento que a menudo es minimizado a través de las interacciones no covalentes, como lo son las interacciones  $\pi - \pi$  o las interacciones dipolares entre los átomos de las capas adyacentes [14] [17]. Como se puede observar en la Figura 2, se puede diseñar la síntesis de dos COFs en base de bifenilo, 2D-BPTA-COF y 3D-BMTA-COF, a partir del mismo bloque de construcción, diferenciándose en los grupos presentes en las posiciones orto. [15]

Desde una perspectiva química, los COFs son únicos porque sus estructuras y poros son totalmente prediseñables. Desde una perspectiva física, los COFs ofrecen una alta interacción con excitones o electrones, lo que los hace buenos conductores. Por otra parte, desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, los COFs se pueden diseñar en tres niveles diferentes: diseño de poros, diseño estructural y el diseño complementario de poros y estructura. [14] En términos de implementación práctica, tienen habilidades sobresalientes, por ejemplo, como semiconductores, para la captura de  $CO_2$ , conducción de protones, luminiscencia, catálisis y conversión y almacenamiento de energía.

En particular, los COFs 2D son considerados comúnmente como una nueva clase de materiales apilados en capas, atrayendo un interés considerable debido no solo a sus estructuras en capas extendidas en dos dimensiones, sino, también, a sus matrices  $\pi$  columnares periódicas. La diversidad estructural de los COFs 2D los dota de propiedades fisicoquímicas muy variables, como elevadas superficies específicas, abundantes sitios activos y rápida transferencia electrón/portador. En la actualidad, los COFs han avanzado rápidamente, empleando mayor interés en su control morfológico, particularmente en el desarrollo de nanoláminas de COF 2D, llamadas nanoláminas orgánicas covalentes (2D CONs, por sus siglas en inglés *Covalent Organic Nanosheets*), las que son fácilmente sintetizadas a partir de la exfoliación del COF. [18] [19] [20]

### 1.3.1 Topología

Las estructuras y poros de los COFs se pueden diseñar utilizando un diagrama de topología que se basa en la coincidencia de geometría de los bloques de construcción para dirigir la formación de estructuras poligonales. Los polígonos generalmente consisten en unidades de nudo y enlace con geometrías que determinan la forma del polígono y las dimensiones que controlan el tamaño de los poros. Este principio de diseño de topología constituye la base de la estructura del COF. Para realizar esta estrategia de diseño, las subunidades deben poseer geometrías específicas y estructuras rígidas [14]. El número de sustituyentes presentes en las subunidades definirán la forma del polígono que adoptan las redes. A pesar de la infinidad de combinaciones que presentan las subunidades, la cantidad de formas posibles es un número definido. [21]



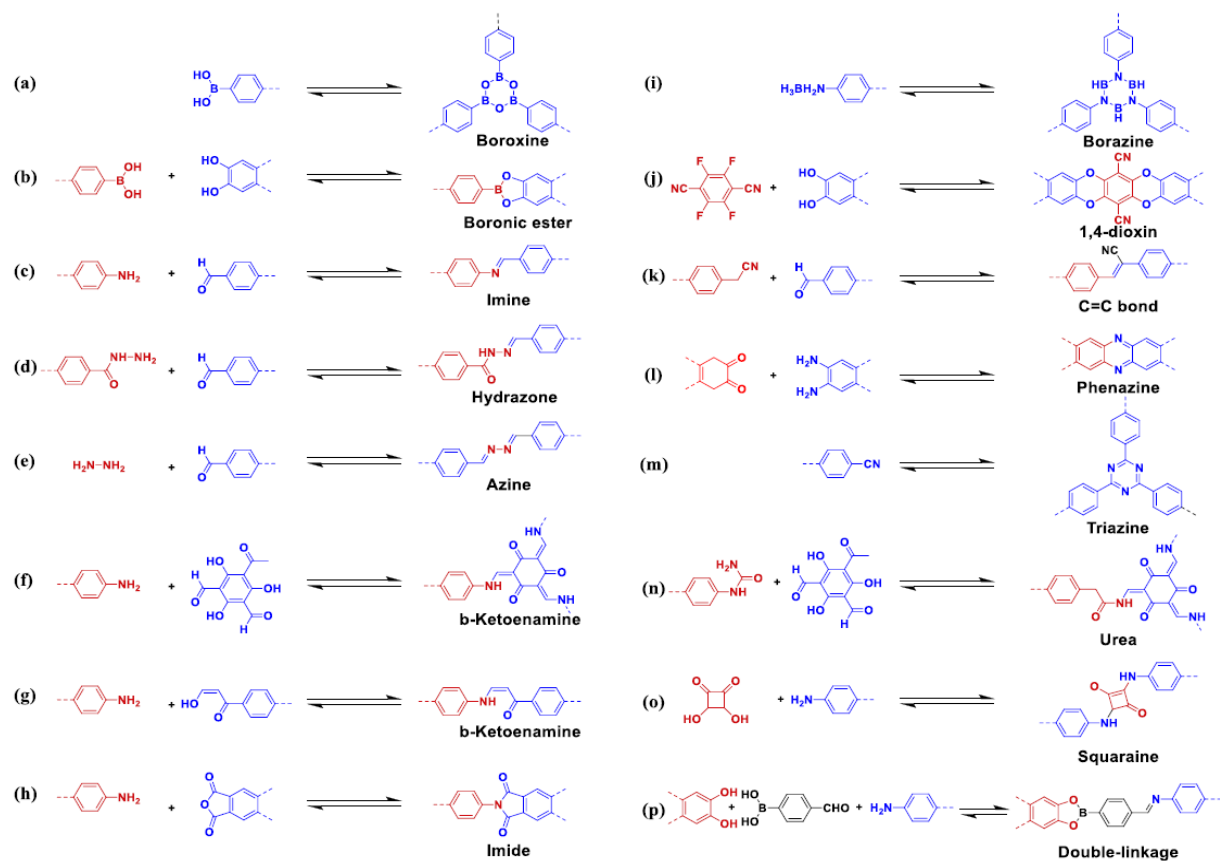
**Figura 3.** Diagramas de topología para diseñar COF. Adaptada de la referencia [3]

De acuerdo con la Figura 3 las formas de polígonos COF 2D que se han desarrollado hasta ahora incluyen estructuras hexagonales, tetragonales, rómbicas, kagome y trigonales, y las subunidades se pueden clasificar como unidades simétricas C2-, C3-, C4- y C6- en función de la simetría direccional de los grupos reactivos. Los COFs hexagonales se construyen a partir de la autocondensación de subunidades simétricas C2 o C3 o desde las combinaciones de vértices simétricos C3 con subunidades C2 y C3. Además, también se puede construir utilizando un sistema de 3 componentes, mediante dos nudos simétricos C3 y un enlazador C2. Por otro lado, los COFs tetragonales poseen una conjugación  $\pi$  extendida basada en la combinación de las subunidades C4 y C2. En el caso de los COFs trigonales, son construidos con nudos simétricos C6 y enlazadores

simétricos C2. De esta forma, la coincidencia geométrica entre los vértices C2 y enlazadores C2 producen dos estructuras diferentes: rómbica de un solo poro y kagome de dos poros.

### 1.3.2 Tipos de enlace

Una de las características que se busca en los COFs es su reversibilidad y estabilidad. Para cumplir con ellos, además de su topología, es sumamente importante incluir el tipo de reacción que se utilizará en su síntesis. Dichas reacciones se categorizan según su tipo de enlace (Figura 4).



**Figura 4.** Condensaciones de tipos de enlaces ampliamente utilizados para sintetizar COFs: (a) boroxina, (b) éster borónico, (c) imina, (d) hidrazona, (e) azina, (f, g) β cetoenamina, (h) imida, (i) borazina, (j) 1,4-dioxina, (k) enlace C = C, (l) fenazina, (m) triazina, (n) urea, (o) escuaraina y (p) doble enlace. [1]

Los dos primeros COFs 2D unidos por boroxina y éster de boronato se informaron en 2005, que eran muy sensibles al ácido, la base e incluso la humedad, demostrando una estabilidad química razonablemente baja. Desde entonces, se han reportado una gran cantidad de COFs 2D robustos a partir de numerosos enlaces químicamente estables, como triazina, imina, hidrazona, imida, éter, olefina y oxazol, caracterizados por contener elementos no metálicos como C, O y N. [18]

En la Figura 4 se ilustran las reacciones orgánicas más utilizadas para el diseño de los COFs. Entre ellos la producción de COFs estables se ha logrado mediante la introducción de enlaces imina a partir de la condensación de aldehídos y aminas, y la introducción de hidrazonas, azinas e imidas. En esa misma línea, se ha mejorado la estabilidad química con la síntesis de  $\beta$ -cetoenaminas a partir de 1,3,5-triformilfloroglucicol (TP) y aminas primarias, mediante tautomerización irreversible enol-ceto, creando redes robustas que resisten ácidos y bases fuertes. [1]

Los COFs basados en cetoenamina han sido preparados por Bernajee et al. utilizando el Tp, bloque de construcción basado en un anillo aromático que presenta un grupo OH adyacente a un grupo CHO. Este tipo de COFs han mostrado una excelente estabilidad química frente a bases fuertes, lo que los hace muy útil para muchas aplicaciones, como supercondensadores, separación y almacenadores de gas y detección química. [1] Recientemente se han reportado COFs vinculados a  $\beta$ -cetoenaminas que muestran una excelente capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (200 mg g<sup>-1</sup> a 273 K), capacitancia de alto rendimiento, altas áreas superficiales específicas (686 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y buena cristalinidad. [17]

### 1.3.3. Estrategias de síntesis de películas delgadas COF 2D

Los COFs 2D pueden existir en diferentes formas, entre ellas pueden ser: en polvo (en la macroescala) o en películas delgadas (en la nanoescala), la primera tiene baja solubilidad y procesabilidad, por lo que se dificulta la fabricación de su dispositivo y limita sus aplicaciones, y la segunda tiene una amplia utilización en optoelectrónica, lo que la hace más atractiva. Existen varios métodos de preparación para la síntesis de películas delgadas de COFs 2D, las cuales se pueden clasificar en estrategias descendente o *Top-Down* y ascendente o *Bottom-Up*. Con respecto a estas, en la estrategia la *Top-Down* alude a exfoliación química o física de los cristales del COF en polvo, mientras que la estrategia *Bottom-Up* implica la preparación directa de películas delgadas de COFs 2D en diferentes sustratos e interfaces. [18]

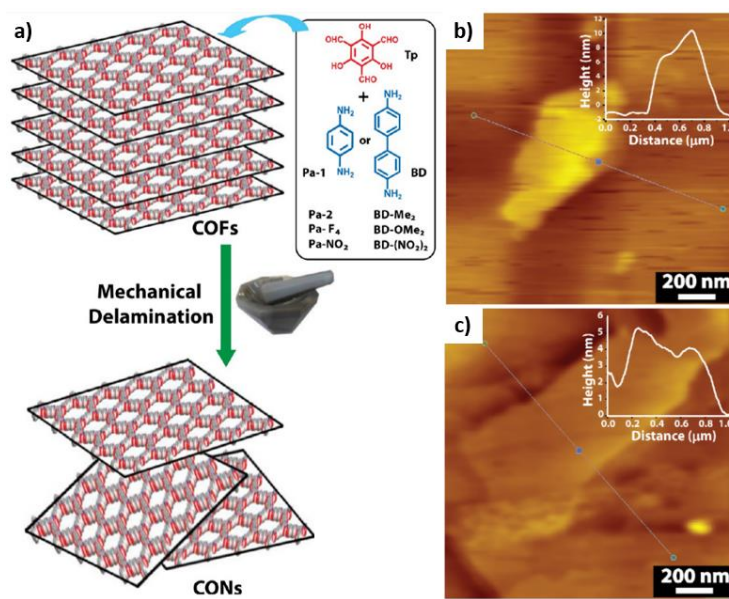
#### 1.3.3.1 Estrategia de síntesis Top-Down

Los COFs 2D están conectados mediante enlaces covalentes dentro de sus capas, y, con interacción por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o apilamiento  $\pi - \pi$  entre las capas. Esta estrategia se ocupa principalmente de la ruptura de dichas interacciones débiles entre las capas. Los diferentes métodos utilizados para esta estrategia se presentan a continuación. [18]

##### *Exfoliación Mecánica*

La exfoliación mecánica se utiliza para preparar películas de COFs 2D, debido a que la mayoría de los materiales COFs no son estables en condiciones ambientales. Una de las metodologías aplicadas fue determinada por Banerjee y sus colaboradores, en donde delaminaron una serie de nanoláminas

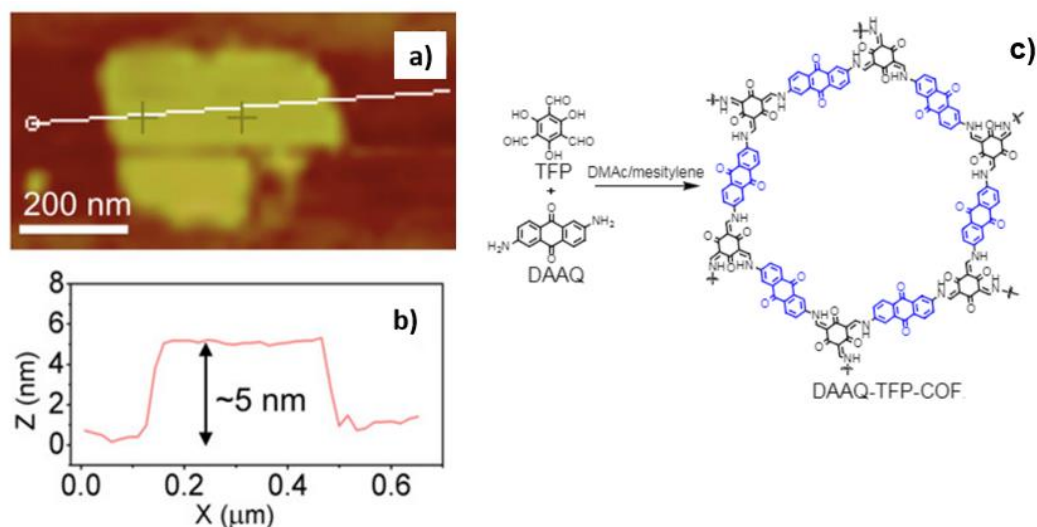
de COFs (CON, por sus siglas en inglés “*COF nanosheets*”) (Figura 5. a)). En ella, se sintetiza COF serie TpPa y COF serie TPBD, la primera a partir de triformilfloroglucinol (Tp) con p-fenilendiamina (Pa-1), 2,5-dimetil-p-fenilendiamina (Pa-2) y diamina{[2-Nitro-1,4-fenelendiamina (Pa-NO<sub>2</sub>), 2,3,5,6-Tetrafluoro-1,4-fenilendiamina (Pa-F<sub>4</sub>)} y la segunda a partir de triformilfloroglucinol (Tp) con bencidina (BD) y diamina{[3,3'-dinitrobencidina [BD-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], o-tolidina (BD-Me<sub>2</sub>) y o-dianisidina [BD-(OMe)<sub>2</sub>]}. Luego, se colocan en un mortero 50 mg de COF y se le añaden una o dos gotas de metanol, el COF se muele durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, el polvo obtenido se dispersa en 100 mL de metanol y la mezcla se centrifuga a 8000 rpm por 5 minutos, obteniendo una solución transparente. Posteriormente, mediante evaporación se eliminan completamente los disolventes de metanol para obtener una muestra seca de CON. Para las imágenes de AFM se utiliza 1 mg de los CONs en 10 mL de isopropanol y se sonica 5 minutos, luego se deposita en mica y se deja secar a temperatura ambiente. Las imágenes por AFM muestran láminas con un tamaño lateral de varios micrómetros y un espesor de 3 a 10 nm, correspondiente a, aproximadamente, 10 a 30 capas de COF (Figura 5 b) y c)). [22]



**Figura 5.** a) Representación esquemática de la formación de CON a partir de COF sintetizados mediante exfoliación mecánica. Imagen AFM de b) TpPa-2 (CONs) c) TpBD (CONs) [22]

Por otro lado, se ha reportado que la exfoliación mecánica con molino de bolas es un método más eficiente para la delaminación de COFs, ya que se realiza a temperatura ambiente y sin ayuda de ningún agente exfoliante. Hu y sus colaboradores aplicaron esta molienda en la síntesis de nanoláminas COF de base Schiff. En ella, el COF de base Schiff se sintetizan a partir de melamina y orto-ftalaldehído (OPA) mediante técnica solvotermal. Luego, 1 g del COF sintetizado se muele con 80 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) por 24 h a 225 rpm, seguido de un tratamiento con

ultrasonidos por 30 minutos y 10 min de centrifugación a 3000 rpm para generar CONs con dominios laterales de varios cientos de nanómetros. En 2017, Wang usó este método para fabricar nanoláminas de DAAQ-ECOF (*exfoliated COFs*, por sus siglas en inglés), para ello se colocan 150 mg de DAAQ-TPF-COF (Figura 6. c)), sintetizado a partir de 1,3,5-tris(4-formilfenil)benzeno (TFP) y 2,6-diaminoantraquinona (DAAQ), en polvo en un recipiente de molienda con seis bolas de acero ( $\Phi = 3$  mm) a 25 Hz por 0,5 horas y 60 Hz por 2 horas. Finalmente, la preparación de muestras para el AFM, la suspensión de metanol de las nanoláminas COF exfoliadas se dejaron caer sobre la superficie de Si/SiO<sub>2</sub> limpiada previamente con piraña caracterizando el COF en modo tapping en el aire (Figura 6. a) y b)). [23]

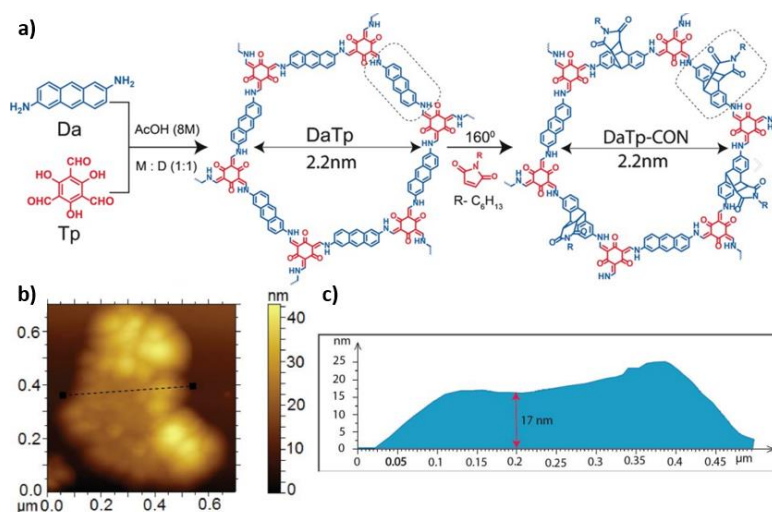


**Figura 6.** a) Imagen AFM del DAAQ-ECOF b) Perfil de altura de DAAQ-ECOF c) Ruta de síntesis para DAAQ-TPF-COF. [23]

### *Exfoliación Química*

Banerjee et. al. desarrolló un método de exfoliación química para la preparación de CONs con un mejoramiento en el control del espesor y estabilidad en solventes. Para ello, mediante una reacción de condensación de base Schiff entre 2,6-diaminoantraceno (Da) y 2,4,6-triformilfloroglucino (Tp) se produce COF DaTp basado en antraceno. Adicionalmente, se sintetiza DaTp CONs (ver Figura 7. a)) mediante una reacción de cicloadición pericíclica térmica de Diels Alder entre DaTp (15 mg; 0,015 mmol) y N-hexilmaleimida (8,6 mg; 0,047 mmol) a 160 °C durante 24 horas en disolvente mesitileno (20 mL) en condiciones inertes. Para el análisis AFM se deposita sobre una oblea de silicio por *drop casting*, exhibiendo un espesor promedio de  $\approx 17$  nm, como se puede observar en la Figura 7. b) y c). [24]



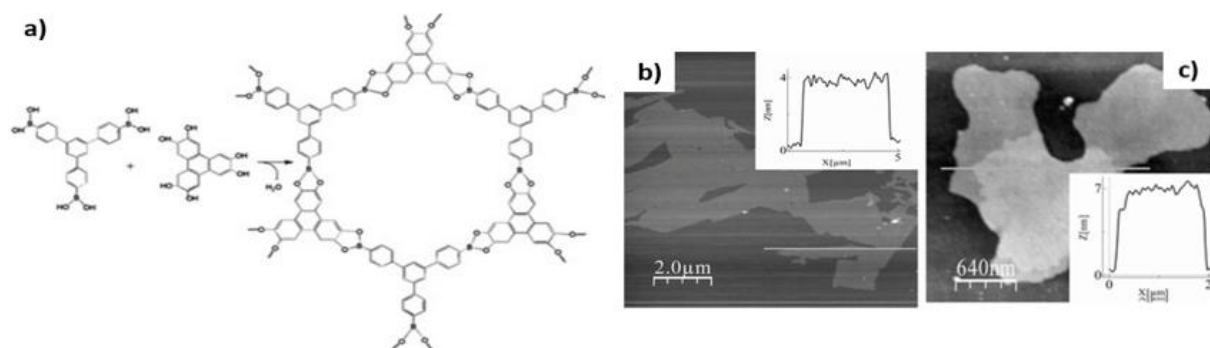


**Figura 7.** a) Síntesis del DaTp y del DaTp-CONs b) AFM de DaTp-CONs c) Perfil de altura del DaTp-CONs. [24]

### Exfoliación por Sonicación

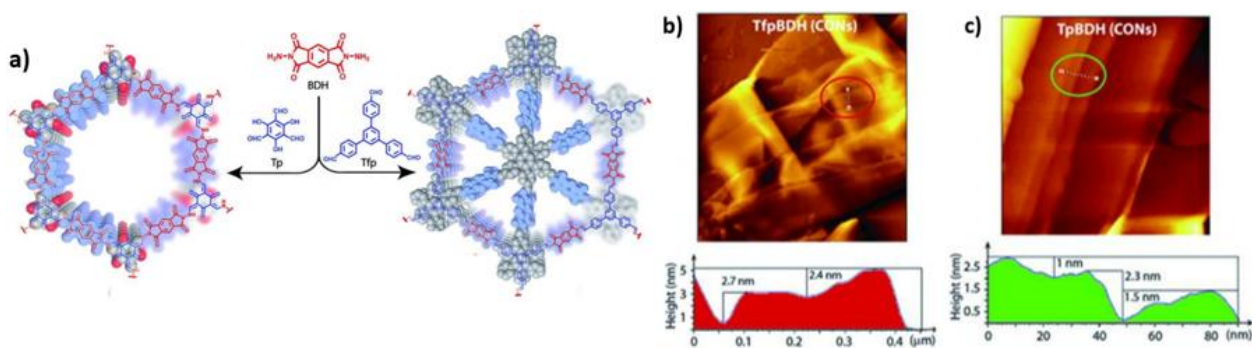
Los métodos de sonicación cuyo proceso está controlado por la temperatura, la potencia y el tiempo se consideran un enfoque común para exfoliar muchos materiales inorgánicos en capas como el grafito. Recientemente, el método de exfoliación asistida por sonicación se ha desarrollado ampliamente para fabricar nanoláminas COF 2D de bajo espesor y grandes dimensiones laterales. La sonicación se utiliza como fuente de fuerza externa para disminuir la interacción entre capas, lo que permite la exfoliación exitosa de los cristales COF en capas. [18]

Zamora et al. utilizó por primera vez este tratamiento para sintetizar CONs 2D. Para ello, primeramente, se sintetiza COF-8 (Figura 8. a)) a partir de la condensación de 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP) y 1,3,5- tris[4-ácido fenilborónico]benceno (BTPB). Los cristales de COF-8 formados de éster de boronato se sonicen en diclorometano (DCM) para inducir la exfoliación, para ello 1 mg de COF-8 se suspende en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previo secado y bidestilado. La suspensión se sonica durante 15 minutos a 24 kHz. La suspensión resultante se centrifuga a 9000 rpm por 5 minutos. Las nanoláminas de COF-8 son caracterizadas mediante AFM, diluyendo  $10^9$ - $10^{10}$  veces la solución para luego ser depositado por *drop casting* sobre superficies de mica y de  $\text{SiO}_2$ , obteniéndose láminas con espesores que van de 4 a 10 nm, lo que implica que las estructuras aisladas están constituidas, en la mayoría de los casos, por  $\approx 10$  capas del COF-8. (Figura 8. b) y c)). [25]



**Figura 8.** Síntesis de COF-8. b) Imagen AFM de COF-8 depositado en mica. c) Imagen AFM de COF-8 depositado en superficie de SiO<sub>2</sub>. [25]

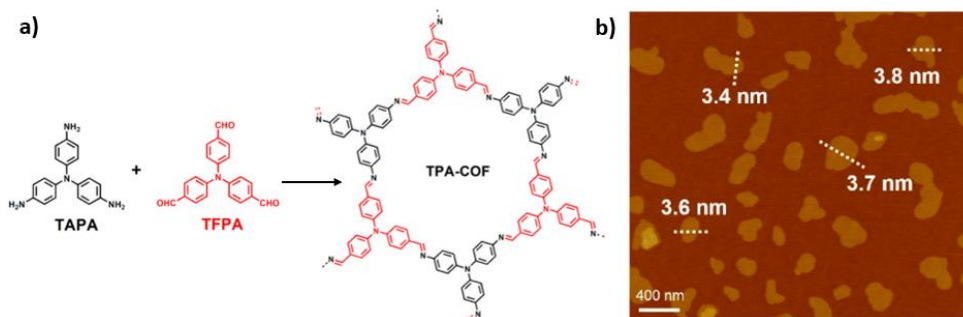
Teniendo en cuenta la escasa estabilidad de la mayoría de los COFs, Banerjee et al. reportaron dos nuevos CON químicamente estables a base de imida, que se exfoliaron a partir de COF de 1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp) (210 mg, 0.3 mmol), piromelítico-N,N'-bisaminoimida (BDH) (TpBDH) y 1,3,5-tris(4-formilfenil)benceno (Tfp) y piromelítico-N,N'-bisaminoimida (BDH) (TfpBDH) en polvo mediante tratamiento con ultrasonidos. Luego, 50 mg de COF de TpBDH y TfpBDH sintetizados se dispersan en 50 mL de alcohol isopropílico (IPA) y se sonicar durante 60 min. A partir de entonces, las suspensiones resultantes se centrifugan a 1000 rpm durante 5 minutos (Figura 9. a)). Para la medición por AFM se utiliza 1 mg de CON en 10 mL de IPA y se sonica por 5 minutos. Posteriormente, la mezcla deposita en HOPG (grafito pirolítico altamente orientado) y se deja evaporar a temperatura ambiente antes de la formación de las imágenes (Figura 9. b) y c)). El análisis AFM indica que las alturas de TpBDH-CON y TfpBDH-CON están en el rango de aproximadamente 1,5 a 5,1 nm, lo que indica que estos CON están compuestos por aproximadamente 5 a 15 capas de COF apiladas. [26]



**Figura 9.** a) Representación esquemática de la síntesis de TpBDH y TfpBDh. b) Imagen AFM de TfpBDH-CONs y su perfil de altura c) Imagen AFM de TpBDH-CONs y su perfil de altura. [26]

Recientemente, Zhang et al. también han preparado nanoláminas de TPA-COF unidas a imina con alta estabilidad química. Inicialmente prepara TPA-COF (ver Figura 10. a)) a partir de 10 mL de TAPA (5 mg, 0,017 mmol), TFPA (5 mg, 0,015 mmol) y una mezcla de solventes o-DCB/etanol

(4:1 v/v, 1,5 mL). Una vez obtenido el TPA-COF, se dispersan 6,5 mg en 150 mL de etanol, la mezcla se sonica en un baño ultrasonido durante 3 horas. A continuación, se deja sedimentar por 24 horas, la suspensión coloidal superior de TPA-CONs exfoliada se recoge y se concentra por centrifugación a 7000 rpm durante 5 min. Después, se elimina el sobrenadante, los TPA-CONs residuales se redispersan en 20 mL de etanol antes de la caracterización. Para la obtención de imagen AFM (ver Figura 10. b)), la suspensión etanólica de TPA-CONs se suspende sobre Si/SiO<sub>2</sub> limpiado con solución piraña. La caracterización de AFM reveló que el espesor de las nanoláminas de TPA-COF obtenidos es de  $3,5 \pm 0,3$  nm, correspondiente a  $9 \pm 1$  capas. [27]



**Figura 10.** a) Síntesis del TPA-COF b) Imagen AFM del TPA-COF. [27]

### *Autoexfoliación*

Los métodos de exfoliación presentados hasta ahora pueden tener algunas deficiencias, como la alteración de la estructura química original, el reapilamiento, gran consumo de energía y dificultad para aplicaciones comerciales, por lo que en los últimos años se ha desarrollado el método de autoexfoliación para fabricar COF 2D.

Banerjee et al. preparó CONs iónicos, para ello introdujeron unidades catiónicas de guanidinio en la estructura para generar fuerzas electrostáticas repulsivas entre capas y reducir las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre capas adyacentes. Las repulsiones iónicas intrínsecas entre las capas inducidas por las unidades de construcción iónicas suelen ser cruciales para su proceso de autoexfoliación. Cabe mencionar que las unidades iónicas incorporadas se pueden usar como grupos funcionales para ampliar las aplicaciones de 2D CONs. [28]

Recientemente, Ma y sus colaboradores estudiaron el fenómeno de autoexfoliación de PyVg-COF en diferentes solventes. Los bloques de construcción de 4,4',4',4'''-(pireno-1,3,6,8-tetrail) tetraanilina (Py) con fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  y dicloruro de 1,1-bis(4-formilfenil)-4,4'-bipiridinio (Vg<sup>2+</sup> · 2Cl<sup>-</sup>) con una densidad de carga intrínsecamente alta y una fuerte repulsión electrostática se usaron para sintetizar el PyVg-COF y pudiera disolverse y exfoliarse bien en nanoláminas monocapa o multicapa en diferentes solventes. Los resultados mostraron que el comportamiento de autoexfoliación de PyVg-COF en polvo ocurriría solo si las interacciones entre capas fueran

más débiles que las interacciones estructura-disolvente. En la imagen de AFM, las nanoláminas PyVg-COF exhibieron una morfología plana con una distribución de altura de 0,65 a 1,5 nm, lo que sugiere la formación de estructuras monocapa y multicapa. [29]

### 1.3.3.2 Estrategia de síntesis Bottom-Up

La estrategia ascendente (bottom-up) se ha aplicado ampliamente para la preparación de películas de COF 2D altamente ordenadas, ya que no solo se puede realizar en condiciones suaves, sino que también se pueden obtener películas con menos defectos, espesor ajustable y tamaños de dominio variables. El punto clave de esta estrategia es que los componentes básicos de los COFs crecerán en dos dimensiones debido a las restricciones de espacio. Los diferentes métodos utilizados para esta estrategia se muestran a continuación. [18]

#### *Síntesis en Superficie*

El enfoque de síntesis en superficie es una técnica para hacer crecer monocapas de COFs 2D con estructuras ajustables sobre sustratos sólidos como metales monocristalinos (Au(111), Ag(111), Ag(100), Cu(111)) y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, en inglés, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*).

Zwaneveld et al. adoptó por primera vez el método de síntesis en superficie para fabricar dos COFs basados en boronato de una sola capa (SCOF-1 y SCOF-2) con porosidad ajustable y alta estabilidad térmica sobre un sustrato Ag(111) en condiciones ultra alto vacío (UHV, en inglés, *Ultra High Vacuum*). El SCOF-1 se produjo por deshidratación molecular del ácido 1,4-bencenoborónico (BDDBA) sobre Ag(111), mientras que la condensación de 1,4-bencenodiborónico (BDDBA) y 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP) sobre la superficie de Ag dio lugar a SCOF-2. La formación de una película molecular de casi una sola capa con una red hexagonal en la superficie se caracterizó con un microscopio de efecto túnel (STM, en inglés, *Scanning Tunneling Microscopy*). Los tamaños de poro medidos de SCOF-1 y SCOF-2 fueron  $\approx 15 \text{ \AA}$  y  $\approx 29 \text{ \AA}$ , respectivamente, que coincidieron con los resultados obtenidos por cálculos teóricos. [30]

A diferencia de la síntesis mediada en la superficie en condiciones de UHV, la generación de COFs 2D en condiciones ambientales permite reacciones reversibles, lo que ayuda a producir estructuras ordenadas de largo alcance. En 2011, Lackinger y sus colaboradores construyeron una monocapa COF-1 sobre una superficie de HOPG en condiciones ambientales mediante dos estrategias diferentes. [31]

Además de las síntesis en condiciones ambientales y de UHV, la síntesis en superficie también se puede realizar en la interfase líquido-sólido a temperatura ambiente. En primer lugar, los

monómeros se disuelven en un disolvente adecuado, luego la solución que contiene los monómeros se vierte por goteo sobre los sustratos. Finalmente, los COFs se generan en la superficie líquido-sólido mediante reacciones de condensación a temperatura ambiente. Por ejemplo, Lei y sus colaboradores utilizaron este método para preparar la superficie COF<sub>1+2'</sub> en una interfase de ácido octanoico/HOPG a través de una reacción de base de Schiff entre benceno-1,3,5-tricaraldehído (BTA) y p-fenilendiamina (PPDA) a temperatura ambiente. [32]

### *Síntesis Asistida por Sustrato*

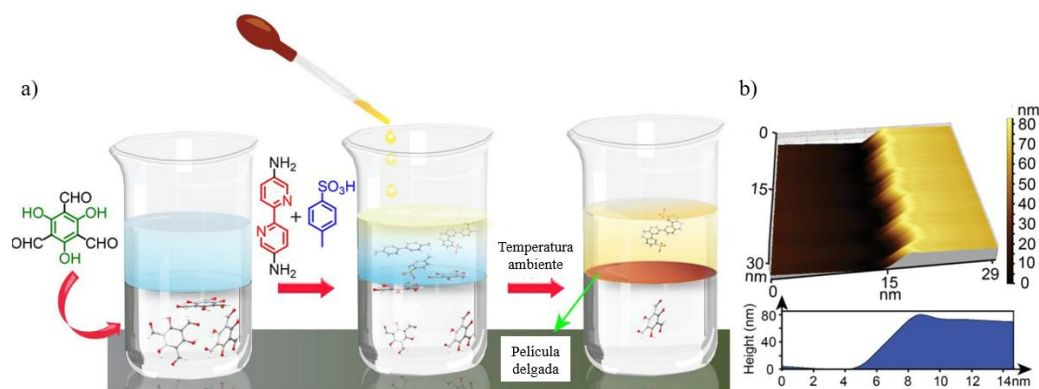
En el año 2011, Dichtel et al., por primera vez, aplicaron este método para preparar una película de una sola capa de COF-5 sobre grafeno (SLG, en inglés, *Single Layer Graphene*) soportado por varios sustratos como Cu, SiC y SiO<sub>2</sub>. Se obtuvo una película de COF-5 ordenada y continua sobre la superficie de grafeno mediante la reacción de condensación de 1,4-fenilenbis (PBBA) y 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitrifenileno (HHTP) en una mezcla de mesitileno y dioxano a 90 °C en presencia de sustrato SLG/Cu. Las capas de COF-5 se apilaron perpendicularmente a la superficie SLG, lo que llevó a la formación de una película de COF-5 con alta orientación. Para demostrar la generalidad de este método, la película 2D COF-5 también se ha desarrollado en otros sustratos como SLG/SiO<sub>2</sub>, con una estructura y alineación similar a la formada en el sustrato SLG/Cu. [33]

Wang et al. fabricó por primera vez películas de COF-366 basadas en iminas totalmente conjugadas en 2D compuestas de tetra(p-aminofenil)porfirina (TAPP) y tereftalaldehído (TPA) sobre una superficie dieléctrica de nitruro de boro hexagonal (hBN) a través de un método asistido por sustrato optimizado. En primer lugar, los monocristales de hBN exfoliados se transfieren a un sustrato de silicio con capas finas de SiO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub> y se templan para formar láminas de hBN/óxido/Si. A continuación, se añade una mezcla de los sustratos formados, TAPP, TPA y dioxano/metanol a un tubo sellado a 120 °C durante 1 día. Finalmente, se lava el sustrato con el COF-366 crecido con solventes (THF y acetona) y se seca al vacío. Las imágenes de AFM obtenidas, muestran películas delgadas de COF-366 en hBN con un grosor promedio de 2,34 a 4,56 nm, lo que corresponde a 5 a 8 capas. [34]

### *Síntesis Interfacial*

La síntesis interfacial se considera uno de los enfoques más comunes empleados para hacer crecer películas delgadas de COFs 2D. Para este método, la reacción entre los monómeros ocurre en la interfase 2D confinada, lo que puede evitar que crezcan en dirección vertical, formando así películas de COFs 2D delgadas. Según las diferentes interfases de reacción, los métodos interfaciales para la obtención de películas delgadas COFs 2D se pueden clasificar principalmente en dos tipos, que incluyen la síntesis interfacial líquido/líquido y la síntesis interfacial aire/líquido. [18]

Para la síntesis interfacial líquido/líquido, se emplean dos líquidos inmiscibles o dos líquidos miscibles con una capa intermedia amortiguadora para producir una interfase confinada espacialmente para el crecimiento de películas delgadas de COFs 2D. En el año 2017, Banerjee et al. desarrolló una técnica mediada por sal para sintetizar cuatro tipos de películas de COFs 2D en la interfase de agua/diclorometano (DCM), incluidos 1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp) combinado con 1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp), [2,2'-bipiridina-5,5'-diamina (Bpy), 4,4'-azodianilina (Azo), triamina [4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(1,1'-bifenil)trianilina (Ttba) y 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina (Tta). Para ello, se disolvieron 1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp) en DCM y se añade agua encima de la solución de Tp para producir una interfase agua/aceite (Figura 11.a). La solución acuosa de sal de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-diamina (Bpy)-p-tolueno sulfónico (PTSA) se colocó en la capa de agua y se formó una película delgada de Tp-Bpy estable. Después de 72 horas de reacción a temperatura ambiente, las imágenes de SEM y AFM muestran una película delgada con un gran tamaño lateral de más de 100  $\mu\text{m}$  y un espesor de  $\approx 75$  nm (Figura 11.b). [35]

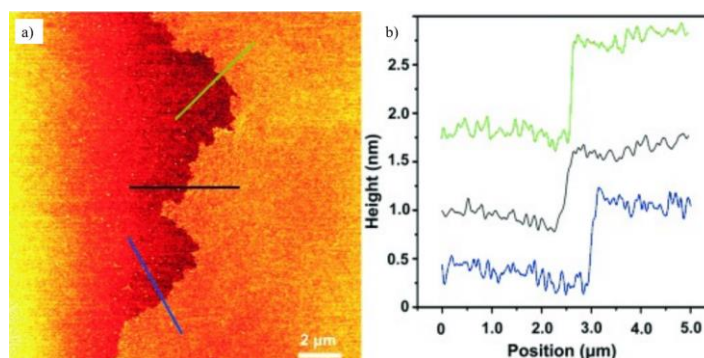


**Figura 11.** (a) Ilustración esquemática de la síntesis interfacial de películas delgadas Tp-Bpy COF. (b) Imagen AFM de películas delgadas Tp-Bpy COF. Adaptada de la referencia [35]

Por otro lado, la síntesis interfase aire/líquido es eficaz para fabricar COFs 2D ultradelgados o incluso de una sola capa. Por ejemplo, Bao et al. describió la síntesis de películas delgadas 2D de COFs imina (poliTB) en la interfase aire/solución. Trisamina 2,6-dicarbaldehído-4,8-dioctiloxibenzo[1,2-b:3,4-b']ditiófeno (BDTA) y tris(4-aminofenil) amina (TAPA) se disuelven en dimetilformamida (DMF) con una pequeña cantidad de ácido acético. La solución se calienta a 100  $^{\circ}\text{C}$  durante 1 día para obtener el COF en polvo cuya solución madre diluida se usó para hacer crecer películas de poliTB delgadas y suaves. Al controlar los tiempos de incubación, las películas delgadas de poliTB recolectadas alcanzaron los 1,8 nm las capas más delgadas y los 29 nm las capas más gruesas. [36]

Además, se ha explorado el método de Langmuir-Blodgett (LB), donde las reacciones ocurren en una balanza de Langmuir, para preparar COFs 2D de una sola capa en la interfase aire/líquido. Por ejemplo, Zhang et al. reportaron por primera vez la síntesis de un COF 2D de imina de una sola

lamina y de gran área sintetizada en una interfaz aire/agua mediante el método LB. Las imágenes de AFM de la lámina de poliimina sobre las obleas de SiO<sub>2</sub>/Si muestran una superficie plana y un grosor de aproximadamente 0,7 nm. Posteriormente, se reportó que los COFs 2D que contienen porfirina (2DP) se preparan mediante la reacción de policondensación por base de Schiff en la interfase aire/agua utilizando el método LB. Los monómeros utilizados para sintetizar los 2DP se hacen reaccionar en un canal LB, lo que produce películas delgadas de 2DP sobre obleas cristalinas de 4 pulgadas. Sorprendentemente, el módulo de Young de la película delgada de 2DP fue tan alto como  $267 \pm 30$  GPa, que fue comparable con el grafeno. La caracterización por AFM indica que las películas delgadas de 2DP obtenidas poseen una estructura de una sola lámina con un espesor de aproximadamente 0,7 nm (Figura 12. a) y b)). [37]



**Figura 12.** a) Imagen de altura AFM en modo de golpeteo de una monocapa b) perfiles de línea correspondientes [37]

### *Síntesis interfacial asistida por surfactante*

La síntesis asistida por surfactante ha surgido como un nuevo método para fabricar películas ultradelgadas de COFs 2D con buena cristalinidad y extensas redes. En este método, la adición de surfactante se utiliza para guiar la organización previa de los monómeros y para facilitar la polimerización de los monómeros en una interfase 2D confinada.

En el año 2019, Feng et al. Presentó por primera vez la síntesis interfacial asistida por surfactantes para la fabricación de películas de poliimida 2D (2DPI) y poliamida 2D (2DPA) de pocas capas. Se utilizaron surfactantes, como son el (9Z)-octadec-9-en-1-ilsulfato de sodio (oleilsulfato de sodio, SOS) y el ácido octadecanoico (ácido esteárico, SA), para promover la formación de películas de COFs 2D. Primero, se prepara una monocapa de surfactante SOS en la interfase aire/agua. Luego se inyecta un monómero en la fase acuosa, seguido de absorción y preorganización del monómero con la ayuda de monocapa SOS. A continuación, se añade otro monómero al agua y se produce la polimerización en la superficie del agua. Finalmente, la reacción se lleva a cabo a 20 °C durante 7 días en condiciones ambientales, formando películas de 2DPI y 2DPA de pocas capas de espesor con grandes dimensiones laterales. [38]

## 1.4 Técnicas de caracterización del COF

Una vez sintetizadas las nanoláminas de COF, se procede a las caracterizaciones que ayudan en la correcta determinación de la estructura y propiedades del nanomaterial. Para ellos se emplean la microscopía de fuerzas atómicas para la caracterización de los CONs, en superficies de mica. Esta técnica permite analizar la morfología, y las propiedades mecánicas de los CONs en superficie. .

### 1.4.1 Espectroscopía infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (IR, por sus siglas en inglés *Infrared Spectroscopy*) es una técnica de caracterización para la identificación y análisis estructural de compuestos químicos de un material. Su funcionamiento se basa en la absorción de la radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro (ver Figura 13), la que favorece la transición entre niveles de energía. El IR se ocupa principalmente de las vibraciones moleculares. De esta forma, los picos en el espectro IR de una muestra representan la excitación de los modos vibratorios de las moléculas en la muestra y, por lo tanto, están asociados con los diversos enlaces químicos y grupos funcionales presentes. La espectroscopia infrarroja también es una poderosa herramienta para el análisis cuantitativo, ya que la cantidad de energía infrarroja absorbida por un compuesto es proporcional a su concentración. [39]

	$10^8$	$10^6$	$10^8$	$10^4$	$10^3$	$10^2$	$10^1$	
Rayos Gamma	Rayos X	Ultravioleta	Visible	Cerca de infrarrojo	Infrarrojo medio	Infrarrojo lejano	Microondas	Radio de onda corta

**Figura 13.** Las regiones del espectro electromagnético. Adaptada de la referencia [39].

En un compuesto complejo se espera que varios grupos funcionales exhibieran frecuencias de absorción características que permitirían establecer su presencia a partir de su espectro IR. La validez general de este concepto se ilustra mediante la tabulación de frecuencias de grupos seleccionados en la Tabla 1. Es importante mencionar que el espectro IR de un compuesto puede ser considerado su propiedad física más característica, pues dos sustancias que tienen un espectro IR idéntico podrían, con muy pocas excepciones, considerarse idénticas.

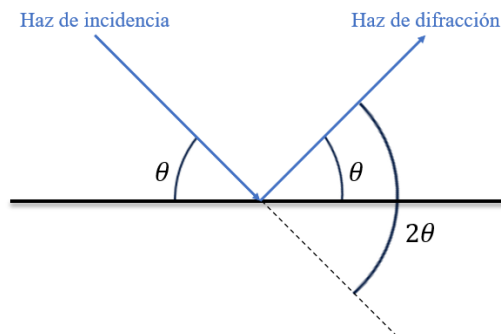


**Tabla 1.** Absorciones de grupos funcionales seleccionados. Adaptada de la referencia [39].

Grupo funcional	Frecuencia	
-OH	3600-3200	
-NH y NH <sub>2</sub>	3300-3000	
-CH <sub>3</sub>	2962(±10), 2872 (±10)	
-CH <sub>2</sub>	2926 (±10), 2853 (±10)	
=C-H	3082-3000	
-C≡N	2260-2200	
-C=C	2250-2040	
-C=O	Ácidos	1770-1750
	Sales ácidas	1610-1550
	Ésteres	1745-1725
	Aldehídos	1735-1715
	Cetonas	1720-1710
	Aminas	1700-1600
-C=N	1670-1618	

### 1.4.2 Difracción de rayos X

Difracción es un fenómeno general de todas las ondas, que se define como “cuando una onda de luz pasa por una esquina o borde de una abertura o rendija tiende a doblarse alrededor de esa barrera, lo que da una sombra geométrica del obstáculo” (ver Figura 14). Existen dos tipos de interferencias a la hora de que la onda interactúe con el obstáculo: la interferencia constructiva, donde la onda resultante es más grande que cualquiera de las ondas originales, y la interferencia destructiva, donde ambas ondas se cancelan exactamente entre sí y no queda ninguna onda. En la interferencia constructiva, la amplitud de la onda aumenta en muchos órdenes de magnitud, lo cual es la piedra angular de la teoría de la difracción. [40]



**Figura 14.** Ilustración geométrica de la Ley de Bragg. Adaptada de la referencia [40].

Todo material cristalino está formado por una disposición periódica de átomos. Puede haber muchas formas de interacción de los rayos X cuando entran en contacto con material cristalino. Se

recogen y analizan los picos de difracción para detectar interferencias constructivas. La interferencia constructiva obedece la ley de Bragg, mientras que la interferencia destructiva no. La muestra se expone a un haz de rayos X de longitud de onda ( $\lambda$ ) en un ángulo  $\theta$  con la superficie tangencial. Esta expresión está ley matemáticamente como:

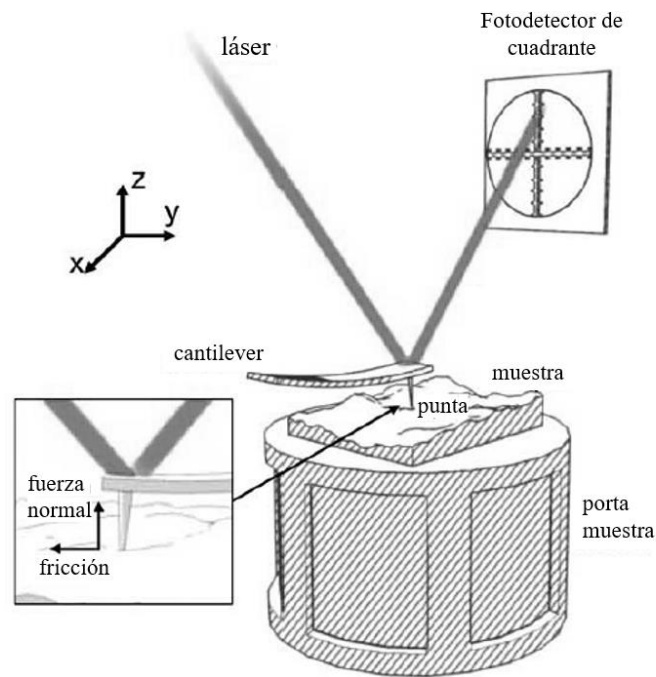
$$2d \cdot \text{sen}(\theta) = n\lambda$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es el espacio entre planos y  $\theta$  es el ángulo entre la radiación y los planos (ángulo de Bragg). [40]

### **1.5 Estudio de propiedades mecánicas de COF 2D por AFM**

El AFM es una de las herramientas más versátiles y utilizadas entre la familia de microscopios de barrido por sonda (SPM, en inglés, *Scanning Probe Microscopy*), pues es capaz de interactuar con la superficie de la muestra en una gran variedad de formas, principalmente de forma mecánica, electrónica o magnética, ofreciendo la posibilidad de estudiar todo tipo de propiedades de la muestra sobre la superficie. El AFM proporciona una imagen topográfica a escala nanométrica mediante una punta que puede interactuar mediante fuerzas de interacción débiles con la superficie de la muestra. [4]

El principio de funcionamiento del AFM está basado en un chip con voladizo (*cantilever*, en inglés) delgado con una punta muy afilada en el extremo apuntando hacia la muestra en dirección perpendicular al eje principal del voladizo y que interactúa con la muestra. A partir de esta interacción, el voladizo detecta las fuerzas de interacción generadas entre la punta y la superficie del material de estudio, las cuales corresponden a repulsiones electrostáticas y eléctricas de Van der Waals. Por otro lado, el movimiento de barrido se realiza mediante un tubo piezoeléctrico cilíndrico, que puede actuar como soporte para la sonda y/o la muestra (Figura 15). [4]



**Figura 15.** Diagrama esquemático de una sonda AFM interactuando con la superficie de muestra. Adaptado de la referencia [4]

Luego, mediante un haz de láser que se proyecta hacia la superficie superior del voladizo se puede medir la deflexión del este último en la dirección Z. El haz reflejado sobre el voladizo incide sobre un fotodiodo de cuatro segmentos. Además, tanto la deflexión vertical y lateral, como la fase de vibración y la amplitud de la punta del AFM que interactúan con la muestra, son utilizados para obtener imágenes de la topografía superficial, fricción y propiedades elásticas del material.

Por otro lado, Los materiales estructurales son una clase emergente de materiales funcionales que pueden usarse en catálisis, en separación molecular o como semiconductores, y sus bajas densidades son ventajosas al considerar aplicaciones mecánicas directas. Entre estos materiales, los COFs 2D son particularmente atractivos, pues dan paso a películas de monocapas delgadas, unidas bidimensionalmente mediante enlaces covalentes fuertes y la posibilidad de ajustar el tamaño de los poros en la nanoescala. Sin embargo, actualmente la comprensión de las propiedades mecánicas de los COFs 2D sigue siendo, en su mayoría, incompleta. [41]

En investigaciones recientes para medir el módulo de Young de los COFs 2D se encontraron valores que abarcan hasta 4 órdenes de magnitud, como lo son  $267 \pm 30$  GPa para una monocapa 2DP preparada en una interfaz aire-agua de una balanza Langmuir-Blodgett [42],  $3,4 \pm 0,2$  GPa para un polímero orgánico poroso fluorado (FPOP, en inglés, *fluorinated porous organic polymer*) llamado FPOP-100 [43],  $25,9 \pm 0,6$  GPa para  $\text{COF}_{\text{TTA-DHTA}}$  sintetizado mediante la reacción de base de Schiff de 2,5-dihidroxiteralaldehído (DHTA) con 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina

(TTA) [44] o 9 MPa para la prístina membrana del COF-42 obtenida mediante el método tradicional de polimerización interfacial [45]. Incluso, se han hallado discrepancias en los valores de un mismo COF 2D, por ejemplo, 21 GPa [46] y 158 GPa [47] para el COF-1. Es por esto que el estudio de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales es una investigación emergente y útil para futuras aplicaciones.

## 2. Objetivos

El objetivo general de la presente tesis consiste en estudiar las propiedades mecánicas de los COFs 2D en la nanoescala. En cuanto a los objetivos específicos se tiene:

1. Sintetizar COFs 2D en la nanoescala sobre superficies de mica.
2. Estudiar su morfología, espesor y las propiedades mecánicas de los COFs mediante la técnica del AFM.

## 3. Metodología experimental

Una vez definido el tema de investigación y para lograr los objetivos de este estudio se lleva a cabo un montaje experimental que inicia con la síntesis del COF TpBpy para luego ser exfoliado según diferentes técnicas utilizando diferentes solventes.

La síntesis del COF TpBpy se da mediante la reacción entre los monómeros bipyridina diamina (Bpy; IUPAC: 2,2'-bipyridina 5,5'-diamina; peso molecular:  $186 \text{ g mol}^{-1}$ ) y triformilfloroglucinol (Tp; IUPAC: 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboaldehído; peso molecular:  $216 \text{ g mol}^{-1}$ ). Para esto se emplea el método solvotermal en horno utilizando como catalizador ácido p-toluensulfónico (PTSA; IUPAC: ácido 4-metilbenceno-1-sulfónico, peso molecular:  $172 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Posteriormente, el COF obtenido se caracteriza utilizando técnica de difracción de rayos X (PDXR) con el fin de determinar su cristalinidad y espectroscopia infrarroja (IR) para detectar los enlaces en la estructura formada y así corroborar una síntesis efectiva. A continuación, el COF se exfolia para la obtención de nanoláminas orgánicas covalentes (CONs) empleando 5 metodologías de síntesis descendente, de las cuales 4 fueron reportadas ya en la literatura y 1 fue una combinación de las metodologías anteriores, diferenciándose en el solvente utilizado y la técnica de exfoliación. Finalmente, a todas las muestras se les tomaron imágenes en AFM de topografía para analizar sus superficies y sus propiedades mecánicas para obtener el módulo de Young de cada una. En la deposición sobre mica para las imágenes de AFM se utilizó técnica de deposición por gota (en inglés, *drop-casting*) de  $20 \mu\text{L}$  de la muestra y se dejó secar a temperatura ambiente.

### 3.1 Síntesis del COF

En un mortero de ágata se agregaron 125,79 mg de Bpy junto con 713,26 mg de PTSA y se molieron por 10 minutos. Se adicionó 189,63 mg de Tp y se continuó la molienda por 15 minutos

más. La mezcla se vierte en un vial junto con 500  $\mu\text{L}$  de agua desionizada. Se dejó reaccionando en un horno por 5 h a 60°C y luego se aumentó la temperatura a 90°C por 10 h. Luego, se dejó agitando junto con N,N-Dimetilacetamida (DMAc) para posteriormente lavarlo con DMAc y acetona en el soxhlet y dejado a secar a 150 °C por 24 h en estufa de vacío. Se caracteriza mediante espectroscopia infrarroja análisis en difracción de rayos X y AFM. [21]

### **3.2 Exfoliación con alcohol isopropílico**

Se sonica 1 mg de COF TpBpy junto con 1 mL de alcohol isopropílico (IPA) durante 1 hora a temperatura ambiente. La suspensión obtenida se centrifuga a 1000 rpm por 5 minutos. Para las imágenes AFM se utiliza un 1mg del CONs con 1 mL de IPA, se mezclan y se sonicán por 5 min, luego se depositan 20  $\mu\text{L}$  sobre mica. [26]

Además, debido a una posible alta concentración de la muestra, se le realizó un proceso de dilución. Para ello 100  $\mu\text{L}$  de muestra se diluyen en 900  $\mu\text{L}$  de IPA, el cual se mezcla en el vórtex, depositando 20  $\mu\text{L}$  sobre mica.

### **3.3 Exfoliación con diclorometano**

1,5 mg del COF se dispensan en 10 mL de diclorometano con agitación por 30 minutos a 1500 rpm. Luego, la mezcla se sonica a 40 kHz por 67 minutos a temperatura ambiente. Para las imágenes de AFM se depositan 20  $\mu\text{L}$  sobre mica. [48]

Para este procedimiento se realizó dos niveles de dilución de concentración. Por un lado, diluyendo 100  $\mu\text{L}$  de muestra en 900  $\mu\text{L}$  de diclorometano y, también, mezclando 500  $\mu\text{L}$  de muestra con 500  $\mu\text{L}$  de diclorometano. Luego, ambos se depositaron.

### **3.4 Exfoliación con metanol y sonicación**

5 mg del COF se suspenden en 10 mL de metanol, la mezcla se sonica por 4 horas para generar una dispersión homogénea. La dispersión resultante se centrifuga a 4000 rpm por 10 minutos, se recolecta el sobrenadante y este se centrifuga, nuevamente, a 10000 rpm por 10 minutos. El sobrenadante se deposita 20  $\mu\text{L}$  sobre mica. [49]

### **3.5 Exfoliación con metanol, molienda y sonicación**

En un mortero de ágata se muelen 30 mg de COF durante 30 min [22]. Se recogen 3 muestras de 2,5 mg del polvo y se sonicaron por 4 h, 6 h y 8 h, respectivamente, con 5 mL de metanol cada uno. Finalmente se centrifugan a 2000 rpm por 5 min y 10 min. Se realiza deposición sobre mica.

### 3.6 Exfoliación con rojo congo

Esta metodología se realizó utilizando como solvente una solución de rojo congo de 200 ppm. Para ello primero se calcula la concentración de la solución madre considerando que la masa molar del rojo congo es 696,665 g/mol.

$$g_{RC} = 10^{-3} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \cdot 1000 \cdot 696,665 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL}$$
$$g_{RC} = 69,66 \text{ mg}$$

Se prepara una disolución de 69,66 mg de rojo congo en 100 mL de agua destilada. Luego, para hacer solución buffer se pesan 950 mg de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> en 100 mL de agua destilada y 920 mg de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> en 100 mL de agua destilada. A continuación, se mezclan y agitan 3,9 mL de solución con NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 6,1 mL de solución Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y 90 mL de agua destilada.

La solución de rojo congo de 200 ppm corresponden a 28,71 mL, con 71,29 mL de agua destilada. Se repite el procedimiento volviendo a realizar la solución, pero ahora se añade una gota de HCl en agitación a 750 rpm alcanzando un pH de 2,98.

Finalmente, se agregaron 10 mg del COF a 60 mL de solución rojo congo de 200 ppm con agitación continua de 2000 rpm y 10 mg de COF en 60 mL de solución rojo congo con ácido clorhídrico (HCl) con la misma agitación. Después de 139 horas de agitación, la solución se filtra y se lava minuciosamente con N,N-dimetilformamida (DMF) para eliminar las moléculas de rojo congo absorbidas para la obtención de nanoláminas del COF 2D. Las nanoláminas exfoliadas se redispersaron en 5 mL de DMF antes de la caracterización. [50]

En la Tabla 2 se presenta un resumen comparativo con todas las metodologías empleadas.

**Tabla 2.** Resumen metodologías de exfoliación para COF TpBpy.

Metodología	Solvente	Tipo de exfoliación	Tiempo de exfoliación
1	Alcohol isopropílico	Sonicación	1 h
2	Diclorometano	Sonicación	67 min
3	Metanol	Sonicación	4 h
4	Metanol	Molienda y sonicación	0,5 h en mortero y 4, 6 y 8 h en agitación
5	Rojo congo	Química	139 h

## 4. Resultados y discusiones

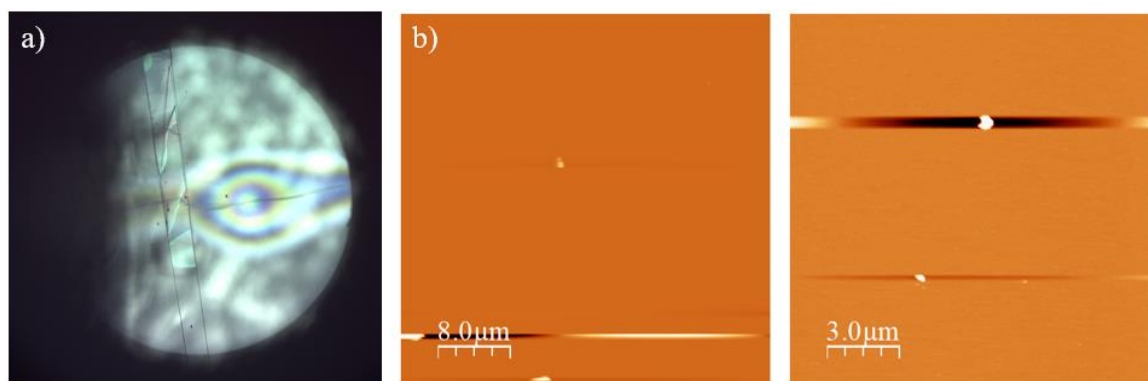
Las exfoliaciones mecánicas y por sonicación del COF TpBpy se realizaron de acuerdo con métodos ya reportados para otros tipos de COFs sin modificaciones. Las condiciones óptimas de síntesis de nanoláminas se determinaron según tratamiento de las imágenes y análisis de las propiedades mecánicas.

### 4.1 Síntesis del COF

La síntesis se llevó a cabo utilizando el método solvotermal según el procedimiento experimental de la Sección 3.2. En este método se muelen en un mortero de ágata 125,79 mg (0,68 mmol) de Bpy y 713,26 mg (4,15 mmol) de PTSA a temperatura ambiente por 10 minutos, observándose que la mezcla adquiere una tonalidad amarilla clara. Luego se añade 189,63 mg (0,88 mmol) de Tp y se muelen por 15 min, obteniéndose una mezcla con una tonalidad anaranjada. Una vez finalizado el lavado en soxhlet tanto con DMF como con acetona y el secado del COF durante 24 horas a 150°C en horno se obtuvo 152,7 mg de COF, correspondiente a un rendimiento del 48,4%, el que se sometió a caracterización por IR espectroscopia infrarroja de donde se puede observar en la Figura A1 que el COF fue sintetizado correctamente y a difractograma PDXR (Figura A2) que indica la efectividad de un plano cristalino y una distancia entre planos, según Ley de Bragg, de 3,35 Å.

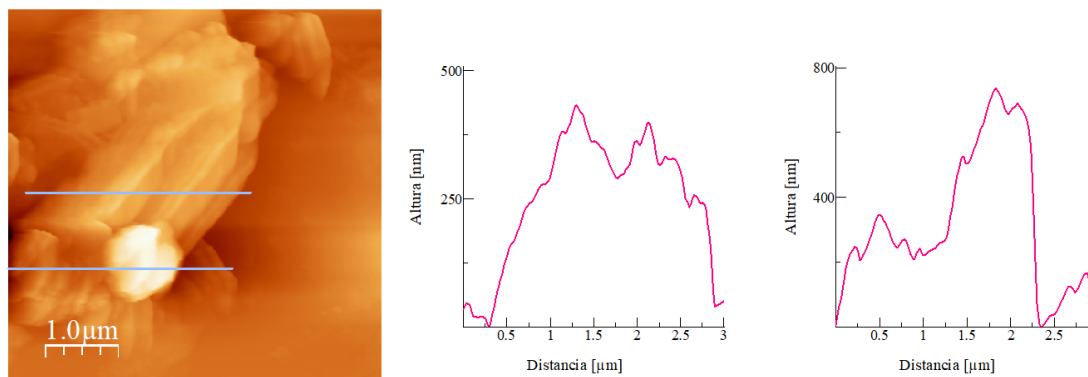
### 4.2 Metodología con alcohol isopropílico

El primer procedimiento de síntesis de nanoláminas se pesa 1 mg de COF y junto con 1 mL de alcohol isopropílico se sonica durante una hora a temperatura ambiente, junto con una posterior centrifugación a 1000 rpm por 5 min, para más detalle ver la Sección 3.3. A partir de la muestra obtenida, se realiza primeramente análisis de las nanoláminas diluidas, en ella no se encuentra suficiente muestra para observar (ver Figura 16), por lo que se prefiere analizar la muestra concentrada.



**Figura 16.** a) Imagen del óptico del AFM b) Imágenes AFM de la muestra diluida.

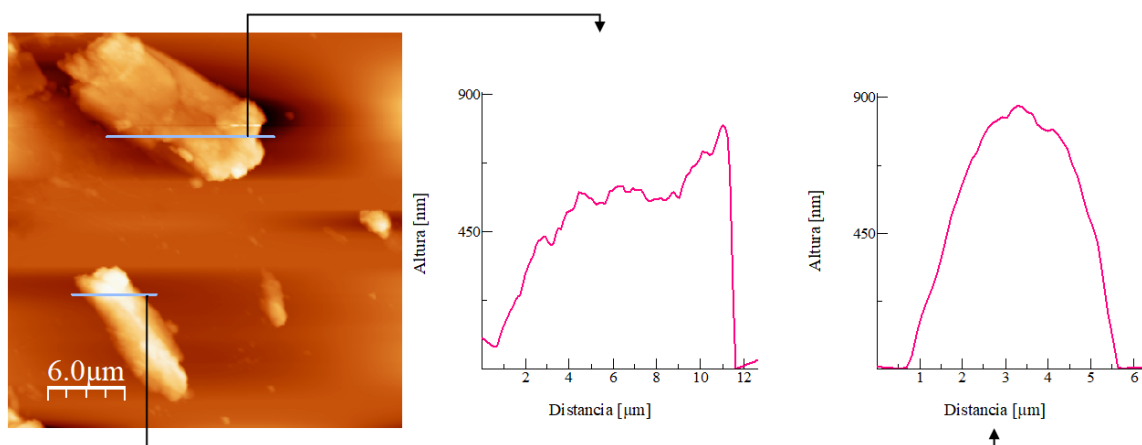
En la Figura 17 se pueden observar los perfiles de altura de la muestra concentrada, obteniéndose una altura promedio de 800 nm, según el análisis del resto de las imágenes AFM mostradas en la Figura C1 del anexo. Además, se observan restos de solvente en las imágenes. Debido a la suciedad que se observa sobre las superficies de la muestra se decide no medirle propiedades mecánicas.



**Figura 17.** Imagen AFM de la metodología con alcohol isopropílico con sus perfiles de altura.

### 4.3 Metodología con diclorometano

En este procedimiento se utiliza 1,5 mg de COF junto con 10 mL de diclorometano como solvente, los cuales se agitaron durante 0,5 h y se sonicación por 67 minutos a temperatura ambiente, una vez terminada la exfoliación se decidió hacer dos tipos de diluidos, una con 100 μL de muestra y otra con 500 μL de muestra ambas mezcladas con diclorometano hasta completar el mililitro. Primeramente, se observó la muestra concentrada (ver Figura 18 y C2 en anexos), encontrándose perfiles de altura e imágenes características, por lo que no se analizaron sus versiones diluidas. A partir de las imágenes se obtuvo una altura promedio de 800 nm con superficies más limpias que en la exfoliación anterior, pero con alturas similares.

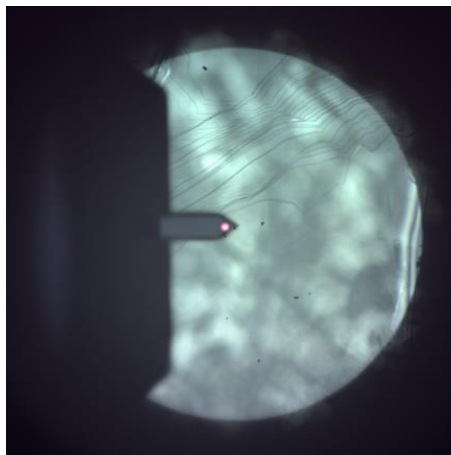


**Figura 18.** Imagen AFM de la metodología de exfoliación con diclorometano con sus perfiles de altura.



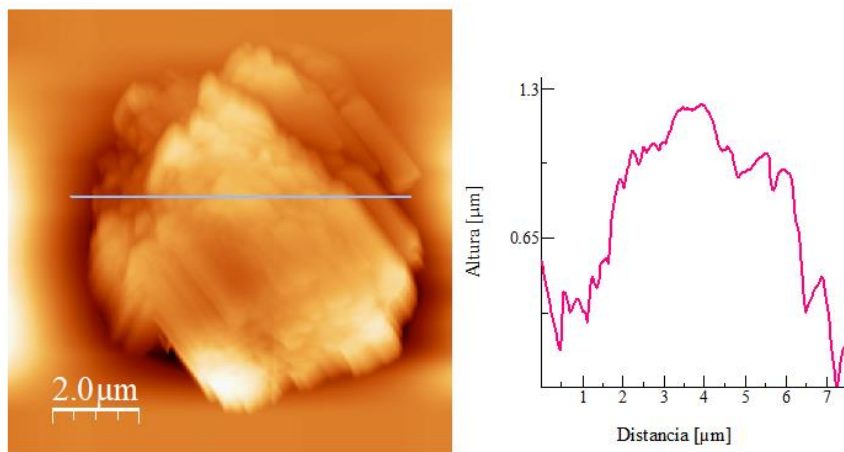
#### 4.4 Metodología con metanol

En esta metodología se utilizan 5 mg de COF con 10 mL de metanol como disolvente y se sonica por una hora, luego se centrifuga a 4000 rpm y 10000 rpm. Se realizó deposición luego de cada centrifugación y se caracterizó solo la muestra luego los 4000 rpm, puesto que en el óptico (ver Figura 19) ya se observaba poca densidad de muestra.



**Figura 19.** Imagen del óptico del equipo AFM.

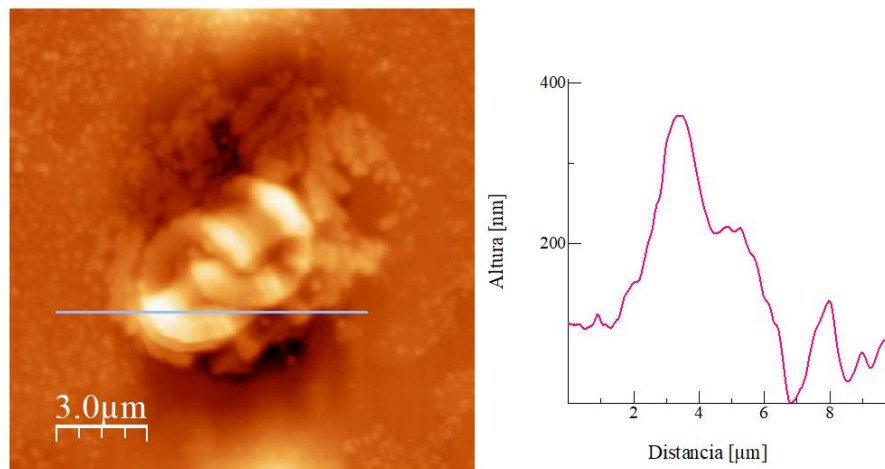
Por otro lado, las nanoláminas (ver Figura 20) tuvieron una altura de  $1,2 \mu\text{m}$ , más altas que la anterior. Se observó, también, síntesis de fibras con esta metodología y restos de COF con alturas considerablemente más bajas ( $\sim 40 \text{ nm}$ ) que las nanoláminas pero que no corresponden a disolvente, puesto que la altura del metanol es de  $1 \text{ nm}$ , según el estudio de las imágenes AFM del blanco (ver Figura C3 a) y b)).



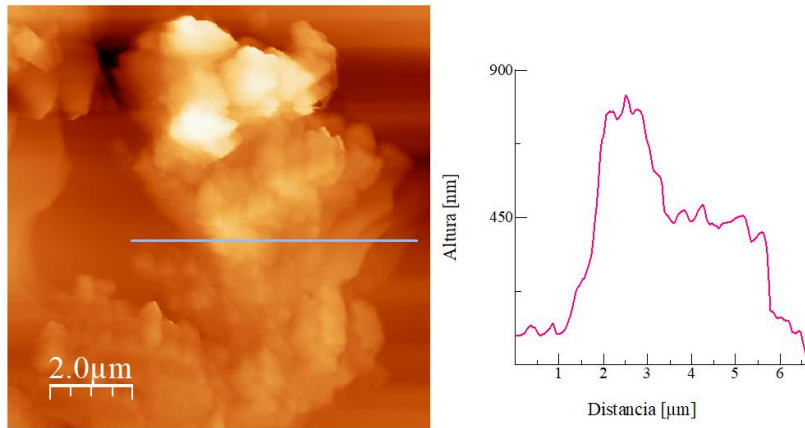
**Figura 20.** Imagen AFM de la metodología con metanol con su perfil de altura.

#### 4.5 Metodología con metanol molienda y sonicación

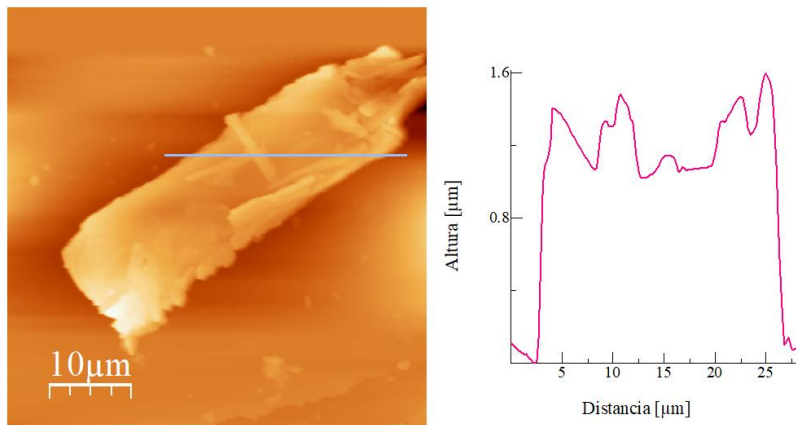
Para la preparación de esta metodología se hizo un estudio de las tres metodologías anteriores. A partir de ello se concluye que el disolvente que obtuvo mejores nanoláminas, es decir, con menos suciedad sobre superficie, fue el metanol de la tercera metodología pero que se podía variar la cantidad de tiempo en sonicación. Lo que se combinó con una metodología por bibliografía que molía en mortero inicialmente, ya que se estudió que en general las síntesis mecánicas tenían mejores resultados, es decir, se muelen 30 mg de COF en un mortero durante 30 min, luego se recolectan 3 muestras de 2,5 mg del polvo para ser sonicado con 5 mL de metanol por 4, 6 y 8 h, respectivamente. El procedimiento se muestra en la Sección 3.6. De acuerdo con la metodología, se obtuvo que la muestra sonicada 4 horas, en general, tuvo una altura de 400 nm (Figura 21), aunque no se observa la síntesis de nanolámina, más bien borujos de COF, y se formaron nanofibras con alturas de  $\sim 70$  nm (ver Figura C4 a)). Para la muestra sonicada 6 horas la altura de las nanoláminas y nanofibras fue de  $1 \mu\text{m}$ , con nanoláminas sucias en sus superficies (Figura 22 y C4 b)). Luego, la muestra sonicada 8 horas sintetizó nanoláminas de  $\sim 1,4 \mu\text{m}$  (ver Figura 23) y nanofibras de  $\sim 70$  nm de altura (ver Figura C4 c)). Las otras imágenes y perfiles para cada una se encuentran en el anexo C5.



**Figura 21.** Imagen AFM de la metodología de exfoliación con metanol y sonicación de 4 h con su perfil de altura.

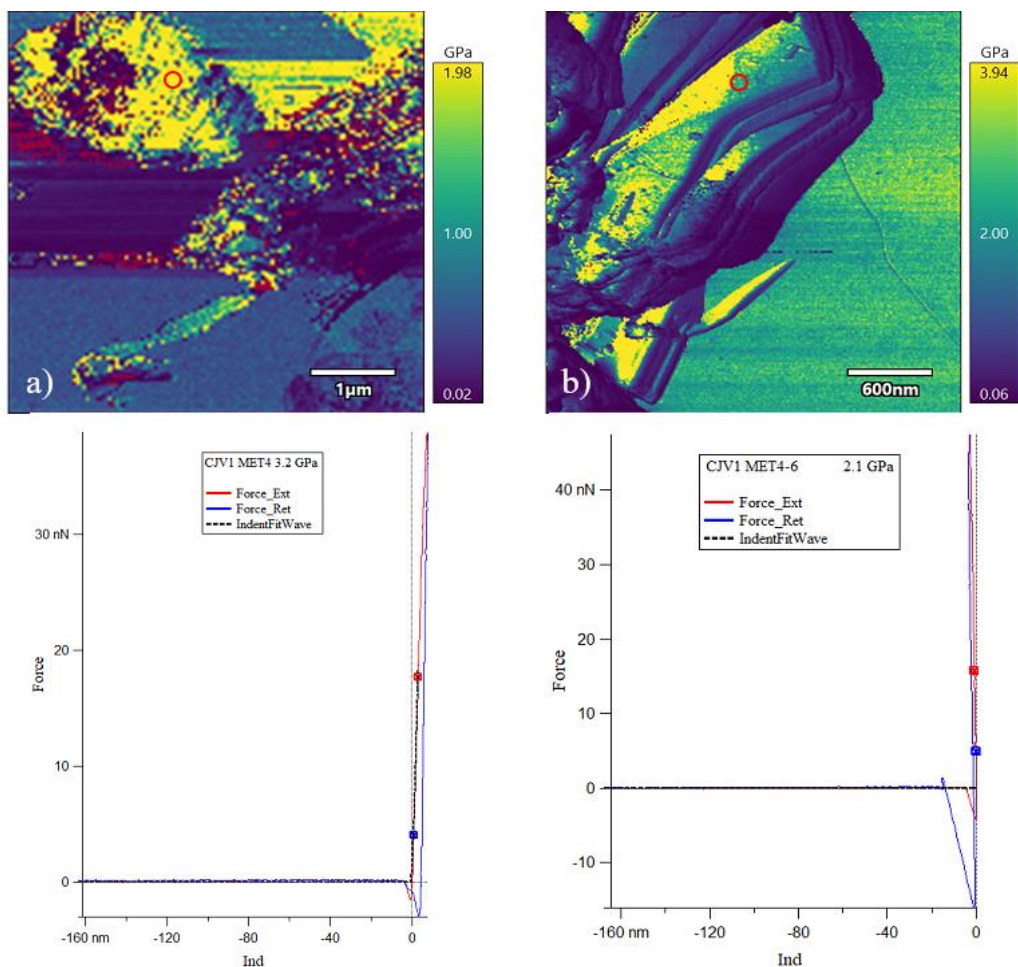


**Figura 22.** Imagen AFM de la metodología de exfoliación con metanol y sonicación de 6 h con su perfil de altura.



**Figura 23.** Imagen AFM de la metodología de exfoliación con metanol y sonicación de 8 h con su perfil de altura.

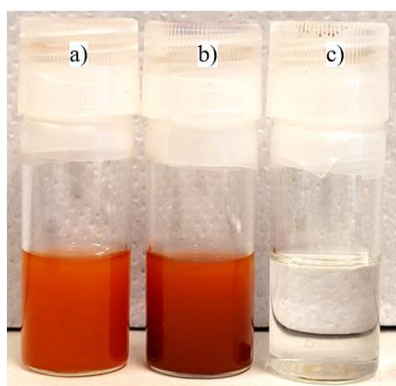
Con base en las imágenes de AFM analizadas, se puede observar que la cuarta metodología es la que tuvo mejores resultados en la morfología de las nanoláminas según lo estudiado en bibliografía [43], específicamente las que en su procedimiento de exfoliación fueron sonicadas por 6 y 8 horas, ya que ambas presentan nanoláminas bien sintetizadas y menor cantidad de borujos en superficie que el resto. Luego, se analizan sus propiedades mecánicas obteniéndose como resultado valores de  $2,1 \pm 1,2$  GPa para la metodología con 6 h de exfoliación y  $3,2 \pm 2,9$  GPa para la de 8 h. Las imágenes para el módulo de Young se presentar en la Figura 24.



**Figura 24.** Imágenes AFM del módulo de Young con sus respectivos gráficos de fuerza para nanoláminas sintetizadas en la cuarta metodología sonicadas por a) 8 horas y b) 6 horas. La curva de fuerzas corresponde a la zona en rojo indicada en la imagen.

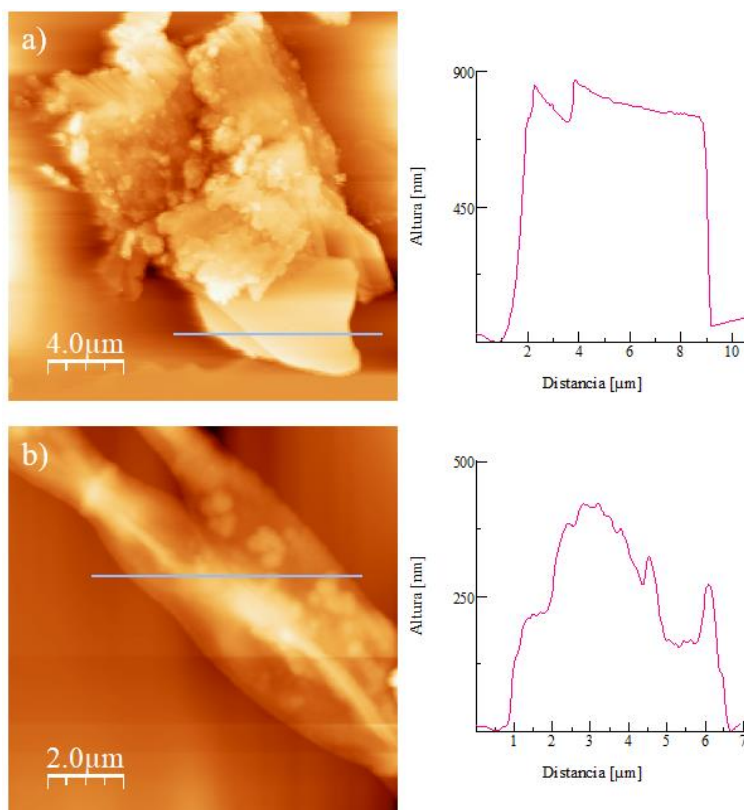
#### 4.6 Metodología con rojo congo

En esta última metodología se utilizó solución de rojo congo con y sin ácido (HCl) para exfoliar el COF. Finalizando el proceso de exfoliación, la solución de COF con rojo congo tuvo un color rojo anaranjado mientras que el COF con rojo congo y ácido era de un color rojo más opaco (Figura 25), dicha diferencia de color también se mostró en la deposición sobre mica, donde se podía observar que la concentración de la muestra con ácido era mayor.



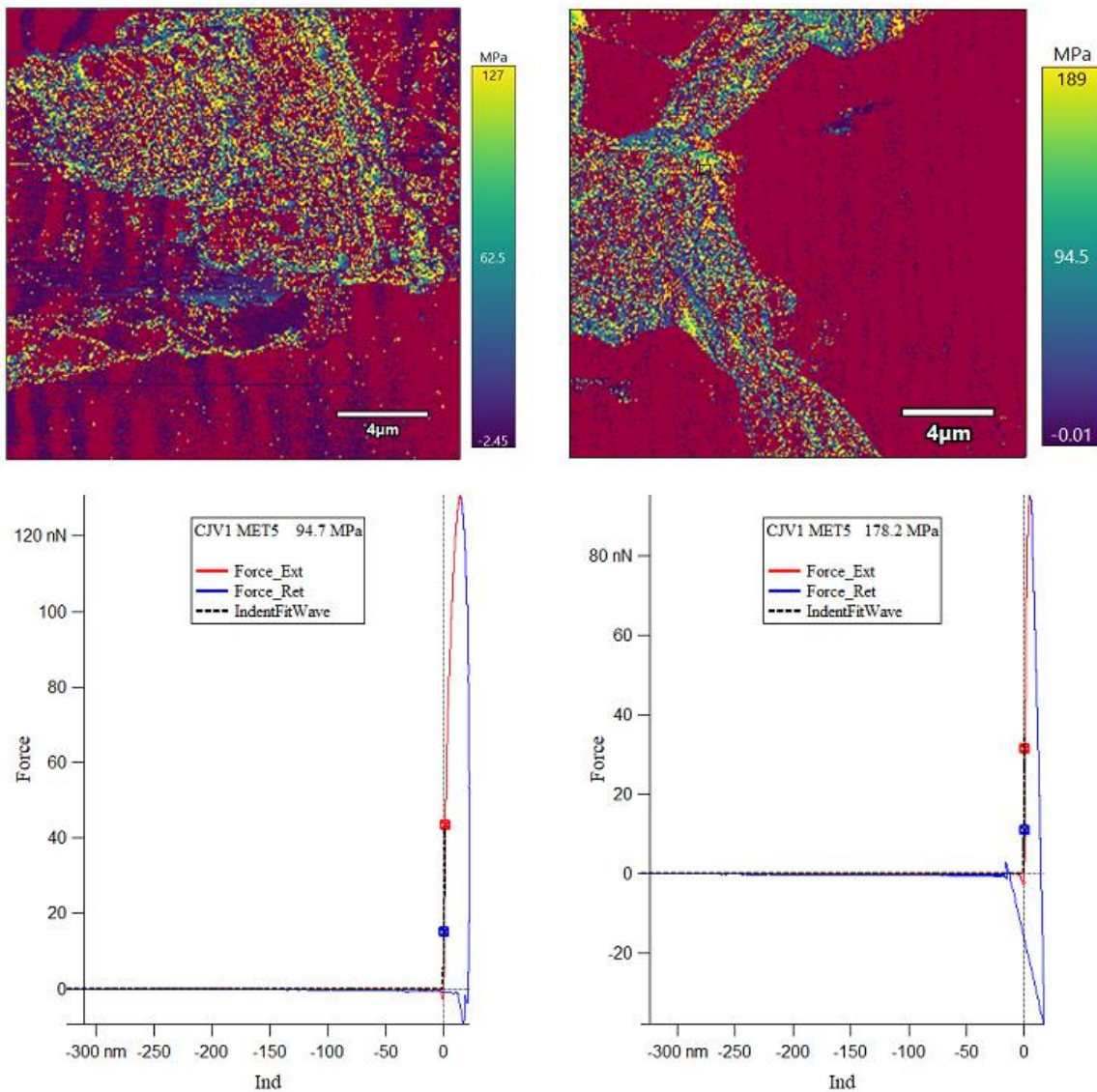
**Figura 25.** Soluciones a) COF con rojo congo, b) COF con rojo congo y ácido y c) blanco.

Luego, mediante el análisis de las imágenes de morfología de la muestra, se observó la correcta síntesis de nanoláminas, a pesar de presentar borujos en sus superficies expuestas, con altura de  $\sim 1,1 \mu\text{m}$  (Figura 26 a)). Además, se presenta la formación de nanofibras con altura de  $\sim 500 \text{ nm}$  (Figura 26 b)).



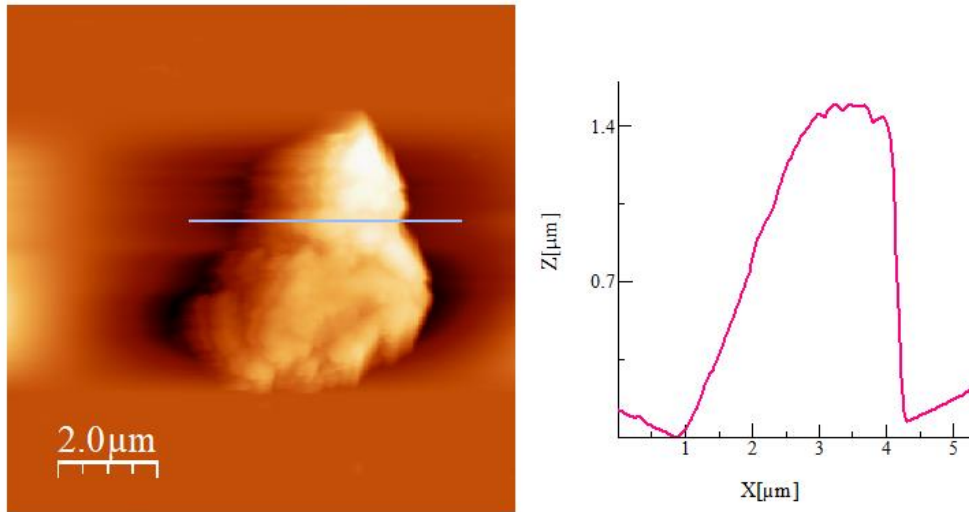
**Figura 26.** Imágenes AFM de la metodología de exfoliación con rojo congo con sus respectivos perfiles de altura para a) nanolamina y b) nanofibra.

Como se obtuvo una buena síntesis de láminas a partir del COF con este procedimiento, se estudian sus imágenes de propiedades mecánicas (ver Figura 27), obteniéndose un módulo de Young de  $178,2 \pm 89$  MPa para las nanofibras y  $94,7 \pm 57$  MPa para las nanoláminas.

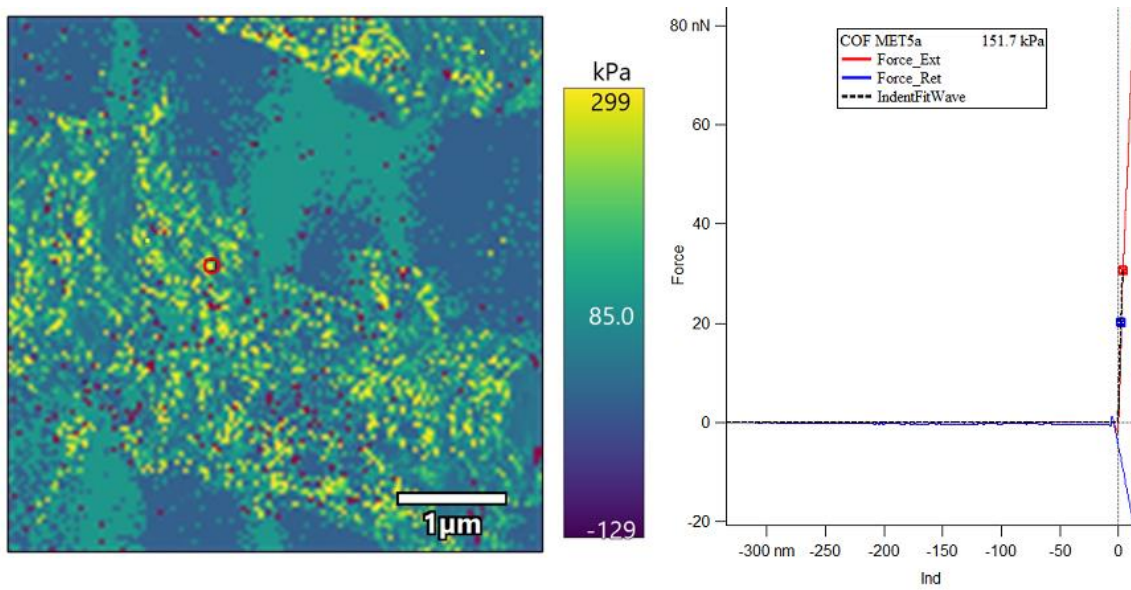


**Figura 27.** Imágenes AFM del módulo de Young con sus respectivos gráficos de fuerza a) nanoláminas y b) nanofibras sintetizadas en la metodología con rojo congo.

Por otro lado, a partir de las imágenes de AFM para la muestra con rojo congo y HCl, se obtiene una altura de  $1,4 \mu\text{m}$  (Figura 28). Para esta exfoliación no observó suciedad en sus superficies ni formación de nanofibras. En cuanto a sus propiedades mecánicas, se obtiene un módulo de Young de  $151,7 \text{ kPa}$  (Figura 29).



**Figura 28.** Imagen AFM de la metodología de exfoliación con rojo congo y ácido con su perfil de altura.



**Figura 29.** Imágenes AFM del módulo de Young con sus respectivos gráficos de fuerza para la metodología con rojo congo y ácido.

A continuación, se presenta una tabla resumen con los resultados obtenidos según cada metodología de exfoliación para el COF TpBpy.

**Tabla 4.** Resumen resultados metodologías de exfoliación para COF TpBpy.

Metodología	Morfología			Módulo de Young
	Suciedad	Nanofibra	Altura	
Con alcohol isopropílico	Sí	-	800 nm	-
Con diclorometano	No	-	800 nm	-
Con metanol y sonicación	No	40 nm	1,2 $\mu\text{m}$	-
Con metanol, molienda y sonicación 4 h	Sí	70 nm	400 nm	-
Con metanol, molienda y sonicación 6 h	Sí	1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	2,1 $\pm$ 1,2 GPa
Con metanol, molienda y sonicación 8 h	No	70 nm	1,4 $\mu\text{m}$	3,2 $\pm$ 2,9 GPa
Con rojo congo	Sí	500 nm	1,1 $\mu\text{m}$	178,2 $\pm$ 89 MPa para nanofibra 94,7 $\pm$ 57 MPa para nanolámina
Con rojo congo y ácido	No	-	1,4 $\mu\text{m}$	151,7 kPa



## 5. Conclusiones

Los COFs se han situado en la industria como nanomateriales con un gran potencial en aplicaciones. En específico, los métodos simples y eficientes para la exfoliación de COFs en volumen para la obtención de nanoláminas son formas factibles de mejorar la procesabilidad de los COFs, lo que permite que las nanoláminas posean tanto las ventajas de los COFs como de los polímeros 2D. Luego de los procesos de exfoliación, la formación de coloides y la dispersión altamente concentrada puede mejorar el rendimiento de las aplicaciones del COF y ampliar su gamma de utilidades. En comparación con los COFs en polvo, las nanoláminas han ampliado sus aplicaciones desde separación molecular, pasando por almacenamiento de energía, catálisis, sensores y aplicaciones biológicas hasta retardantes de llamas. En este estudio, basándose en las interacciones débiles/fuertes entre capas, se introdujeron varias estrategias como la exfoliación, mediante distintas metodologías Top-Down como son la sonicación, mecánica y la química por separado o la combinación de ellas para la preparación de nanoláminas.

En esta investigación se presentaron 5 metodologías diferentes de síntesis de nanoláminas a partir de COF. Para ello, primeramente, se sintetizó el COF TpBpy, basado en un enlace ceto-enamina según lo expuesto en la espectroscopía IR, mediante una metodología solvotermal ya reportada, obteniendo un rendimiento de aproximadamente 48%, , y con buena cristalinidad de acuerdo con el difractograma.

En cuanto las metodologías de exfoliación, se llevaron a cabo 5 tipos, y se estudió su morfología y a dos de ellas se les midieron sus propiedades mecánicas mediante microscopia de fuerzas atómicas. A partir de los resultados, se tiene que las nanoláminas más bajas fueron obtenidas en las metodologías con alcohol isopropílico y diclorometano con alturas de ~800 nm, y las más altas en las metodologías con metanol, molienda y sonicación y con rojo congo con ~1,1 y ~1,4  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Además, se observa la síntesis de nanofibras en los procedimientos con metanol y sonicación, con metanol, molienda y sonicación y con rojo congo, siempre con altura promedio menor a las nanoláminas. Se puede concluir que para el COF TpBpy las nanoláminas son de grandes alturas, en comparación con las obtenidas por bibliografía (del orden de ~1 a ~10 nm) para las mismas metodologías de exfoliación utilizadas en esta investigación.

Finalmente, se obtienen módulos de Young para las metodologías con metanol, molienda y sonicación y con rojo congo, en donde para la primera el valor es del orden de los GPa y la segunda de los MPa tanto para la nanolámina como la nanofibra, por lo tanto, una exfoliación con rojo congo da CONs menos rígidos, más aún si es de rojo congo con HCl. Así mismo, el módulo de elasticidad es menor para las nanofibras, lo que indicaría una menor rigidez en este tipo de material. Obteniéndose que el procedimiento que sintetizó nanoláminas de COF menos rígidas fue la quinta, exfoliada con solución de rojo congo. De los valores reportados en la Sección 1.5 para módulos de Young, se puede observar que lo encontrado para el COF TpBpy sigue estando dentro del rango, a

pesar de que este sea bastante amplio. De todas formas, una mejor comparación sería con el  $\text{COF}_{\text{TTA-DHTA}}$ , pues también es base de Schiff, cuyo módulo es de 25,9 GPa, aproximadamente 10 veces mayor al obtenido en este estudio, por lo que es importante mencionar que la rigidez del material puede ser considerada suficientemente alta o baja dependiendo de la aplicación que se le dará posteriormente.

A pesar de que las propiedades mecánicas representan una variable intrínseca fundamental de los nanomateriales, puede existir una gran cantidad de defectos estructurales que alteran sus propiedades, en particular, la rigidez del COF, además, para una misma síntesis de un COF se pueden emplear diferentes metodologías de exfoliación para generar nanoláminas, lo que aporta, nuevamente, a una discrepancia en los valores buscados, por lo que se necesitaría de mayores estudios que permitan determinarlo considerando el cambio de diferentes variables.

## Bibliografía

- [1] H. Abuzeid, A. EL-Mahdy y S.-W. Kuo, «Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications,» *Giant*, vol. 6, p. 100051, 2021.
- [2] A. Rodríguez, E. Rico, C. Sierra y O. Rodríguez, «Redes Organicas: La evolucion de los polimeros,» *Informador Técnico*, vol. 82, pp. 128-130, 2018.
- [3] N. Li, J. Du, D. Wu, J. Liu, N. Li, Z. Sun, G. Li y Y. Wu, «Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment,» *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 108, pp. 154-166, 2018.
- [4] J. Roa, G. Oncins, F. Sanz y M. Segarra, «Calculation of Young's modulus value by means of AFM,» *Recent Pat Nanotechnol*, vol. 5, n° 1, pp. 27-36, 2011.
- [5] S.-Y. Ding y W. Wang, «Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications,» *Chemical Society Reviews*, vol. 42, p. 548, 2013.
- [6] H. Li y J. L. Brédas, «Impact of Structural Defects on the Elastic Properties of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks (2D COFs) under Tensile Stress,» *Chemistry of Materials*, vol. 33, n° 12, p. 12, 2021.
- [7] J. Hulla, S. Sahu y A. Hayes, «Nanotechnology: History and future,» *Human & Experimental Toxicology*, vol. 34, n° 12, pp. 1318-1321, 2015.
- [8] «National Nanotechnology Initiative,» Drupal, 2021. [En línea]. Available: [www.nano.gov/about-nanotechnology](http://www.nano.gov/about-nanotechnology). [Último acceso: 17 junio 2023].
- [9] P. Kumar, K.-H. Kim, V. Bansal y P. Kumar, «Nanostructured materials: A progressive assessment and future direction for energy device applications,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 353, pp. 113-141, 2017.
- [10] E. Mohamed, «Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control,» *Environmental Management and Sustainable Development*, vol. 6, n° 2, pp. 429-424, 2017.
- [11] D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan y K. Kurashima, «Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation,» *Applied Physics Letters*, vol. 73, n° 17, pp. 2441-2443, 1998.

- [12] Z. Rafiei-Sarmazdeh, S. Zahedi-Dizaji y A. Kafi Kang, «Two-Dimensional Nanomaterials,» de *Nanostructures*, 2020.
- [13] P. Waller, F. Gándara y O. Yaghi, «Chemistry of Covalent Organic Frameworks,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, n° 12, pp. 3053-3063, 2015.
- [14] N. Huang, P. Wang y D. Jiang, «Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs,» *Nature Reviews Materials*, vol. 1, 2016.
- [15] C. Gao, J. Li, S. Yin, J. Sun y C. Wang, «Twist Building Blocks from Planar to Tetrahedral for the Synthesis of Covalent Organic Frameworks,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, n° 8, pp. 3718-3723, 2020.
- [16] J. Li, X. Jing, Q. Li, S. Li, X. Gao, X. Feng y B. Wang, «Bulk COFs and COF nanosheets for electrochemical energy storage and conversion,» *Chemical Society Reviews*, vol. 49, p. 3565–3604, 2020.
- [17] S. Lyle, P. Waller y O. Yaghi, «Covalent Organic Frameworks: Organic Chemistry Extended into Two and Three Dimensions,» *Trends in Chemistry*, vol. 1, n° 2, pp. 172-184, 2019.
- [18] C. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, C. Yang, J. Wu y W. Hu, «2D Covalent Organic Frameworks: From Synthetic Strategies to Advanced Optical-Electrical-Magnetic Functionalities,» *Advanced Material*, vol. 34, pp. 2102290-2102290, 2022.
- [19] S. Bhunia, K. Deo y A. Gaharwar, «2D Covalent Organic Frameworks for Biomedical Applications,» *Advanced Functional Materials*, vol. 30, n° 27, p. 2002046, 2020.
- [20] W. Wang, W. Zhao, H. Xu, S. Liu y W. Huang, «Fabrication of ultra-thin 2D covalent organic framework nanosheets and their application in functional electronic devices,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 429, p. 213616, 2021.
- [21] G. Icaza, Síntesis de redes orgánicas covalentes (COFs) basadas en reacciones de bases de Schiff como soporte de complejos fotocatalíticos, Santiago, Chile: Universidad de Chile, 2022.
- [22] S. Chandra, S. Kandambeth, B. Biswal, B. Lukose, S. Kunjir, M. Chaudhary, R. Babarao, T. Heine y R. Banerjee, «Chemically Stable Multilayered Covalent Organic Nanosheets from Covalent Organic Frameworks via Mechanical Delamination,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 47, pp. 17853-17861, 2013.
- [23] S. Wang, Q. Wang, P. Shao, Y. Han, X. Gao, L. Ma, S. Yuan, X. Ma, J. Zhou, X. Feng y W. Bo, «Exfoliation of Covalent Organic Frameworks into Few-Layer Redox-Active

Nanosheets as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, n° 12, pp. 4258-4261, 2017.

- [24] M. A. Khayum, S. Kandambeth, S. Mitra, S. B. Nair, A. Das, S. S. Nagane, R. Mukherjee y R. Barnejee, «Chemically Delaminated Free-Standing Ultrathin Covalent Organic Nanosheets,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, n° 50, pp. 15604-15608, 2016.
- [25] I. Berlanga, M. L. Ruiz-González, J. M. González-Calbet, J. Fierro, R. Mas-Ballesté y F. Zamora, «Delamination of layered covalent organic frameworks,» *Small*, vol. 7, n° 9, p. 1207–1211, 2011.
- [26] G. Das, B. P. Biswal, S. Kandambeth, V. Venkatesh, G. Kaur, M. Addicoat, T. Heine, S. Verma y R. Bernajee, «Chemical sensing in two dimensional porous covalent organic nanosheets,» *Chemical Science*, vol. 6, pp. 3931-3939, 2015.
- [27] Y. Peng, Y. Huang, Y. Zhu, B. Chen, L. Wang, Z. Lai, Z. Zang, M. Zhao, C. Tan , N. Yang, F. Shao, Y. Han y H. Zhang, «Ultrathin Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets: Preparation and Application in Highly Sensitive and Selective DNA Detection,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 25, pp. 8698-8704, 2017.
- [28] S. Mitra, S. Kandambeth, B. Biswal, A. Khayum, C. Chouhury, M. Mehta, G. Kaur, S. Bernajee, A. Prabhune, S. Verma, S. Roy, U. Kharul, R. Banerjee y 4, «Self-Exfoliated Guanidinium-Based Ionic Covalent Organic Nanosheets (iCONs),» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 8, pp. 2823-2828, 2016.
- [29] L. Wang, C. Zeng, H. Xu, P. Yin, D. Chen, J. Deng, M. Li, N. Zheng, C. Gu y Y. Ma, «A highly soluble, crystalline covalent organic framework compatible with device implementation,» *Chemical Science*, vol. 10, n° 4, pp. 1023-1028, 2019.
- [30] N. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin y L. Porte, «Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 21, pp. 6678-6679, 2008.
- [31] J. Dienstmaier, A. Gigler, A. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichlmaier, W. Heck y M. Lackinger, «Synthesis of well-ordered COF monolayers: surface growth of nanocrystalline precursors versus direct on-surface polycondensation,» *ACS Nano*, vol. 5, n° 12, p. 9737, 2011.

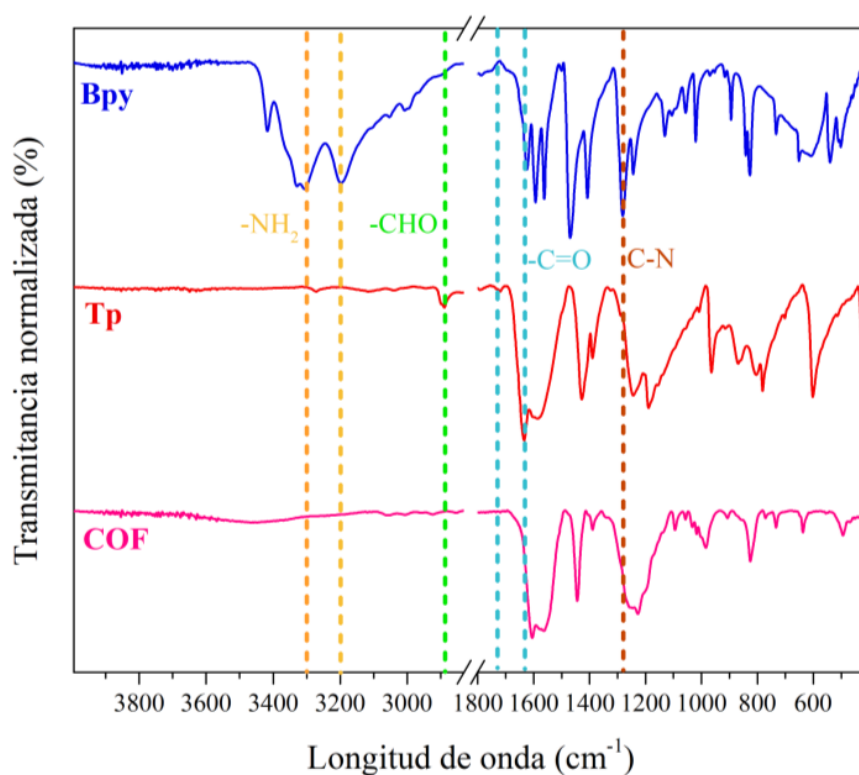
- [32] Z. X. Y. Y. T. W. M. J. L. S. Xu L, «Surface-confined crystalline two-dimensional covalent organic frameworks via on-surface Schiff-base coupling,» *ACS Nano*, vol. 7, n° 9, pp. 8066-8073, 2013.
- [33] W. A. M. A. L. M. S. E. S. V. S. M. P. J. D. W. Colson JW, «Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene,» *Science*, vol. 332, n° 6026, pp. 228-231, 2011.
- [34] B. Sun, J. Li, W.-L. Dong, M.-L. Wu y D. Wang, «Selective Growth of Covalent Organic Framework Ultrathin Films on Hexagonal Boron Nitride,» *J. Phys. Chem C*, vol. 120, pp. 14706-14711, 2016.
- [35] K. Dey, M. Pal, K. Charan Rout, S. Kunjattu, A. Das, R. Mukherjee, U. Kharul y R. Barnejee, «Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 37, pp. 13083-13091, 2017.
- [36] J. Feldblyum, C. McCreery, S. Andrews, T. Kurosawa, E. Santos, V. Duong, L. Fang, A. Ayzner y Z. Bao, «Few-layer, large-area, 2D covalent organic framework semiconductor thin films,» *Chemical Communications*, vol. 51, n° 73, pp. 13894-13897, 2015.
- [37] S. F. S. J. M. R. Z. R. J. Y. S. A. Z. W. Dai W, «Synthesis of a Two-Dimensional Covalent Organic Monolayer through Dynamic Imine Chemistry at the Air/Water Interface,» *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 55, n° 1, pp. 213-217, 2016.
- [38] K. Liu, H. Qi, R. Dong, R. Shivhare, M. Addicoat, T. Zhang, H. Sahabudeen, T. Heine, S. Mannsfeld, U. Kaiser, Z. Zheng y X. Feng, «On-water surface synthesis of crystalline, few-layer two-dimensional polymers assisted by surfactant monolayers,» *Nat. Chem*, vol. 11, pp. 994-1000, 2019.
- [39] A. A. Ismail, F. R. Voort y J. Sedman, «Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications,» *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 18, pp. 93-139, 1997.
- [40] A. Bishnoi, S. Kumar y N. Joshi, «Wide-Angle X-ray Diffraction (WXRd): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites,» de *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, 2017, pp. 313-337.
- [41] H. Li y J.-l. Brédas, «Impact of Structural Defects on the Elastic Properties of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks (2D COFs) under Tensile Stress,» de *Chemistry of Materials*, 33, 12, 2021, pp. 4529-4540.

- [42] H. Sahabudeen, H. Qi, B. Glatz, D. Tranca, R. Dong, Y. Hou, T. Zhang, C. Kuttner, T. Lehnert, G. Seifert, U. Kaiser, A. Fery, Z. Zheng y X. Feng, «Wafer-sized multifunctional polyimine-based two-dimensional conjugated polymers with high mechanical stiffness,» *Nature Communications*, vol. 7, p. 13461, 2016.
- [43] S. Mukherjee, Z. Zeng, M. Shirolkar, P. Samanta, A. Chaudhari, J.-C. Tan y S. Ghosh, «Self-Assembled, Fluorine-Rich Porous Organic Polymers: A Class of Mechanically Stiff and Hydrophobic Materials,» *Chem. Eur. J.*, vol. 24, p. 11771, 2018.
- [44] Q. Hao, C. Zhao, B. Sun, C. Lu, J. Liu, M. Liu, L.-J. Wan y D. Wang, «Confined Synthesis of Two-Dimensional Covalent Organic Framework Thin Films within Superspreading Water Layer,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 38, pp. 12152-12158, 2018.
- [45] Z. Wang, Q. Yu, Y. Huang, H. An, Y. Zhao, Y. Feng, X. Li, X. Shi, J. Liang, F. Pan, P. Cheng, Y. Chen, S. Ma y Z. Zhang, «PolyCOFs: A New Class of Freestanding Responsive Covalent Organic Framework Membranes with High Mechanical Performance,» *ACS Cent. Sci.*, vol. 5, n° 8, pp. 1252-1359, 2019.
- [46] P. Zhu y V. Meunier, «Electronic properties of two-dimensional covalent organic frameworks,» *J. Chem. Phys.*, vol. 137, n° 24, p. 244706, 2012.
- [47] M. Suárez-Villagrán, T. Botari, J. Miller y L. Machado, «Prediction of strain-controlled adhesion in a single-layer covalent organic framework,» *Carbon*, vol. 143, pp. 172-178, 2019.
- [48] G. Li, K. Zhang y T. Tsuru, «Two-Dimensional Covalent Organic Framework (COF) Membranes Fabricated via the Assembly of Exfoliated COF Nanosheets,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 10, pp. 8433-8436, 2017.
- [49] J. Dong, Z. Qiao, Y. Pan, S. Bo Peh, Y. DI Yuan, Y. Wang, L. Zhai, H. Yuan, Y. Cheng, H. Liang, B. Liu y D. Zhao, «Encapsulation and Protection of Ultrathin Two-Dimensional Porous Organic Nanosheets within Biocompatible Metal–Organic Frameworks for Live-Cell Imaging,» *Chemistry Materials*, vol. 31, pp. 4897-4912, 2019.
- [50] L.-L. Liu, J. Chen, Y. Zhang, C.-X. Yu, W. Du, X.-Q. Sun, J.-L. Zhang, F.-L. Hu, Y. Mi y L.-F. Ma, «Fabrication of ultrathin single-layer 2D metal–organic framework nanosheets with excellent adsorption performance via a facile exfoliation approach,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, pp. 546-555, 2021.

## Anexos

### Anexo A. Caracterizaciones estándares del COF

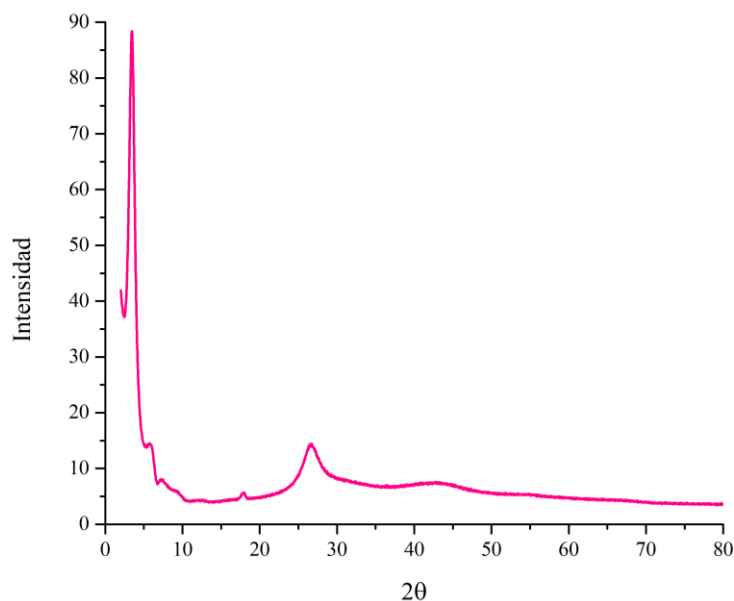
Una vez sintetizado el COF TpBpy se le realizan dos caracterizaciones, por un lado, la espectroscopía infrarroja indica que el material no contiene trazas de bipyridina en su estructura debido a que no presenta los picos del enlace N-H entre el rango 3400-3200 [cm<sup>-1</sup>] que sí aparecen en el espectro del monómero BPY, tampoco se observan las bandas de los grupos aldehídos pertenecientes al monómero TP en la longitud de onda de 2900 [cm<sup>-1</sup>] y, a su vez, no se presenta el enlace C=O en 1640 [cm<sup>-1</sup>]. Finalmente, se aprecia la aparición del enlace C-N en 1290 [cm<sup>-1</sup>], lo que confirma la formación del enlace ceto-enamina.



**Figura A1.** Espectroscopía infrarroja del COF sintetizado.

En cuanto al difractograma expuesto en la Figura 17, se observa un pico angosto de mayor intensidad en, aproximadamente, 3,5° ( $2\theta$ ), lo que indica la efectividad de un plano cristalino. Por otro lado, se muestra que en el ángulo 26,54° se produce un pico de menor intensidad, pero mayor anchura, insinuando la presencia de apilamientos en el plano  $\pi$ - $\pi$  entre las capas del COF. Además, se pueden observar picos pequeños en los ángulos 6,1° y 17,9°.





**Figura A2.** Diffractograma PXR del COF.

Por otro lado, aplicando la Ley de Bragg, donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (1,54, valor constante referido del cobre),  $d$  es el espacio entre planos y  $\theta$  es el ángulo entre la radiación y los planos, se obtiene que

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta)$$

$$1 \cdot 1,54 = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \rightarrow d = \frac{1,54}{2 \cdot \text{sen}(\theta)}$$

Donde  $2 \cdot \theta = 26,54 \rightarrow \theta = 13,27$ . Luego, la distancia entre los planos es de 3,35 Å.

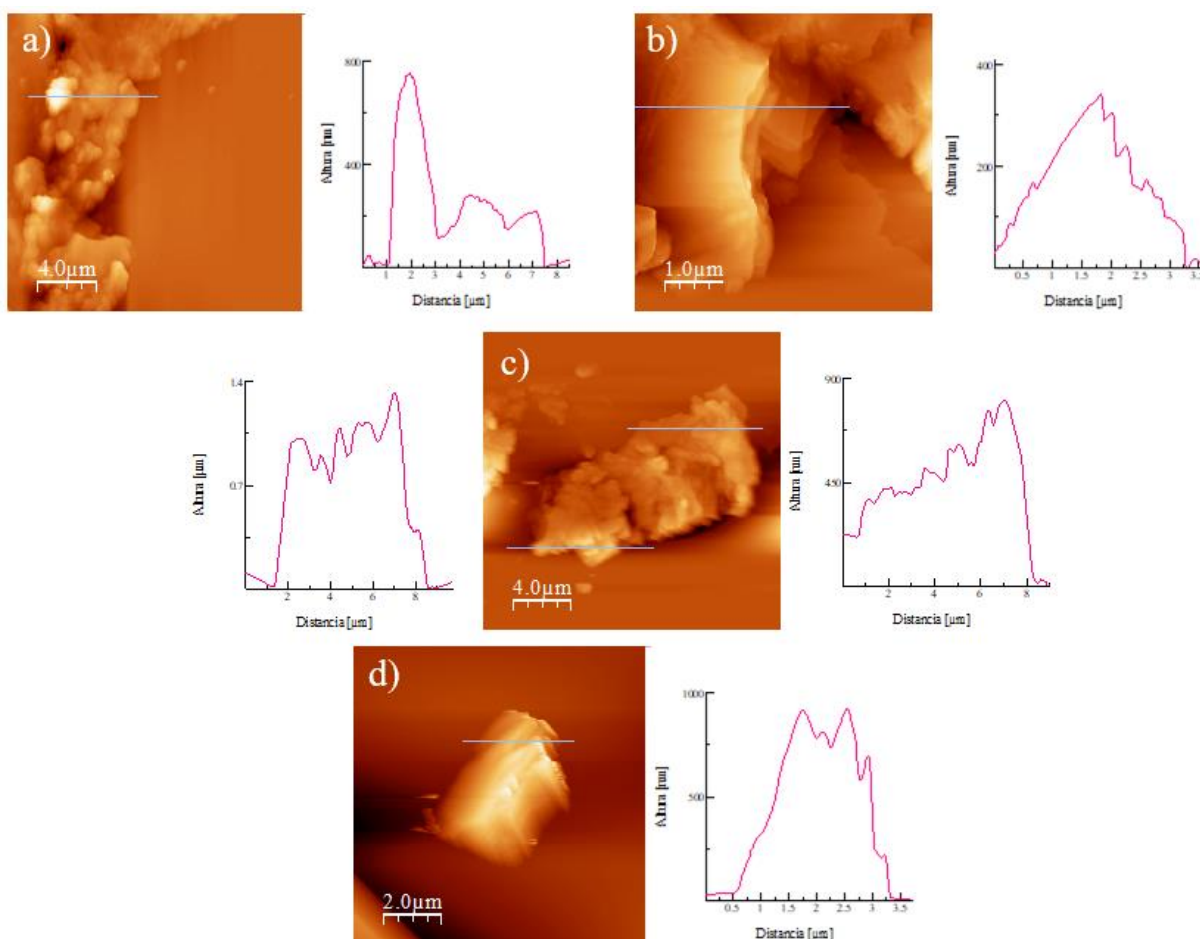
### **Anexo B. Materiales e instrumentación utilizada**

En el proceso de síntesis del COF se utiliza 2,2-bipiridina-5,5-diamina (Bpy) con 95% de pureza, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp) con 95% de pureza sintetizadas en Angene y ácido p-toluensulfónico monohidratado (PTSA) sintetizado en Sigma-Aldrich. Como solventes se utilizan N,N-Dimetilacetamida y acetona. Para las metodologías de exfoliación se utilizó alcohol isopropílico, diclorometano, N,N-dimetilformamida sintetizados en Merck KGaA, metanol sintetizado en Scharlab y solución de Rojo Congo de Sigma Aldrich.

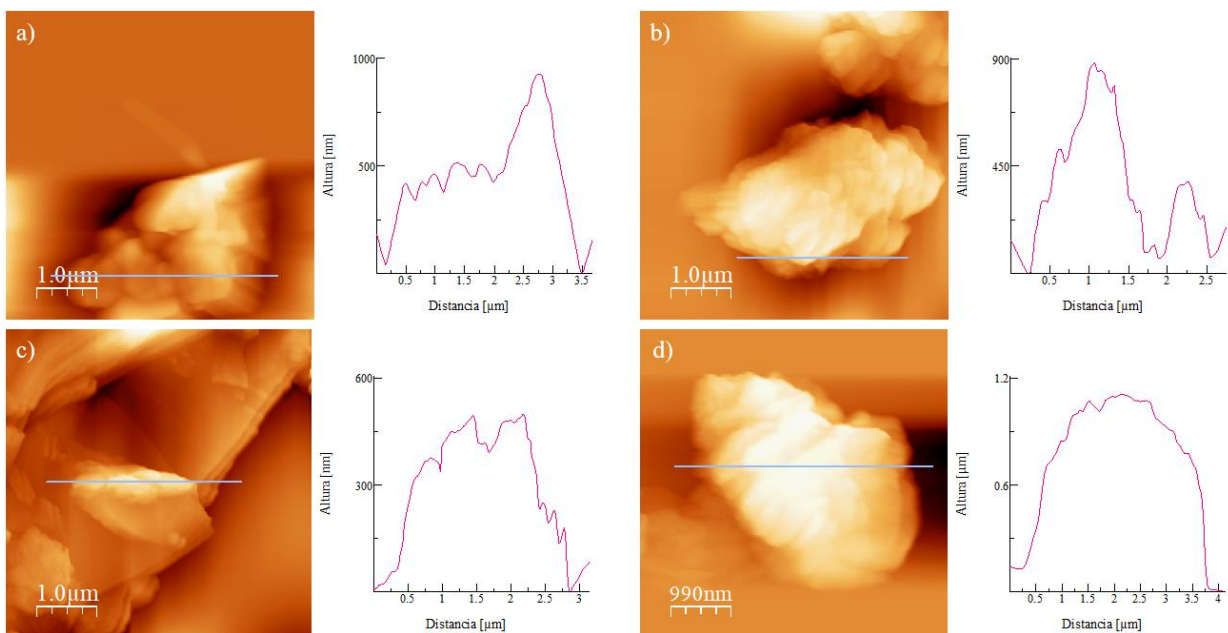
Los equipos utilizados en las caracterizaciones del COF se encuentran en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, para los espectros FTIR se utiliza el equipo Thermo Nicolet iS10, utilizando el software de análisis OMNICTM Spectra Software ubicado en el Laboratorio de Caracterización de Materiales del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM), para el difractograma el equipo se ubica en el Laboratorio

de Cristalografía y Difracción de rayos X del Departamento de Física, y para el AFM el equipo corresponde a Jupiter XR utilizando el software Asylum Research AFM ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica e Inorgánica del DIQBM, para el cálculos de los módulos de Young se utilizó el método de Hertz. Para la síntesis del polímero se utilizó un mortero de ágata y pistilo, horno de secado al vacío es LabTech LVO-2030, horno para la síntesis CIETEC, bomba de vacío Rocker Chemker 410, pesa radwag AS821220.R2, agitador DLAB MSH280-Pro LabTech y manta calefactora corresponde a la marca BIOBASE, todos ubicados en el Laboratorio de Fisicoquímica e Inorgánica del DIQBM. En cuanto a los equipos utilizados en las exfoliaciones, se usó sonicador BIOBASE UC-30A, y centrífuga Hermle Laborotechnik GmbH tipo Z 326, ubicada en el Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM.

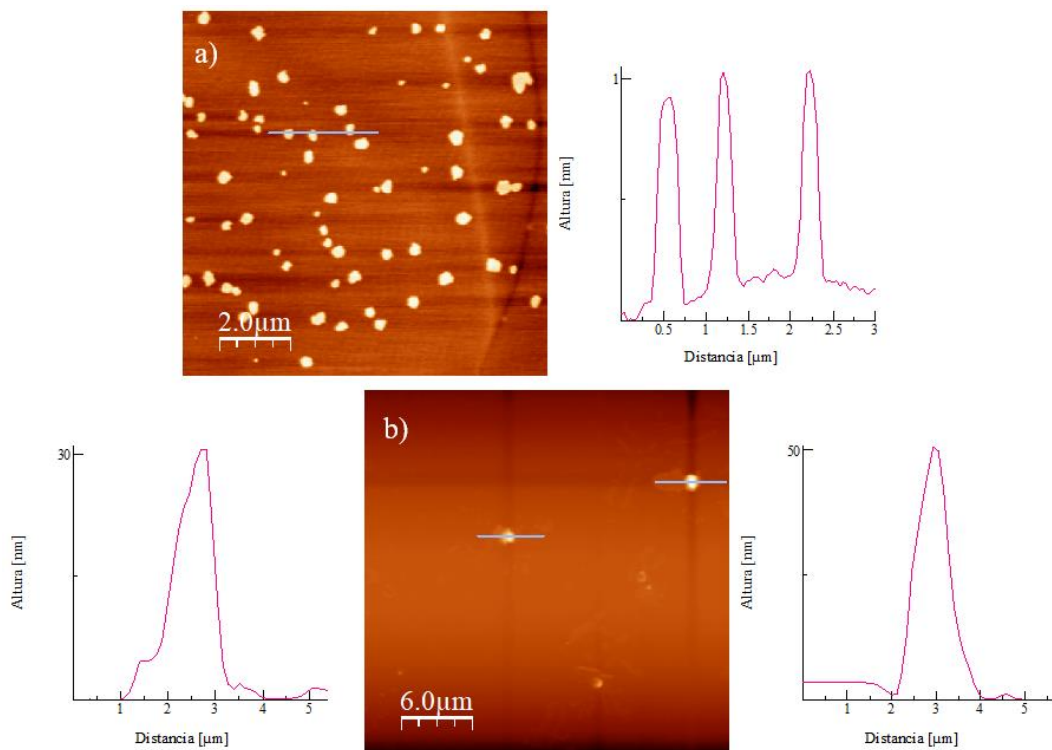
### Anexo C. Resultados complementarios



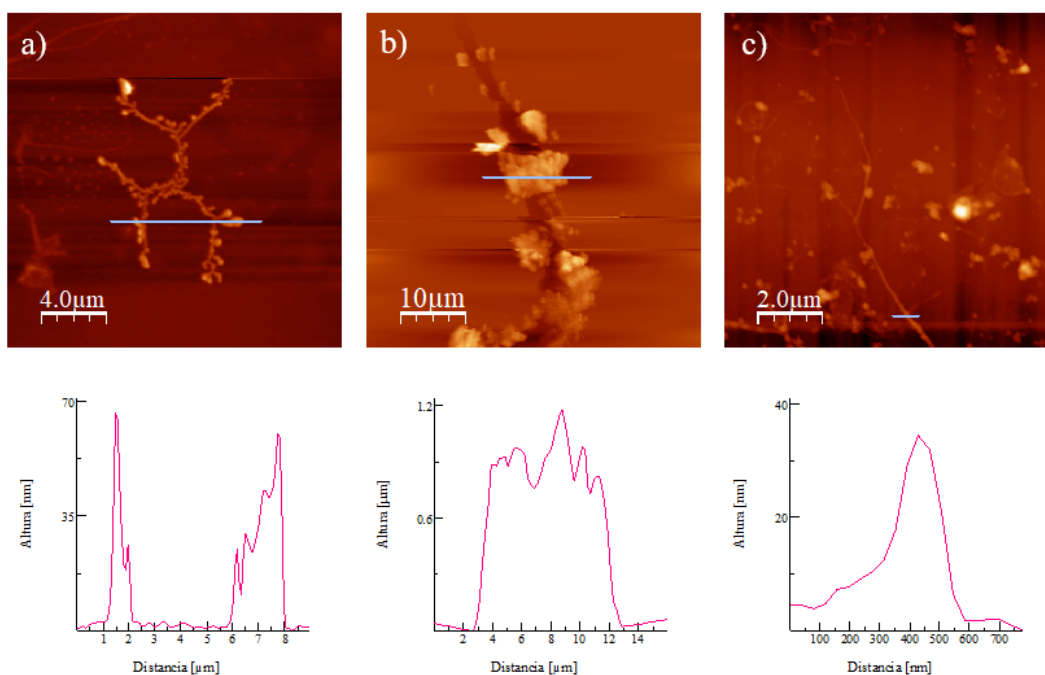
**Figura C1.** Imágenes AFM de las nanoláminas de COF con sus respectivos perfiles de altura obtenidos a partir la metodología de exfoliación con alcohol isopropílico.



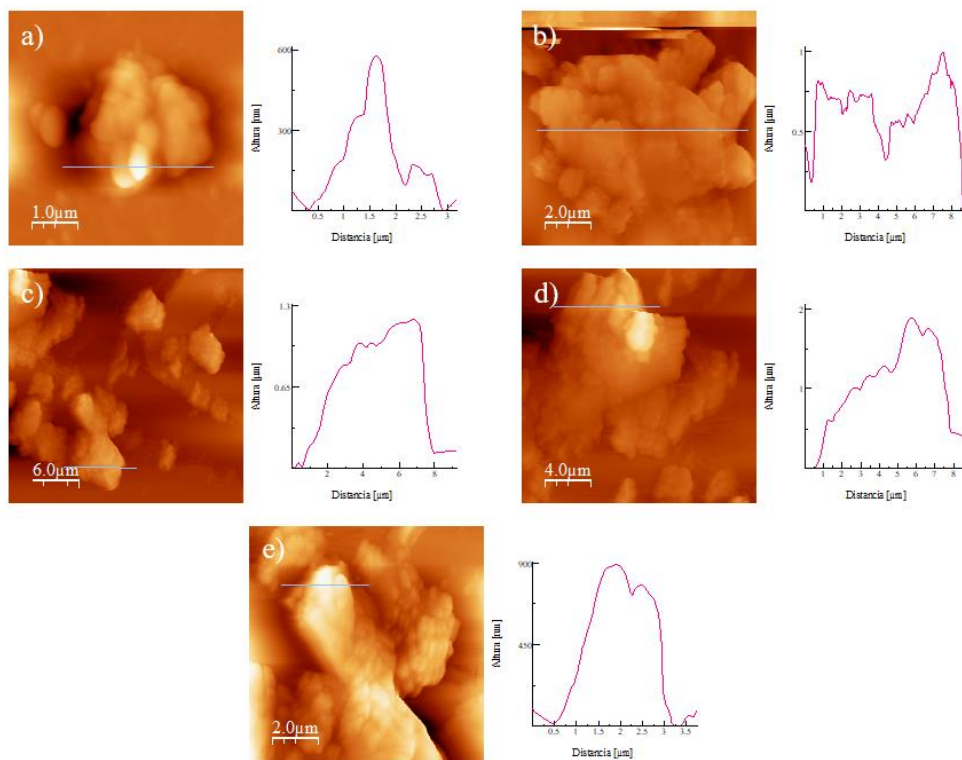
**Figura C2.** Imágenes AFM de las nanolaminas de COF con sus respectivos perfiles de altura obtenidos a partir la metodología de exfoliación con diclorometano.



**Figura C3.** a) Imagen AFM del blanco de la metodología de exfoliación con metanol y sonicación con su perfil de altura. b) Imagen AFM de la muestra de la metodología de exfoliación con metanol y sonicación con su perfil de altura.



**Figura C4.** Imagen AFM de nanofibras sintetizadas en la metodología de exfoliación con metanol, molienda y sonicación por a) 4 h, b) 6 h y c) 8 h.



**Figura C5.** Imágenes AFM de nanolaminas de COF para la metodología con metanol sonicada 4 horas a), 6 horas b) y 8 horas c), d) y e).