



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

SÍNTESIS DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COFs) BASADAS EN REACCIONES DE BASES DE SCHIFF COMO SOPORTE DE COMPLEJOS FOTOCATALÍTICOS

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GIOVANNI LUCCIANO PAOLO ICAZA URIBE

PROFESORA GUÍA:
ISADORA BERLANGA MORA

PROFESORA CO-GUÍA:
MONICA SOLER JAUMA

COMISIÓN:
RAÚL QUIJADA ABARCA

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos FONDECYT Iniciación (N.º 11190841) y U-Inicia (UI 003/2018)

SANTIAGO DE CHILE
2022

SÍNTESIS DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COFs) BASADAS EN REACCIONES DE BASES DE SCHIFF COMO SOPORTE DE COMPLEJOS FOTOCATALÍTICO

En la actualidad, el incremento en la demanda y consumo de combustibles fósiles, debido a un aumento en la población y la creciente industrialización, conlleva a un aumento en las emisiones de gases contaminantes con consecuencias negativas para el medioambiente. Para contrarrestar estos efectos, se han propuesto alternativas entre las que se encuentran el fomento de estrategias basadas en la eficiencia energética y energías renovables, y los desarrollos de tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO₂, siendo una de las alternativas más atractivas la producción de combustibles solares como el H₂.

Una nueva familia de materiales llamados redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés, *Covalent Organic Frameworks*) se han investigado dadas sus potenciales aplicaciones en energías limpias, catálisis y almacenamiento de gases, entre otras. Mediante el uso adecuado de monómeros específicos, los COFs pueden ser posteriormente funcionalizados con el fin de otorgarle propiedades prediseñadas y únicas. La subfamilia de COFs basados en bases de Schiff se sitúan como materiales que presentan una alta estabilidad química y térmica, así como una amplia variedad de posibilidades y métodos sintéticos. Cada metodología ofrece diferentes posibilidades con respecto a otras reacciones en términos de variedad de solventes, cristalinidad, consumo energético y rendimiento, entre otras. Con el fin de obtener y analizar más alternativas metodológicas en cuanto a redes orgánicas covalentes COFs, en esta tesis se propone realizar la síntesis del COFs de bases de Schiff. En concreto se realizó la síntesis del COF TpBpy empleando diferentes métodos de síntesis con el fin de comparar la efectividad de cada reacción. Para esto se utilizaron los ligandos triformilfloroglucinol (Tp; IUPAC: 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboaldehído) y bipyridina diamina (Bpy; IUPAC: 2,2'-bipyridina 5,5'-diamina) siendo este último un precursor con capacidad de funcionalización con complejos metálicos, propiedad de vital importancia en el futuro estudio de estos materiales como fotocatalizadores. Los COFs obtenidos se caracterizarán mediante espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X en polvo, ultravioleta visible en estado sólido, análisis termogravimétrico y microscopía de barrido de electrones.

Para la síntesis del COF-TpBpy se emplearon las siguientes metodologías: mecanoquímica, utilizando un mortero de ágata o molino de bolas; solvotermal a reflujo mediante la utilización de una línea de Schlenk bajo atmósfera inerte, y solvotermal utilizando un horno; e ionotermal empleando un líquido iónico. En el caso de la mayoría de las síntesis mecanoquímicas y ionotermal se obtuvieron rendimientos bajos y COFs con baja cristalinidad. Sin embargo, las síntesis solvotermales dan como resultado a COFs cristalinos con rendimientos superiores al resto de las síntesis empleadas debido a que el efecto de la temperatura proporciona las condiciones idóneas para la obtención del COF TpBpy, resultando ser una buena metodología para su posterior modificación post-sintética, mediante la incorporación de iones metálicos con actividad fotocatalítica y su evaluación en la producción de H₂ a partir de la descomposición del agua.

Agradecimientos

El recorrido que cada uno realiza a través de la universidad es única e inigualable. Cada uno tendrá una vivencia sin par, llena de emociones, dificultades y alegrías. En mi experiencia personal es algo que significó un sacrificio, un camino extenso y que a ratos se sintió infinito. Es difícil darse cuenta de que en realidad aquí no importa el destino, sino más bien el camino: las experiencias, las personas que conoció, los aprendizajes y lecciones de vida. Es un largo pasillo en el cual no caminamos solos, sino más bien acompañados de personas que nos abren sus puertas, nos enseñan y nos apoyan. Es una travesía que no podría haber logrado sin el trabajo y el apoyo de mis profesores, auxiliares, amigos y conocidos. Es por esto que quiero aprovechar este espacio para agradecer a cada una de las personas que me acompañaron a lo largo de este recorrido.

Agradecido de haber contado con Isadora, una profesora guía que estaba lista para entregarlo todo por sus alumnos. Ella entregó todas las herramientas necesarias para trabajar, siempre dispuesta a ayudarme, con una paciencia inagotable y recordándome siempre de mis logros. Por ello, nunca hubo un momento donde me sintiera desconectado con mi trabajo de tesis. No tengo más palabras más que agradecerle pues ha sido un pilar fundamental para mi formación como ingeniero, científico y persona. También muy a gusto de haber contado con la profesora Mònica Soler en el equipo de tesis, quien fue un grandioso aporte de conocimientos en el área y en el desarrollo del trabajo, siempre empujando nuestros límites a nuestro máximo. Un grato agradecimiento también a mis compañeros de grupo de tesis de nanomateriales: Al Camilo, Aldo, Lucho y la Coni, quienes aportaron al crecimiento de todos en el grupo, compartieron sus conocimientos, y que siempre fueron simpáticos. Les deseo a todos lo mejor en su futuro.

A Pancho Díaz del Laboratorio de Polímeros, por ayudarme con las caracterizaciones en UV-Visible (muy buen gusto de música), a Andrés Ibáñez por su buena disposición y ayuda en la caracterización en XRD. A Gloria Troncoso, por ser una de las profes más simpáticas del laboratorio y enseñarme a usar el IR y el UV-Visible, como también ayudarme con el TGA de las muestras. Al profesor Rodrigo Espinoza por ayudarnos con el equipo de molino de bolas que nos prestó para experimentar.

A los miembros de la comisión de tesis, Álvaro Olivera, Humberto Palza e Irene Martínez por gestionar, ayudar y orientar a los alumnos en los trabajos de tesis. A todos los profesores de IQBM por ayudar, cada uno, a crecer como persona y estudiante. A los profesores de taller con quienes tengo buenos recuerdos, la Elisa y la Javi (best profesoras de taller), y la Coni Escobar por también ser mi aux en muchos otros ramos. Al team Guallafeno de taller, el Seba, la Andi y el Gualla. Puros cracks y buena gente, muchos buenos recuerdos y salidas al Monkey's. A mis más cercanos, los "litols", Lula, Campus, Juampa, Villa, Pancho Gz y Pancho Quezada, por tenerlos como amigos indiscutibles en este camino y para siempre. Sin exagerar, son los mejores amigos que podría haber conocido. A la Jo Caroca por ser una excelente amiga, colega de lab y mejor aún cuidadora de la Alondri. A la Macka por también ser mi compa de lab y cuidar de la gatita. A el Benja, la Dani, el Franco y la Romi y el Diego por los buenos momentos, la locura y también por el sufrimiento compartido en varios ramos (menos el Diego que él nos hacía sufrir a nosotros). A toda la generación de IQBT 2016 por todos los buenos momentos y recuerdos.

A mis compañeros de plan común con quienes más compartí, Cata, Caro, Pipe, Albert, Cobo, Pollo, Josué, Maxi, Lucho, Seba, Nati, Dani, Flo, Kathy, Alfredo, Mati y Paz (somos demasiados), con quienes me llevo de los mejores recuerdos y experiencias que vivimos juntos durante la U. En realidad significaron un periodo demasiado importante de mi vida y los atesoro en el cora.

A la iniciativa de los proyectos por parte de FONDECYT y U-Inicia, por financiamiento de este y brindar un apoyo al desarrollo de este y muchos más proyectos, y al futuro de la investigación como país y para la comunidad científica.

A mi madre por siempre darle todo por mí y por siempre creer en mí, apoyarme y por siempre estar atenta. Por siempre querer lo mejor para mí y mi hermana. Por estar siempre conmigo en todas las etapas de mi vida. Por darme el don de amar a los gatos tanto como ella. A mi padre, por escucharme, tenerme paciencia y comprensión. Por abrirse a mí con el tiempo, brindarme apoyo innegable para cumplir mis desafíos, y por entregarme la música a mi vida. Por todos los buenos momentos que hemos vivido juntos. A mi hermana Karen por apoyarme siempre, por siempre tener sus puertas y su corazón abierto a mí, y entregarme nada más que felicidad en mi vida. Por ser la que incondicionalmente cree en mí, me entiende como nadie más. A la Javi, quien desde el día que nos conocemos, ha estado ahí para apoyarme y brindarme comprensión y cariño. Por compartir conmigo y con su familia varios de los mejores recuerdos que he vivido. A mis hermanos y hermana Sebaroso, Claudito y Franche, por siempre aprovechar al máximo cada encuentro y con quienes siempre tengo recuerdos de buenas risas y momentos. A mis tías Marcia y Janet, por ser las mejores tías. A todos mis primos y primas, por los buenos momentos. A mi abuelo Esteban quien ya no me acompaña, pero estoy seguro de que él estaría contento. Los quiero con todo mi corazón.

Tabla de contenido

1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Redes Orgánicas Covalentes (COFs).....	3
1.3 Diseño de COFs.....	5
1.3.1 Topología.....	5
1.3.2 Enlaces.....	8
1.4 Síntesis de COFs basados en bases de Schiff.....	13
1.4.1 Método solvotermal.....	15
1.4.2 Síntesis con microondas.....	16
1.4.3 Método mecanoquímico	17
1.4.4 Síntesis ionotermal.....	17
1.4.5 Síntesis a temperatura ambiente con solvente.....	18
1.5 Funcionalización	19
1.6 COFs en fotocatalisis	22
1.7 Técnicas de caracterización empleadas	24
1.7.1 Espectroscopía infrarroja	24
1.7.2 Difracción de rayos X.....	24
1.7.3 Espectroscopía UV-Vis.....	25
1.7.4 Análisis termogravimétrico	25
1.7.5 Microscopio de barrido electrónico	25
2. Objetivos	26
3. Metodología experimental.....	27
3.1 Aspectos generales.....	27

3.2 Procedimiento experimental.....	28
3.2.1 Síntesis mecanoquímica con mortero.....	28
3.2.2 Síntesis mecanoquímica con molino de bolas.....	28
3.2.3 Síntesis ionotermal.....	29
3.2.4 Síntesis solvotermal con línea Schlenk.....	29
3.2.5 Síntesis solvotermal en horno.....	29
3.3 Preparación de las muestras para su caracterización.....	30
4. Resultados y discusiones.....	31
4.1 Síntesis mecanoquímica con mortero:.....	31
4.1.1 Síntesis mecanoquímica con mortero y sin solvente (Procedimiento COF-MOR2).....	31
4.1.2 Síntesis mecanoquímica con mortero y con solvente (Procedimiento COF-MOR3).....	36
4.2 Síntesis mecanoquímica con molino de bolas.....	39
4.2.1 Síntesis mecanoquímica con molino de bolas y sin solvente (Procedimiento COF-MB1).....	39
4.2.2 Síntesis mecanoquímica en molino de bolas con solvente y PTSA (COF-MBS1).....	43
4.2.3 Síntesis mecanoquímica en molino de bolas con solvente (COF-MBS2).....	47
4.3 Síntesis Ionotermal.....	52
4.4 Síntesis solvotermal.....	55
4.4.1 Síntesis solvotermal en línea Schlenk (COF-ST2).....	55
4.4.2 Síntesis solvotermal en horno con PTSA (COF-PTSA1).....	60
4.5 Resumen de los COFs obtenidos.....	64
5. Conclusiones.....	65
6. Bibliografía.....	66
Anexos.....	73
Anexo A: Materiales e instrumentación utilizada.....	73
Anexo A-1: Materiales y precursores.....	73

Anexo A-2: Equipos e instrumentos de caracterización.....	73
Anexo B: Configuración experimental.....	74
Anexo B-1: Síntesis con línea Schlenk (COF-ST2).....	74
Anexo C: Material visual complementario	75
Anexo D: Resultados complementarios	77
Glosario	81

Índice de figuras

Figura 1: Representación de POPs. A) Zeolitas, B) MOFs, C) COFs. Adaptado de las referencias [7]–[9].	3
Figura 2: Ejemplos de COFs en base a: boro, COF-1; iminas, COF-43; triazinas, CTF-1. Tamaños de poro: 7, 35 y 12 Å respectivamente. Adaptado de la referencia [19].	4
Figura 3: Apilamiento entre redes en los COFs. a) Apilamiento eclipsado. b) Apilamiento escalonado. Adaptado de la referencia [31].	7
<i>Figura 4: Formación de estructuras cristalinas mediante la corrección de errores por reacciones reversibles. Adaptado de las referencias [28], [34].</i>	8
Figura 5: Reacción de condensación entre una amina y una cetona o aldehído para dar producto a una base de Schiff	11
Figura 6: Mecanismo de formación de bases de Schiff	11
Figura 7: Protonación de las aminas en pH ácido.	12
Figura 8: Ejemplo de formación del tautomerismo ceto-enólico.	12
Figura 9: Subunidades utilizadas para las síntesis de COFs de bases de Schiff, categorizados por grupos funcionales y cantidad de sitios de anclaje. Adaptado de la referencia [51]	14
Figura 10: Estructura del COF Co-TpBpy. Adaptado de la referencia [39]	20
Figura 11: Diagrama de la estructura del COF Ni-TpBpy para reducción selectiva de CO ₂	20
Figura 12: Funcionalización del COF TpBpy mediante la adición de complejos de lantánidos. Adaptado de la referencia [69]	21
Figura 13: Estructura del COF-LZU1 y el enlace de coordinación con iones de Pd con una distancia entre capas de 37 nm. Adaptado de la referencia [19].	22
Figura 14: Diagrama de incidencia de un haz de luz sobre una superficie cristalina. Adaptado de la referencia [75].	24
Figura 15: Esquema general de reacción de base de Schiff para la formación del COF TpBpy	27
Figura 16: IR del avance de la reacción con mortero tras: I) 0 min; II) 5 min; III) 15 min; IV) 30 min y V) 45 min de molienda.	32
Figura 17: Espectro IR del COF MOR2 frente a los respectivos monómeros.	33
Figura 18: DifractogramaPXRD del COF-MOR2	34
Figura 19: Espectro UV-Vis en estado sólido para el COF-MOR2 con sus respectivos monómeros.	34
Figura 20: Gráfico de TGA del COF-MOR2.	35

Figura 21: Espectroscopía IR para el COF-MOR3 frente a sus respectivos monómeros	36
Figura 22: Difractograma PXRD del COF-MOR3.	37
Figura 23: Espectro UV-Visible en estado sólido para el COF-TpBpy según el procedimiento en mortero con solvente (COF-MOR3) con sus respectivos monómeros.....	37
Figura 24: Análisis termogravimétrico del COF-MOR3.....	38
Figura 25: Espectroscopía IR del COF-MB1 frente a los respectivos monómeros.....	39
Figura 26: Difractograma PXRD del COF-MB1	40
Figura 27: Espectro UV-Vis en estado sólido para COF-MB1 con sus respectivos monómeros.....	41
Figura 28: Análisis termogravimétrico del COF-MB1	42
Figura 29: Espectroscopía IR del COF-MBS1 frente a sus respectivos monómeros	43
Figura 30: Difractograma XRD del COF-MBS1.	44
Figura 31: Espectro UV-Vis del COF-MBS1 con sus respectivos monómeros.....	45
Figura 32: Análisis termogravimétrico del COF-MBS1.....	46
Figura 33: Espectroscopía IR del COF-MBS2 frente a sus respectivos monómeros	47
Figura 34: Difractograma XRD del COF-MBS2.	48
Figura 35: Espectro UV-Vis del COF-MBS2 frente a sus respectivos monómeros.....	49
Figura 36: Análisis termogravimétrico del COF-MBS2.	50
Figura 37: Imagen SEM de la muestra COF-MBS2.....	51
Figura 38: Espectroscopía IR del COF-IO frente a los respectivos monómeros.....	52
Figura 39: Difractograma XRD del COF-IO	53
Figura 40: Espectro UV-Vis en estado sólido del COF-IO con sus respectivos monómeros	53
Figura 41: Análisis termogravimétrico del COF-IO	54
Figura 42: Espectroscopía IR del COF-ST2 frente a los respectivos monómeros	55
Figura 43: Difractograma PXRD del COF-ST2.....	56
Figura 44: Espectro UV-Vis del COF-ST2 frente a sus respectivos monómeros	57
Figura 45: Análisis termogravimétrico del COF-ST2.	58
Figura 46: Imagen SEM de la muestra COF-ST2.	59

Figura 47: Espectroscopía IR del COF-PTSA1 frente a los respectivos monómeros	60
Figura 48: Difractograma XRD del COF-PTSA1.....	61
Figura 49: Espectro UV-Vis del COF-PTSA1 con sus respectivos monómeros	62
Figura 50: Análisis termogravimétrico del COF-PTSA1.....	62
Figura 51: Imagen SEM de la muestra COF-PTSA1	63
Figura 52: Configuración experimental de la línea Schlenk utilizada en la síntesis del COF-TpBpy según el procedimiento de la síntesis COF-ST2.	74
Figura 53: Fotografía de los reactivos en el mortero utilizado para las síntesis mecanoquímicas en mortero del COF-TpBpy (COF-MOR2 y COF-MOR3).....	75
Figura 54: Fotografía del minuto 0 del procedimiento de la síntesis del COF TpBpy en molino de bolas con la utilización de solvente (COF-MBS2).....	75
Figura 55: Fotografía del COF obtenido por medio de la síntesis solvotermal con línea Schlenk (COF-ST2) transcurrida la reacción.....	76
Figura 56: Fotografía del COF obtenido mediante la síntesis ionotermal (COF-IO) transcurrida la reacción.	76
Figura 57: Espectro IR para el COF-TpBpy bajo la metodología de síntesis en mortero, sin la utilización de solvente (COF-MOR2), a los 45 y 60 min.	77
Figura 58: Difractograma del reactivo Tp.....	78
Figura 59: Difractograma del reactivo Bpy.....	78
Figura 60: Gráfico de TGA del reactivo Tp.....	79
Figura 61: Gráfico de TGA del reactivo Bpy.....	79

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Bajo el contexto de una economía mundial creciente, el desenfrenado uso de los recursos no renovables del planeta, tales como los combustibles fósiles, han repercutido negativamente en cuanto a las consecuencias medioambientales que estos provocan, dada las altas emisiones de gases contaminantes que empeoran la calidad del aire y aumentan el calentamiento global. El principal actor de este fenómeno y que proviene principalmente de estas fuentes corresponde al dióxido de carbono (CO_2), el cual, a pesar de no ser tan contaminante como los clorofluorocarbonos o los óxido nítricos, entre otros, se encuentra en concentraciones miles de veces más altas y los niveles en la actualidad siguen aumentando [1]. En las últimas décadas, los esfuerzos se han centrado en la búsqueda de energías alternativas capaces de suplir los daños producidos por la contaminación. Sin embargo, en la actualidad su implementación sigue siendo un desafío debido a que los elevados costos.

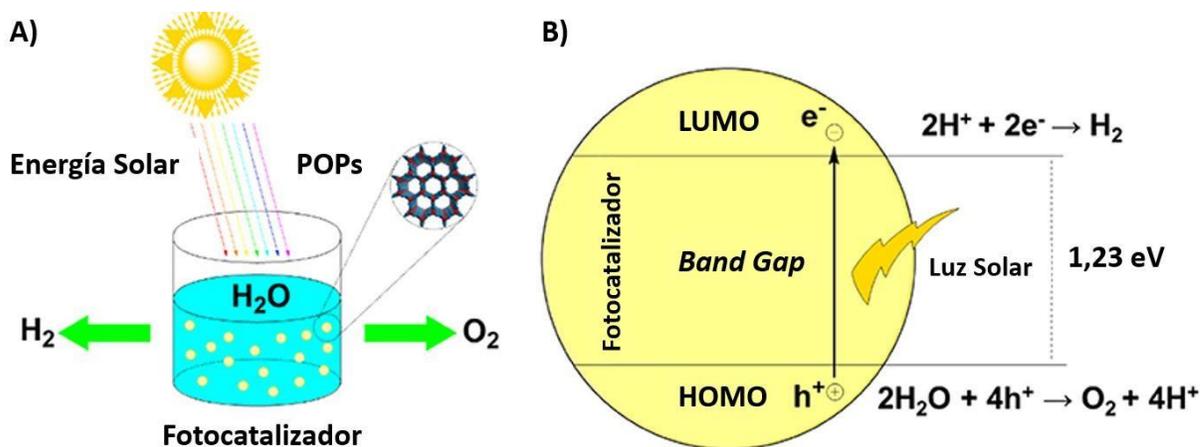
Entre los acuerdos establecidos en la COP25, se busca reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y lograr la carbono-neutralidad en 2050, compromiso realizado entre más de 80 países, incluyendo Chile [2], [3]. En concreto, la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile también ha tomado conciencia en ser parte de la acción mediante la creación de iniciativas tales como Beauchef Cambio Climático, y generación de declaraciones públicas que muestran la postura de la facultad frente a la situación. Por esto mismo, implícitamente se generan desafíos para las comunidades científica e ingenieril en la búsqueda de nuevas soluciones. En particular, dentro del ámbito científico, se ha fomentado el desarrollo de estrategias basadas en la eficiencia energética, la utilización de energías renovables y combustibles sostenibles y los desarrollos de tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO_2 .

Uno de los compuestos que ha surgido como alternativa a combustibles tradicionales corresponde al hidrógeno (H_2). Particularmente, el hidrógeno se obtiene mediante el proceso de electrólisis el cual separa las moléculas de oxígeno e hidrógeno del agua para la obtención de H_2 , gas inflamable que se ha denominado el combustible del futuro. Además de no emitir gases contaminantes en su combustión, la densidad energética del hidrógeno es aproximadamente el triple del de la gasolina [4], por lo cual los costos y posibles emisiones asociados al transporte de este combustible serán menores. Recientemente, los avances en investigación e innovación para la producción de H_2 jugarán un rol clave en la industria chilena, a través de la “Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde”, la cual busca desarrollar al país en estas materias para convertirse en potencia global de este vector energético [5]. Dentro de las posibles propuestas, una de las alternativas más atractivas es la producción de este combustible por medio de un proceso que involucra la absorción de luz solar. Este proceso se conoce como fotosíntesis artificial, en el sentido de que es análogo al proceso fotosintético realizado por las plantas, los cuales convierten energía solar en compuestos de alta densidad energética como lo son los azúcares. Estos procesos artificiales permiten por una parte producir combustibles y productos de valor añadido y, además, disminuir las emisiones antropogénicas.

En particular, uno de los métodos propuestos para la transformación del H₂ a energía eléctrica es mediante la utilización de celdas fotoelectroquímicas, donde la única emisión corresponde a vapor de agua. Las celdas fotoelectroquímicas transforman la radiación solar en electricidad a través de ánodos y/o cátodos fotoactivos también conocidos como fotoelectrodos. Los fotoelectrodos son semiconductores capaces de absorber la radiación solar y promover espontáneamente una corriente eléctrica que circula desde el ánodo hacia el cátodo, permitiendo que moléculas de agua se rompan en la superficie del ánodo, formando oxígeno y protones, los cuales viajan a través del electrolito hacia el cátodo para formar hidrógeno, el cual es capturado y almacenado o enviado a una celda de combustible.

En los últimos años se ha desarrollado un nuevo tipo de polímeros porosos de condensación, basados en la unión de monómeros de naturaleza rígida y aromática donde al menos uno de ellos presenta un mínimo de tres puntos de unión. El resultado de esta condensación da lugar a materiales poliméricos bi y tridimensionales en forma de redes con estructura mesoporosa, conocidos generalmente como polímeros orgánicos porosos (POPs). Estos materiales, en las correctas condiciones, serían unos de los candidatos para llevar a cabo el proceso de *water-splitting*, según la configuración experimental mostrada en el Esquema 1^a. En este se puede ver que el POP sumergido en agua actúa como un fotocatalizador, y es capaz de realizar electrólisis en presencia de energía solar, liberando H₂ y O₂ en el proceso.

Para llevar cabo un desarrollo adecuado de tecnologías productoras de hidrógeno es necesario el diseño y síntesis de materiales fotoactivos que sean capaces de dar estas reacciones de una manera eficiente. Así, estos materiales deben presentar una serie de características para ser efectivos. Es fundamental una absorción de luz en un amplio rango del espectro solar, dado que contrasta el limitado rango de absorción de las clorofilas en la fotosíntesis. La separación de cargas en pares electrón (e⁻) y hueco (h⁺) debe efectiva para que dé lugar a las reacciones redox implicadas en el proceso, como el mostrado en el Esquema 1B, en el cual se puede observar que el material debe ser capaz de proveer una banda prohibida (o *Band Gap*) de 1,23 eV para que ocurra la fotocatalisis. Finalmente, el tiempo que toma la recombinación de las cargas debe ser el suficiente para que el proceso redox tenga lugar [6].



Esquema 1: Proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno mediante "water-splitting". A) Configuración experimental para la producción de H₂; B) Diagrama del Band Gap de un ejemplo de fotocatalizador utilizado en water-splitting. Adaptado de la referencia [6]

En la Figura 1, se muestran los polímeros porosos conocidos, correspondientes a las zeolitas, carbón activado, MOFs (en inglés, *Metal Organic Frameworks*) y COFs (en inglés, *Covalent Organic Frameworks*). Todos estos nuevos materiales constituyen un nuevo tipo de polímeros cuya porosidad es de naturaleza intrínseca, esto es, no obedece a la utilización de plantillas o agentes porógenos durante la síntesis. La estructura final, que en definitiva va a determinar las propiedades del material, se puede diseñar a partir de la selección de los bloques de construcción, o monómeros, empleados.

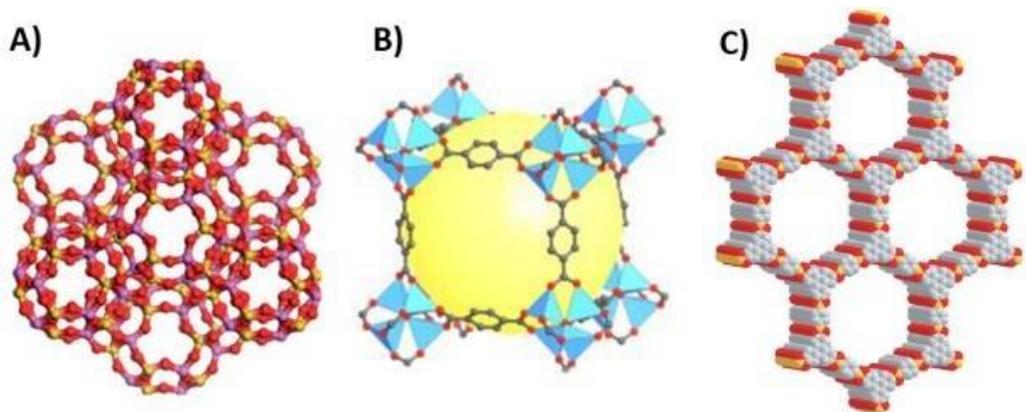


Figura 1: Representación de POPs. A) Zeolitas, B) MOFs, C) COFs. Adaptado de las referencias [7]–[9].

Uno de los primeros polímeros porosos investigados corresponden a las zeolitas las cuales han sido utilizadas ampliamente por sus aplicaciones en adsorción de gases y catálisis [10], sin embargo, presentan limitaciones en cuanto a su diseño, dado que solo son capaces de formar estructuras con un tamaño de poro definido. La viabilidad de las zeolitas en aplicaciones en campos modernos relacionados a energía aún persiste en tiempos contemporáneos, a pesar de sus limitaciones estructurales, aunque todavía es necesario realizar muchos avances en cuanto a la densidad energética que estos son capaces de producir. Por ejemplo, materiales como los MOFs ofrecen una gran versatilidad en la síntesis de estructuras funcionalizadas para aplicaciones específicas, dado que dichas estructuras pueden ser previamente diseñadas, permitiendo ajustar las capacidades del material resultante. En paralelo, las redes orgánicas covalentes COFs son una familia de materiales porosos similares a los MOFs, que se caracterizan por mantener un enlace covalente orgánico de naturaleza más fuerte que el enlace de coordinación metal-orgánicos presentes los MOFs. Los COFs corresponden al foco principal de este trabajo, de los cuales se profundizará en las secciones siguientes.

1.2 Redes Orgánicas Covalentes (COFs)

Los COFs son una nueva familia de materiales poliméricos porosos, capaces de formar redes cristalinas que se extienden en dos (2D) y tres (3D) dimensiones, a partir de la unión covalente de subunidades orgánicas[9]. El empleo de las distintas subunidades aromáticas rígidas conduce a la formación de estructuras robustas con un control preciso y previsible de su topología y porosidad [9]. Además, las subunidades están formadas por distintos grupos funcionales lo cual aumentan las posibilidades de diseño y funcionalidad de los COFs. En particular, su estructura porosa y su posibilidad de funcionalización, provee el espacio y la afinidad para la interacción de iones metálicos y/o moléculas externas [11], [12].

Los COFs se forman a partir de enlaces covalentes entre elementos ligeros, principalmente boro, carbono, nitrógeno y oxígeno, lo cual permite que estos presenten características tales como baja densidad (menor a 0.17 g cm^{-3}) [13]), alta estabilidad térmica (600 °C [9]), elevada área superficial (mayor a $4210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [13]) y porosidad permanente [9]. Debido a estas propiedades, en un principio los COFs se han centrado en aplicaciones basadas en la adsorción y almacenamiento de gases, sin embargo, la selección adecuada de las subunidades funcionales los convierte en prometedores candidatos para ser utilizados en catálisis [14], almacenamiento de gases [9], dispositivos electrónicos [15] y fotoluminiscentes [16], sensores [17] y energías limpias [18].

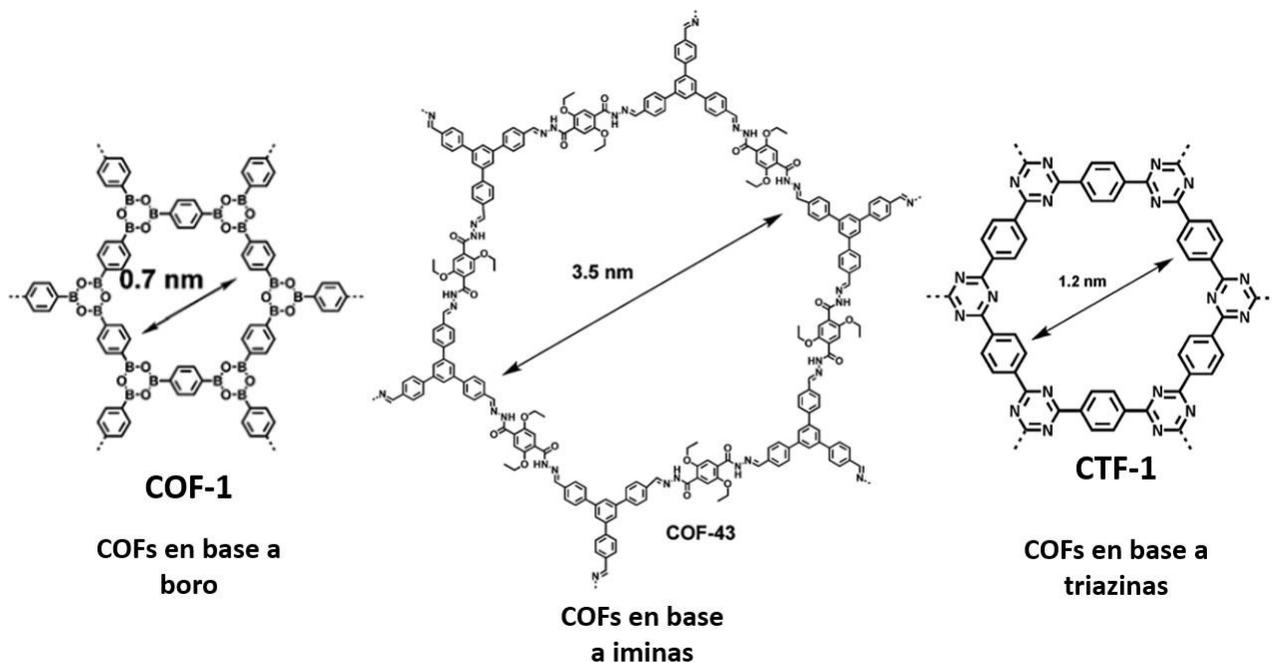


Figura 2: Ejemplos de COFs en base a: boro, COF-1; iminas, COF-43; triazinas, CTF-1. Tamaños de poro: 7, 35 y 12 Å respectivamente. Adaptado de la referencia [19]

Los COFs fueron sintetizados por primera vez en el año 2005 por el profesor Omar Yaghi [9], mediante el diseño de redes covalentes ordenadas empleando el principio de la llamada química reticular [20], ya establecida previamente en la síntesis de MOFs [21]. A diferencia de los COFs, los MOFs son estructuras cristalinas porosas que se forman mediante la unión irreversible de enlaces de coordinación entre metales y ligandos. En cambio, los COFs presentan enlaces covalentes entre sus subunidades, lo cual, en un principio, no es favorable para la formación de redes ordenadas en presencia de enlaces irreversibles en su estructura. Sin embargo, la posibilidad de formación de enlaces reversibles en la síntesis de los COFs ha permitido ampliar la magnitud del orden estructural que es posible lograr. Esto dio origen al concepto de química covalente dinámica (DCC, en inglés *Dynamic Covalent Chemistry*), el cual permite la reversibilidad de los enlaces covalentes debido al proceso de formación, ruptura y reformación de los enlaces.

1.3 Diseño de COFs

Al momento de diseñar un material COF, o al escoger uno ya reportado por literatura, se deben determinar aspectos según la aplicabilidad y/o propiedades que se desea otorgar al material. Estos elementos se rigen fuertemente por los principios de la química reticular, dado que sus propiedades se relacionan de manera intrínseca con la topología y geometría de las redes que los componen, además de las distintas estrategias sintéticas para la obtención del material. Definido por Yaghi la química reticular se centra en la preparación de materiales a través de la formación de enlaces entre distintas unidades moleculares de construcción para dar lugar a estructuras con determinadas características topológicas [21]. Existen cuatro pasos que constituyen la síntesis reticular de un material. El primer paso corresponde a la definición de la topología deseada para el material, seguido por la descomposición dicha topología en sus subunidades correspondientes, según el número de uniones y la geometría de cada una. Tercero, se seleccionan los monómeros de geometrías correspondientes a las subunidades encontradas en el segundo paso. Finalmente, se realiza la síntesis mediante la unión covalente de los monómeros seleccionados.

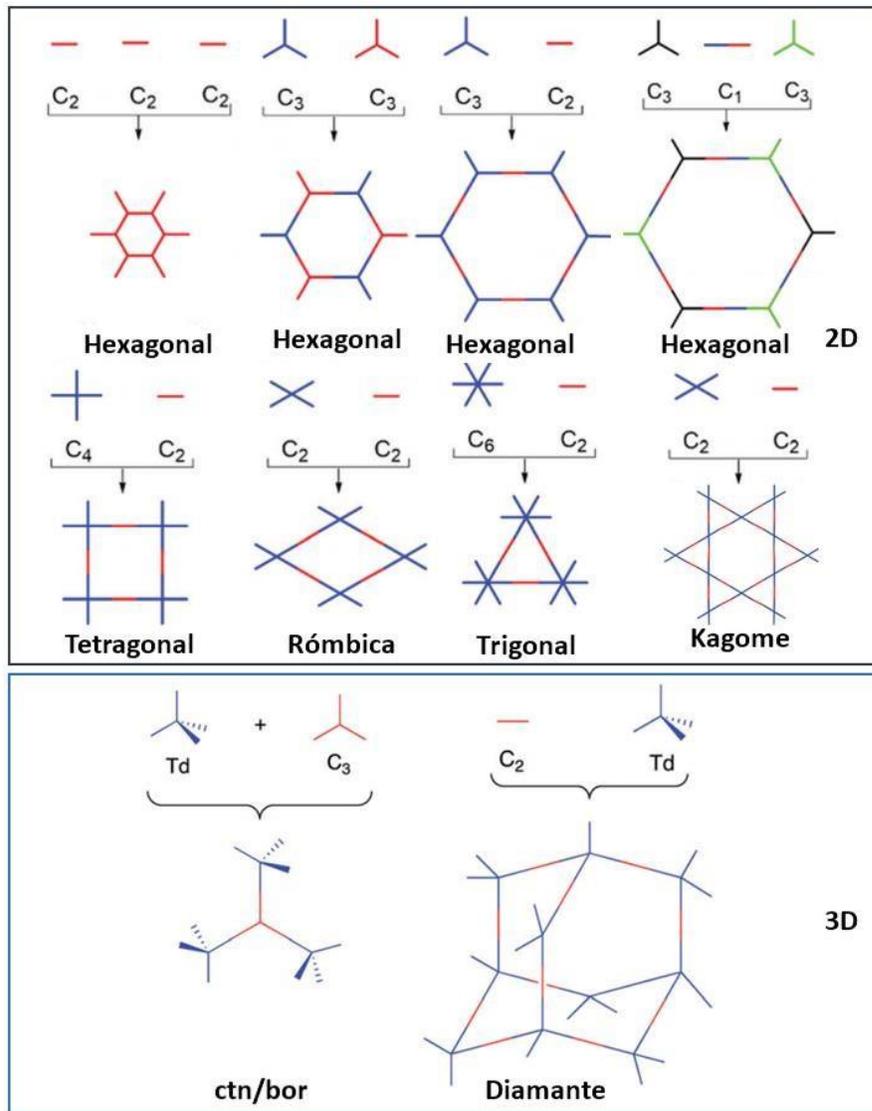
Los dos componentes principales que determinan las propiedades de un COF corresponden a las subunidades orgánicas escogidas el tipo de enlace que se emplea para la unión de dichas subunidades. Estas determinarán aspectos tales como la cristalinidad y porosidad del material. Por el otro lado, una estructura adecuada y con alta afinidad por otras moléculas permitirían al material ser funcionalizado, cambiando sus propiedades y la aplicación que se desee. De esta manera, los principales tópicos que se abordarán para el diseño de los COFs son su topología, el tipo de enlace que forma, el método sintético y su funcionalización.

1.3.1 Topología

La determinación de la topología de la red es el primer paso en el diseño de un COF, ya que permite predecir los puntos de unión que deben formar las subunidades y determinar el tipo de enlace. El diseño del esqueleto y el tamaño de poro de los COFs se basa en la geometría que adoptan la unión de las subunidades, las cuales forman polígonos específicos y rígidos. Dichos polígonos controlan el tamaño de poro del material y están regidos según la cantidad de enlaces que pueden formar sus subunidades, además de la geometría y longitud que estos poseen.

Principalmente, 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. De acuerdo con el Esquema 2, la clasificación de las topologías se divide de acuerdo con una notación de simetría simplificada, la cual corresponde a la simetría en la que se direccionan los grupos que van a reaccionar para formar el enlace entre las distintas subunidades (C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , y T_d).

En el ámbito de las estructuras 2D, los COFs hexagonales se forman a partir de la combinación entre subunidades con simetrías C_2 y C_3 , o la autocondensación de ellas mismas ($C_2+C_2+C_2$ y C_3+C_3), mientras que las redes tetragonales 2D se originan entre moléculas C_2 y C_4 , pudiendo ser cuadrangulares o rómbicas, según la disposición y el ángulo de enlace entre ellas. Este tipo de estructuras, las tetragonales, han sido estudiadas para el diseño de polímeros con enlace π -deslocalizados [22], [23]. Otros polígonos 2D se han reportado, como figuras triangulares (C_6+C_2), con una mayor densidad π -electrónica y un menor tamaño de poro [24]. Finalmente, existen estructuras hexagonales basadas en 3 tipos de subunidades distintas ($C_3+C_1+C_3$) y estructuras tipo kagome de poros dobles (C_2+C_2), lo cual abre las posibilidades de desarrollar COFs con estructuras porosas heterogéneas con propiedades más específicas y llamativas [25].



Esquema 2: Polígonos 2D y 3D más comunes formados según la composición de sus subunidades. Adaptado de la referencia [26].

Una característica estructural que presentan los COFs 2D, es que, debido a que la red covalente se propaga en un plano, se forman laminas paralelas que se apilan entre si mediante las interacciones $\pi - \pi$. Estas interacciones permiten que las capas adopten una estructura 3D, similar a la estructura que adopta el grafeno en el grafito [27]. Además, al igual que en el grafito, la débil interacción entre láminas de los COFs permite que estos puedan exfoliarse [28], potencialmente para la obtención de nanomateriales con nuevas funcionalidades en áreas como el diseño de dispositivos optoelectrónicos avanzados [22].

Por otro lado, los COFs 3D basan su topología en base a la unión entre subunidades no planas, en su mayor parte, tetraédricas (T_d). Dada la mayor disponibilidad de subunidades T_d , los COFs 3D forman estructuras tipo diamante, además de estructuras **ctn** y **bor**, las cuales corresponden a topologías tetraédricas distorsionadas, cuyos nombres derivan de topologías de compuestos conocidos [29]. Debido a su estructura interconectada, los COFs 3D poseen elevadas superficies específicas, alta porosidad y muy bajas densidades, siendo candidatos ideales para la separación y/o el almacenamiento de gases [30].

A pesar de que las redes 2D basan su apilamiento en interacciones débiles, formando estructuras 3D, otros factores modifican el comportamiento del ordenamiento de las redes cuando estas se apilan entre sí. Por ejemplo, monócuales aumentan la interacción entre las capas, específicamente entre los átomos más cercanos entre sí, bloqueando su desplazamiento en el plano y formando estructuras eclipsadas, como la mostrada en la Figura 3. Este modelo se asume como el estándar para los COFs 2D en ausencia de información detallada de su estructura, o de evidencias mostradas por caracterización [31]. Otros factores incluyen la planaridad de las subunidades o la capacidad de formación de enlaces intermoleculares, e incluso se han utilizado estrategias el alineamiento del momento dipolar de las moléculas [32], o la inclusión de átomos dadores y aceptores de electrones [31]. En contraste, se predice que un apilamiento de capas escalonado ocurre en COFs 2D con un alto grado de deslocalización de los enlaces π , dado que el estado de mínima energía se encuentra fuera del centro de simetría entre capas [33].

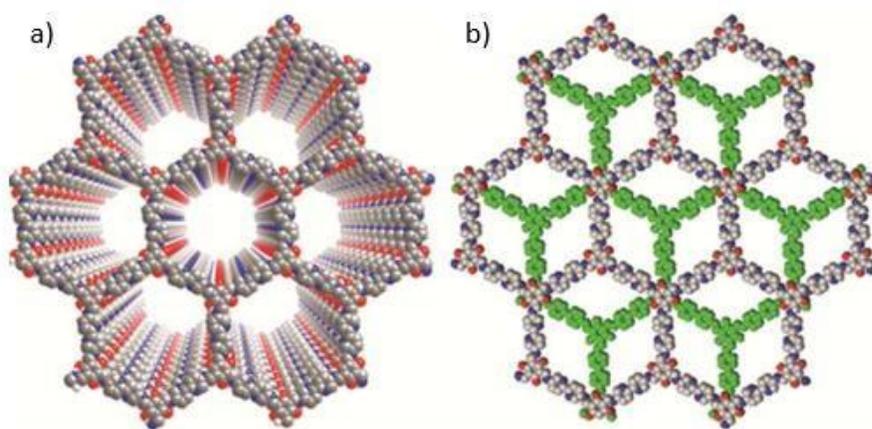


Figura 3: Apilamiento entre redes en los COFs. a) Apilamiento eclipsado. b) Apilamiento escalonado. Adaptado de la referencia [31].

1.3.2 Enlaces

Además de determinar la topología que se requiere para la síntesis del COF, es sumamente importante incluir el tipo de reacción que se utilizará para su formación. La química orgánica ofrece una infinidad de combinaciones posibles en las que se pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. Sin embargo, la formación correcta del enlace es crucial para evitar defectos, y la naturaleza de este está relacionada con propiedades tan esenciales como la estabilidad del COF. Tal es la importancia del enlace, que solo las reacciones reversibles producen redes cristalinas. La Figura 4 representa esquemáticamente el efecto de la reversibilidad de las reacciones en la formación de estructuras cristalinas mediante la corrección de errores en el que los enlaces incorrectos se rompen y se forman nuevamente de una manera apropiada hasta obtener una estructura periódica y termodinámicamente estable. Dichas reacciones se categorizan según su familia (tipo) de enlace, las cuales se detallan en la Tabla 1.

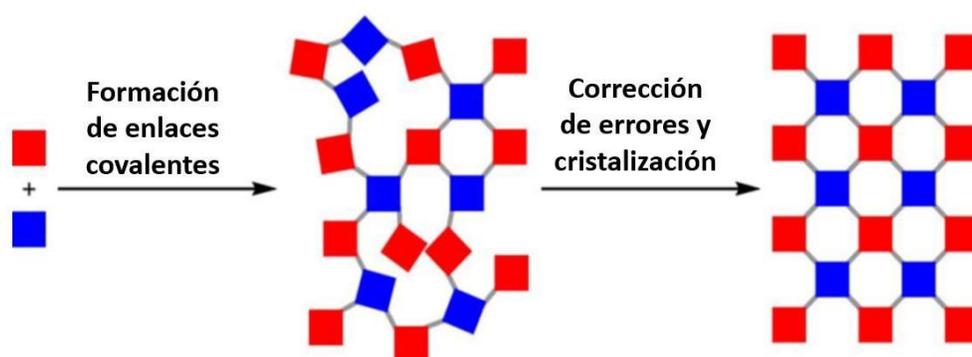


Figura 4: Formación de estructuras cristalinas mediante la corrección de errores por reacciones reversibles. Adaptado de las referencias [28], [34]

Uno de los primeros ejemplos reportados en la literatura fue la síntesis de COFs en base a esteres borónicos (C-B-O) mediante la reacción de condensación [9]. Principalmente se caracterizan por tener una alta área superficial específica, una alta estabilidad térmica y una baja densidad y suelen presentar un gran éxito en su preparación, debido a la gran variedad de estrategias sintéticas que pueden ser empleadas. Sin embargo, la presencia de orbitales libres en los átomos de boro los convierte propensos a hidrólisis, por lo cual la mayoría son estructuras inestables en presencia de agua, alcoholes o en medios ácidos, lo cual puede, limitar sus aplicaciones prácticas. Otros materiales pertenecientes a esta familia, tales como los spiroboratos [35], borosilicatos [36] y borazinas (C-N-BH) [37] han sido sintetizados.

Dentro de esta familia, los COFs basados en azinas y triazinas poseen a menudo una cristalinidad más baja, pero una excelente estabilidad térmica y química, así como una estructura jerarquizada de los poros y altas áreas superficiales específicas [38]. Además, la elevada cantidad de átomos de nitrógeno en su estructura le otorga la opción de funcionalización como soportes catalíticos [39]. Esta estructura es mucho más robusta y estable que los ésteres borónicos. Sin embargo, debido a las duras condiciones sintéticas que frecuentemente se involucran su síntesis, los COF a base de triazina están limitados en cuanto a su aplicabilidad. Tales como un proceso ionotermal en cloruro de zinc fundido [38]

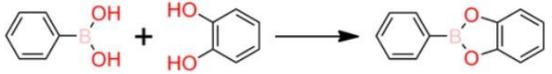
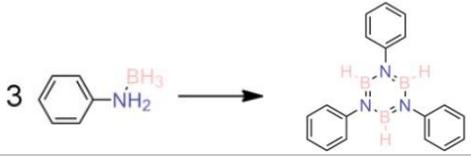
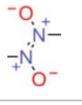
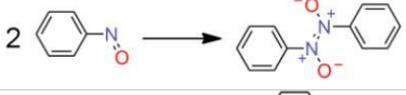
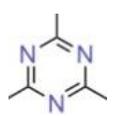
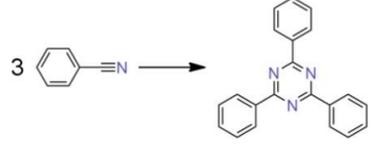
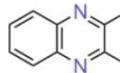
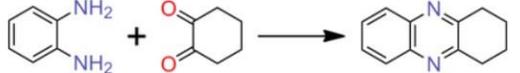
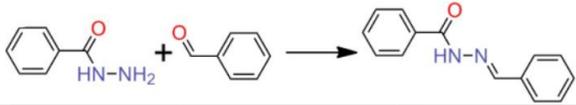
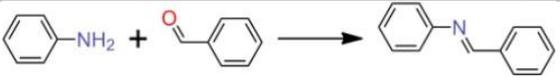
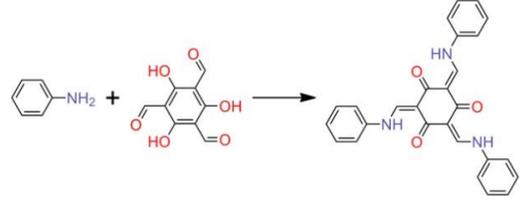
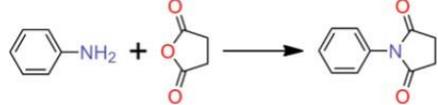
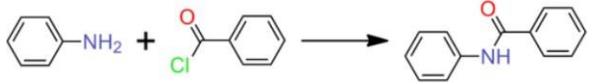
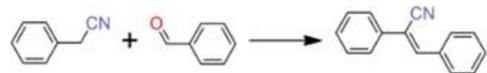
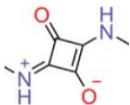
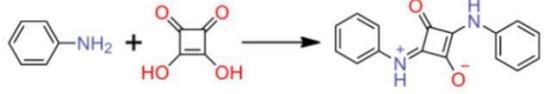
Los COFs en base a enlaces azodióxido son sintetizados mediante la dimerización de grupos nitrosos orientados tetraédricamente, y estos se caracterizan por ser extremadamente débiles. La alta reversibilidad de los enlaces permiten que el material forme estructuras 3D con topología de diamantes con muy alta cristalinidad [40].

Los COFs formados a partir de fenazinas presentan problemas de síntesis, similares a las triazinas, dadas las extremas condiciones de síntesis, dificultando la formación de redes cristalinas [41]. Esto obstaculiza el desarrollo de su investigación, a pesar de poseer propiedades llamativas, tales como una alta conductividad eléctrica, sin la necesidad de ser funcionalizadas [42]. Por otro lado, los COFs basados en imidas [43], azinas [44], escuarinas [45] e hidrazinas [46] presentan las mismas características, pero poseen cristalinidades comparables a los COFs que contienen boro, son estables en la mayoría de los disolventes orgánicos e insensibles al agua. Un ejemplo interesante consiste en la formación de un COF mediante enlaces imina a partir del monómero 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencentricarbaldehído su estructura favorece en gran medida el desplazamiento del equilibrio de la tautomería entre las formas enol-imina y ceto-enamina hacia esta última [47], por lo tanto, la estructura final del COF contendrá los grupos cetona y enaminas, los cuales son menos reactivos y por ende, su estabilidad química mejorará [48].

Las amidas también se sitúan como una opción relevante en la formación de COFs en base a enlaces carbono-nitrógeno. Su síntesis se ha logrado por medio de la oxidación de COFs en base a enlaces imina, lo cual se categoriza como un método de post-sintético (PSM, *Post-Synthetic Method*) [49]. Recientemente se ha reportado la síntesis hidrotermal de un COF de amida a partir de la unión de un cloruro de acilo con amina [50]. Los materiales resultantes muestran una elevada estabilidad química.

Una de las familias de COFs más estudiada es la basada en enlaces imina (C=N), debido a la gran variedad de reacciones reversibles que pueden ser empleadas para su síntesis y son consideradas buenos candidatos debido a la cantidad de precursores disponibles [51]. La formación de este tipo de enlaces es considerada ideal debido a su reversibilidad, rentabilidad y, por lo general, alto rendimiento, siendo una herramienta versátil en síntesis orgánica, especialmente para la construcción de arquitecturas moleculares complejas. En general, la reacción de formación de las iminas tiene lugar por condensación entre un aldehído y una amina para dar lugar al producto conocido como una base de Schiff, representado en la Figura 5. Esta reacción da origen a derivados tales como las mismas iminas o las ceto-enaminas, las cuales, debido a sus llamativas propiedades, corresponden al foco principal del trabajo desarrollado y las síntesis que se realizarán en esta tesis.

Tabla 1: Ejemplos de reacciones de cada familia de COFs.

Familia de Enlace	Ejemplo de Enlace	Esquema de Reacción
C – B – O	Ester Borónico	
C – N – BH	Borazina	
	Azodióxido	
C = N – N = C	Azina	
	Triazina	
	Fenazina	
HN – N	Hidrazina	
C = N	Imina	
N – C = C	Ceto-enamina	
CO – N – CO	Imida	
N – CO	Amida	
C = C	Alqueno	
	Escuaráina	

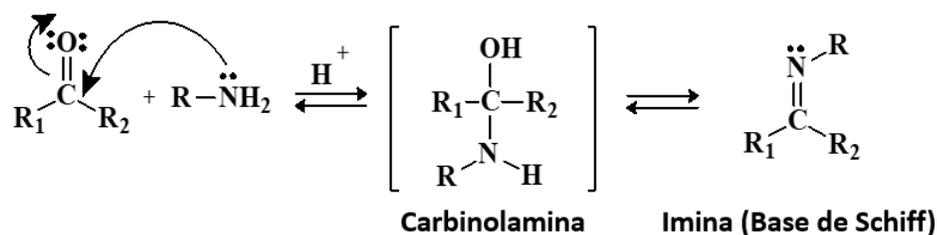


Figura 5: Reacción de condensación entre una amina y una cetona o aldehído para dar producto a una base de Schiff.

El mecanismo de formación de las bases de Schiff se muestra en la Figura 6 y tiene lugar según las siguientes etapas:

- 1) El primer paso consiste en la adición nucleofílica del par electrónico del nitrógeno de la amina (o amoniaco) al carbono electrofílico del aldehído (o cetona), formando así un ion alcóxico.
- 2) Acto seguido, se produce una transferencia de un protón desde la amina al oxígeno y formando un intermediario inestable denominado carbinolamina (carbono unido a una amina y un alcohol).
- 3) En el tercer paso se protona el alcohol de la carbinoalimna, convirtiéndose en un mejor grupo saliente (OH_2^+).
- 4) Este grupo es liberado como agua al medio debido al desplazamiento de las cargas, las cuales dan origen al enlace ($\text{C}=\text{N}$).
- 5) Deprotonación del grupo catión imonio.

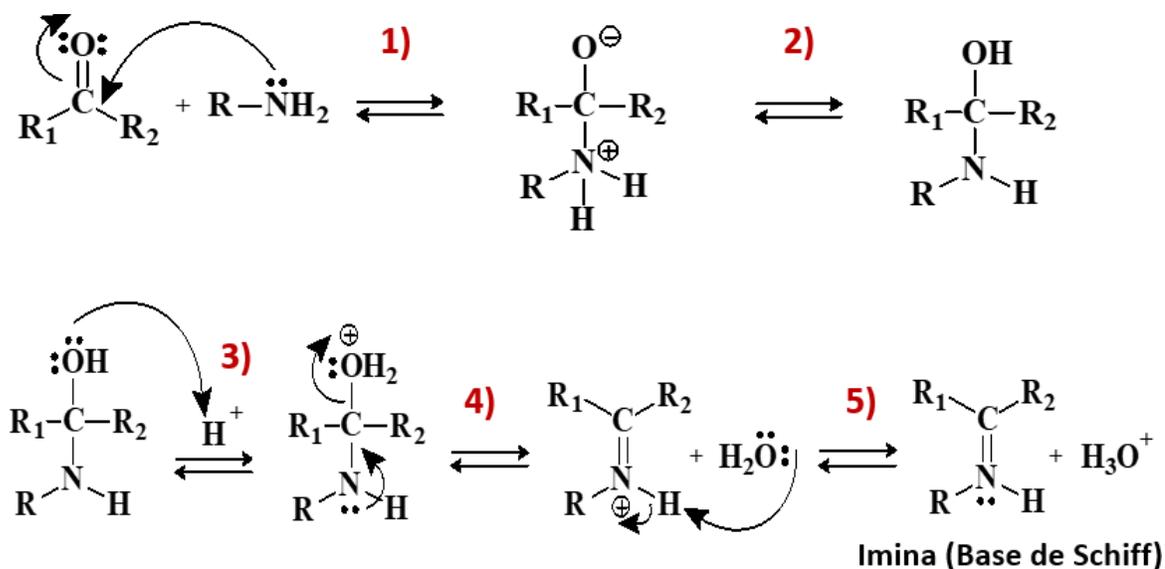


Figura 6: Mecanismo de formación de bases de Schiff.

Dado que la reacción requiere de la presencia de protones, esta se suele llevar a cabo en un medio ácido favorable de pH, cercano a 4.5 [52]. Sin embargo, se debe tener precaución, ya que, si la solución se vuelve demasiado ácida, se produce la protonación de la amina lo que provoca una inhibición del primer paso del proceso.

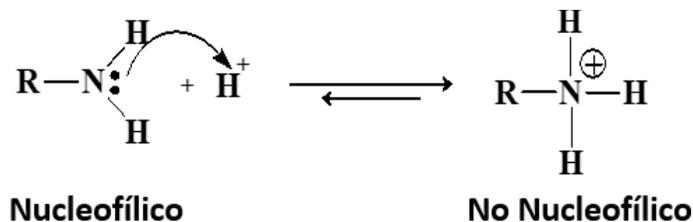


Figura 7: Protonación de las aminas en pH ácido.

Las ceto-enaminas, por el otro lado, corresponden a una base de Schiff derivadas de iminas, formadas a través del tautomerismo ceto-enol de estas, como se muestra en la Figura 8. De esta manera, se forman estructuras con un enlace de aminas secundarias, las cuales son más estables químicamente. Esta propiedad se debe principalmente a la muy alta irreversibilidad del tautomerismo, que permite que la estructura sea menos reactiva en pH ácido y básico, contrarrestando una de las debilidades de los enlaces imina.

En particular, la reacción de tautomerismo es posible debido a la cercanía que existe entre ellos átomos de hidrógeno del grupo alcohol y los pares de electrones libres presentes en enlace imina, lo cual permite el salto del protón y el desplazamiento del doble enlace (C=N) de la imina. Entre otras las ventajas de este tipo de redes, se debe destacar su buena estabilidad química frente a la hidrólisis y disolventes orgánicos, alta estabilidad térmica, alta cristalinidad y área superficial. Cabe destacar, además, que la presencia de una gran cantidad de átomos de nitrógeno permite la posible coordinación de distintos átomos metálicos, incrementando sus posibles aplicaciones tales como en fotocatalisis.

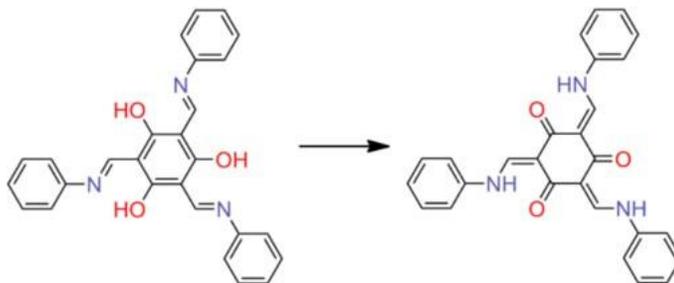


Figura 8: Ejemplo de formación del tautomerismo ceto-enólico.

1.4 Síntesis de COFs basados en bases de Schiff

En vista de las múltiples combinaciones de reacciones que poseen los COFs, es de suma importancia encontrar metodologías de síntesis que sean estables para producir materiales de alta cristalinidad y porosidad. En particular, la química de bases de Schiff ha sido utilizada en la síntesis de COFs como una nueva clase de materiales con múltiples aplicaciones, principalmente debido a su estabilidad en diferentes medios. Estos materiales presentan las siguientes características: (I) han sido preparados en una variedad de condiciones experimentales, incluyendo reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente; (II) hay una gran variedad de precursores moleculares utilizados con éxito, mostrados en la Figura 9; (III) que pueden ser procesados y se depositan sobre varios sustratos para la obtención de materiales en la nanoescala (materiales 2D); (IV) además muestran una mejor estabilidad química frente a otros COFs; y (V) poseen una gran variedad de propiedades fisicoquímicas interesantes y, por lo tanto, de potenciales aplicaciones.

En los COFs 2D la estabilidad se origina a partir de dos factores: la fuerza de unión entre los componentes de las capas 2D y la fuerza entre las capas. Aunque se han utilizado muchos bloques de construcción y métodos de síntesis, la búsqueda de condiciones sintéticas adecuadas para la síntesis COF no es fácil. Dentro de las síntesis de bases de Schiff, la más común es la utilización del método solvotermal [51]. Aunque otros métodos tales como el solvotermal asistido con microondas [53], métodos mecanoquímicos [54]–[56] o métodos ionotermiales [57], proporcionan distintas velocidades de reacción y otras condiciones para la formación del material y que afectan en las propiedades de los COFs.

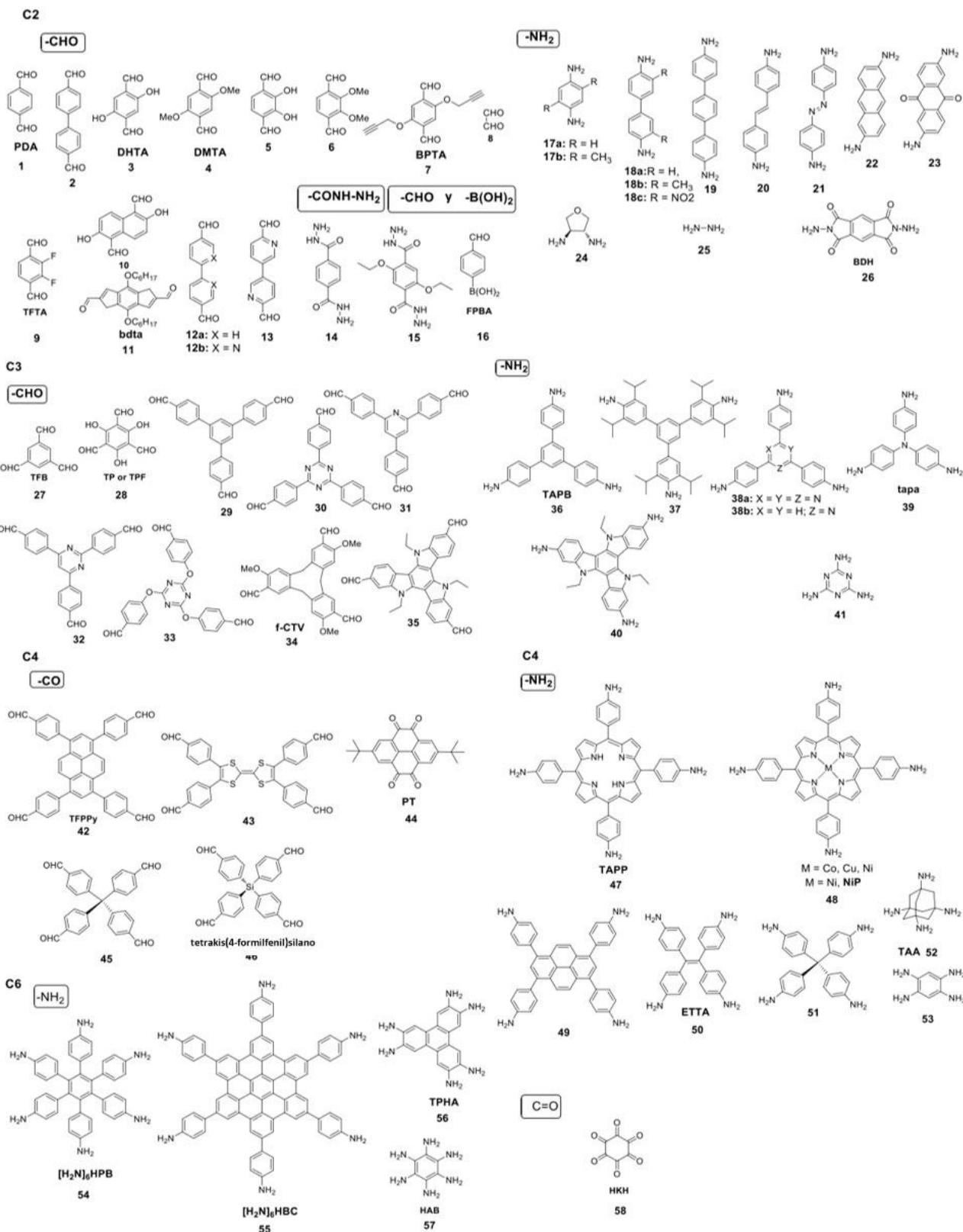
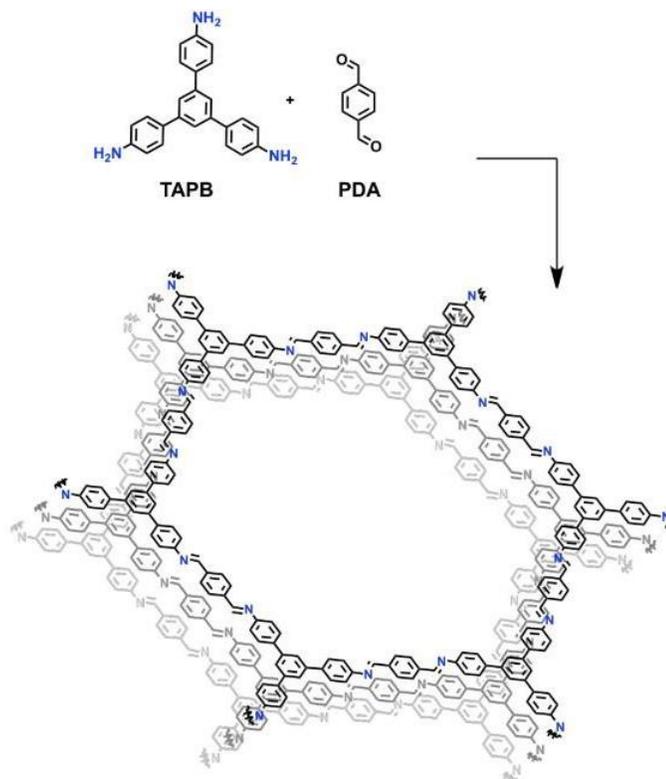


Figura 9: Subunidades utilizadas para las síntesis de COFs de bases de Schiff, categorizados por grupos funcionales y cantidad de sitios de anclaje. Adaptado de la referencia [51]

1.4.1 Método solvotermal

Como se ha mencionado anteriormente, el método solvotermal es el más utilizado para la síntesis de COFs en base a química de bases de Schiff. Esta incluye condiciones experimentales con temperaturas elevadas (120 °C) para asegurar la reversibilidad de la reacción, y tiempos de reacción que rondan entre las 48 y 72 horas. Estas suelen llevarse a cabo en sistemas cerrados y bajo atmosfera inerte, tales como tubos de Pyrex sellados. Además, las combinaciones y proporciones de solventes utilizados son factores críticos afectan fuertemente en la cristalinidad del COF obtenido, especialmente en reacciones de condensación, por tanto, inicialmente deben probarse una variedad de disolventes para optimizar las condiciones de reacción. Dentro de los COFs en base a química de Schiff, entre las combinaciones de solventes utilizadas para llevar a cabo la condensación de iminas han sido las soluciones dioxano:ácido acético 3M (1:2) [58] y dimetil acetona:orto-diclorobenceno:ácido acético 6 M (4:2:1) [56].

Un ejemplo de esta metodología se sitúa bastante cercana al procedimiento experimental que se realizará en este trabajo y que se verá en las secciones siguientes. Esta corresponde a la síntesis del COF TpBpy, llevada a cabo a través de la reacción de base de Schiff entre el triformilfloroglucinol (Tp) y la 2,2'-diamina-5,5-bipiridina (Bpy), mostrada en la Figura 15. Además, se utiliza N,N'-dimetilacetamida y o-diclorobenceno como solventes y ácido acético como catalizador [56]. Otro ejemplo de este tipo de síntesis corresponde a la del COF TPAB-PDA, mostrado en Esquema 3. Esta también lleva a cabo mediante la reacción de base de Schiff en condiciones solvotermales, pero entre los monómeros 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno (TPAB) y tereftalaldehído (PDA). En este estudio, se muestra que el polímero amorfo se forma rápidamente, tomando solo 15 minutos para obtener un 95% de rendimiento. Sin embargo, la cristalinidad del COF se obtiene tras dejar la reacción por 72 horas.

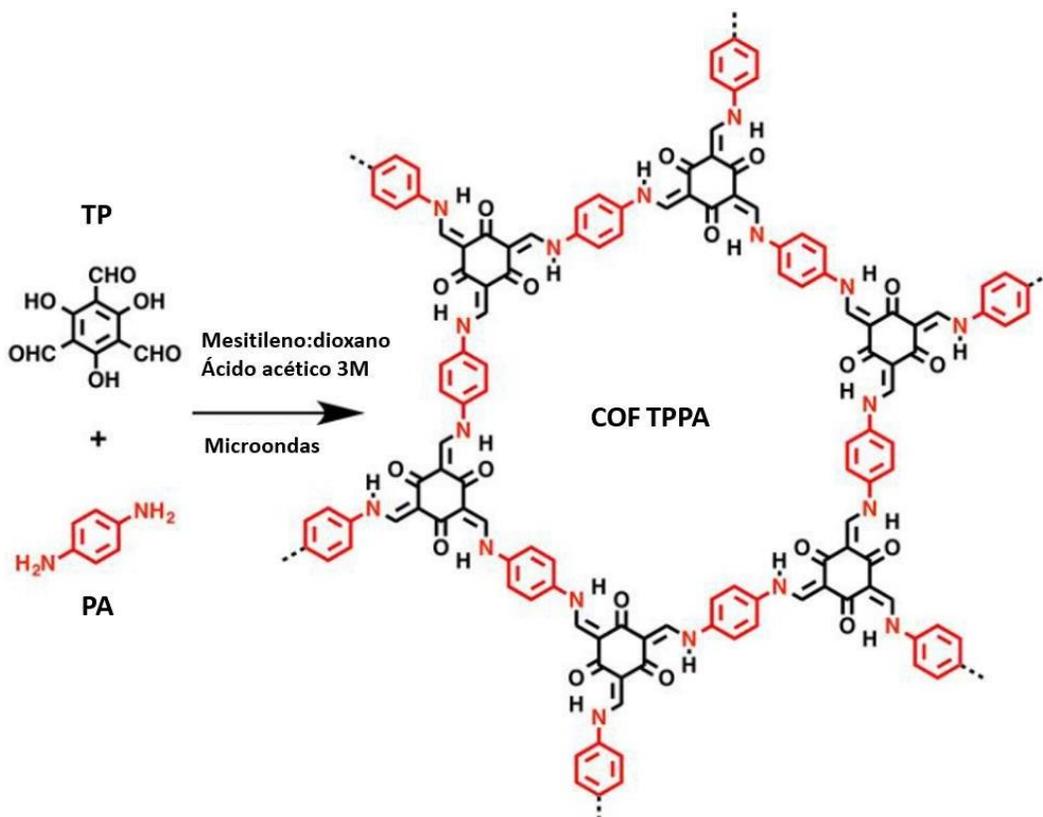


Esquema 3: Reacción de base de Schiff para la formación del COF-TPAB-PDA

Cabe notar que el catalizador, típicamente el ácido acético, juega un papel central en el proceso de formación del producto: liberar al medio los protones que permiten llevar a cabo el mecanismo de formación de enlaces imina. Otros catalizadores como el ácido p-toluensulfónico monohidrato (**PTSA**) también se han reportado en su uso para síntesis de bases de Schiff, cumpliendo roles como ser un organizador molecular y actuar como un catalizador al entregar protones al medio y poder generar una sal intermedia en presencia de grupos aminos, que son fácilmente sustituibles para la unión de los respectivos bloques de construcción [54].

1.4.2 Síntesis con microondas

La utilización de microondas para la síntesis de materiales ha atraído gran interés debido a que es capaz de proporcionar velocidades de reacción mayores, menor consumo de energía y un rendimiento superior [59]. De esta manera, una variedad de materiales, incluyendo MOFs [60] y COFs [61], han sido sintetizados utilizando este método. En particular, un reporte de síntesis de COFs en base a ésteres borónicos muestra que este presentó una velocidad de reacción 200 veces mayor que por métodos solvotermales convencionales [61]. En adición a COFs borónicos, COFs en base a bases de Schiff, en particular, del tipo ceto-enamina, han sido sintetizados mediante la utilización de microondas. Una de estas corresponde al COF TpPa, mostrado en el Esquema 4, el cual fue sintetizado bajo condiciones solvotermales y microondas por 1 hora, presentando una superficie BET de $724 \text{ [m}^2\text{g}^{-1}\text{]}$, un 35% mayor a su contraparte solvotermal, la cual presentó un rendimiento del 8% al cabo de 1 hora de reacción [53].



Esquema 4: Reacción de síntesis para la formación del COF-TpPa, utilizando un método solvotermal asistido con microondas. Adaptado de la referencia [53].

1.4.3 Método mecanoquímico

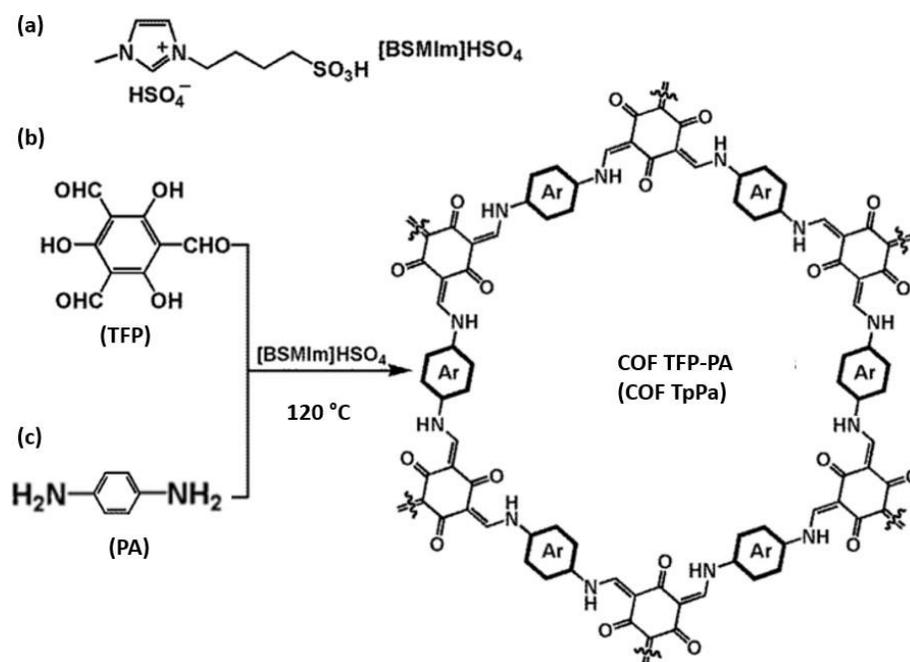
La síntesis de COFs mediante métodos mecanoquímicos es una de las menos desarrolladas en el campo de estos materiales, sin embargo, su gran potencial reside en la simplicidad de los diseños de reacción, una mayor eficiencia energética [62]. Además, estos métodos son más amigables con el medioambiente en contraparte con otros debido a que estos pueden llevarse a cabo en la ausencia de solvente; de esta manera, se disminuye el desecho de residuos y se aumenta la escalabilidad de la síntesis. Las propiedades de COFs sintetizados mediante métodos mecanoquímicos permanecen sin una variabilidad muy alta en comparación a los obtenidos por métodos solvotermales, aunque la cristalinidad suele ser más baja que las contrapartes solvotermales [63]. A pesar de esto, se han logrado sintetizar COFs por medio de métodos mecanoquímicos con mayor conductividad protónica que el análogo solvotermal, con aplicaciones para el diseño de celdas combustibles con membranas de intercambio de protones [56].

Se han sintetizado COFs a partir de triformilfloroglucinol mediante la utilización de un mortero, logrando un proceso rápido (45 min.) a temperatura ambiente y sin utilización de solventes [55]. Esta síntesis ofrece una exfoliación de las capas en la estructura del COF, debido a la acción mecanoquímica, lo cual podría explicar la disminución de la superficie específica, dado que se forman poros más pequeños y que presentan baja adsorción de gases como el nitrógeno. También se han utilizado molinos de bolas para la síntesis de COFs [54], tales como el mismo COF TpBpy, según el esquema de reacción de la Figura 15. Este material, también posee la capacidad de ser funcionalizado con átomos metálicos. En concreto, se han realizado síntesis de este COF con la adición de cobalto, el cual es capaz de actuar como fotocatalizador, según el diagrama visto en el Esquema 1, ejemplo que será visto con mayor profundidad más adelante [39], [56].

1.4.4 Síntesis ionotermal

En general, los métodos solvotermales pueden incluir la utilización de solventes perjudiciales para el ambiente, de manera que se buscan alternativas verdes para las síntesis de COFs. El método ionotermal es común con los métodos mecanoquímicos, sin embargo, estos últimos pueden presentar una menor cristalinidad o área superficial, por lo que se han explorado métodos que incluyen la utilización de líquidos iónicos. Estas especies por lo general presentan puntos de fusión menores a los 100 °C, pero dada su naturaleza iónica, estos presentan presiones de vapor más bajas, lo cual permite realizar la síntesis a presión ambiente y la recuperación de los solventes sin pérdida de la actividad [64]. De esta manera, los líquidos iónicos se han presentado como buenas alternativas verdes a los solventes utilizados.

En relación con las bases de Schiff, un COF 2D con enlaces ceto-enamina se ha sintetizado mediante un procedimiento ionotermal, utilizando un líquido iónico compuesto en base a imidazol [64], el cual actúa como solvente y catalizador a la vez. Este procedimiento requiere, además, la adición de calor al medio. El resumen de esta síntesis se muestra en el Esquema 5. Una de las ventajas que comprende el uso de estos líquidos iónicos es su alto nivel de recuperación y reutilización, lo cual permite su uso repetido para la misma síntesis [64]. Dentro de los estudios de esta síntesis, se obtuvieron áreas superficiales comparables a el mismo COF sintetizado por métodos solvotermales. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, una de las propiedades más interesantes de las ceto-enaminas corresponde a la alta estabilidad química de la estructura. En este estudio, además, los COFs obtenidos fueron puestos a prueba en condiciones ácidas y básicas, tales como en soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio respectivamente (9M para ambos casos), de cuyas pruebas se obtuvieron pérdidas de área superficial menores al 10% en un periodo de 7 días mezclados [64].

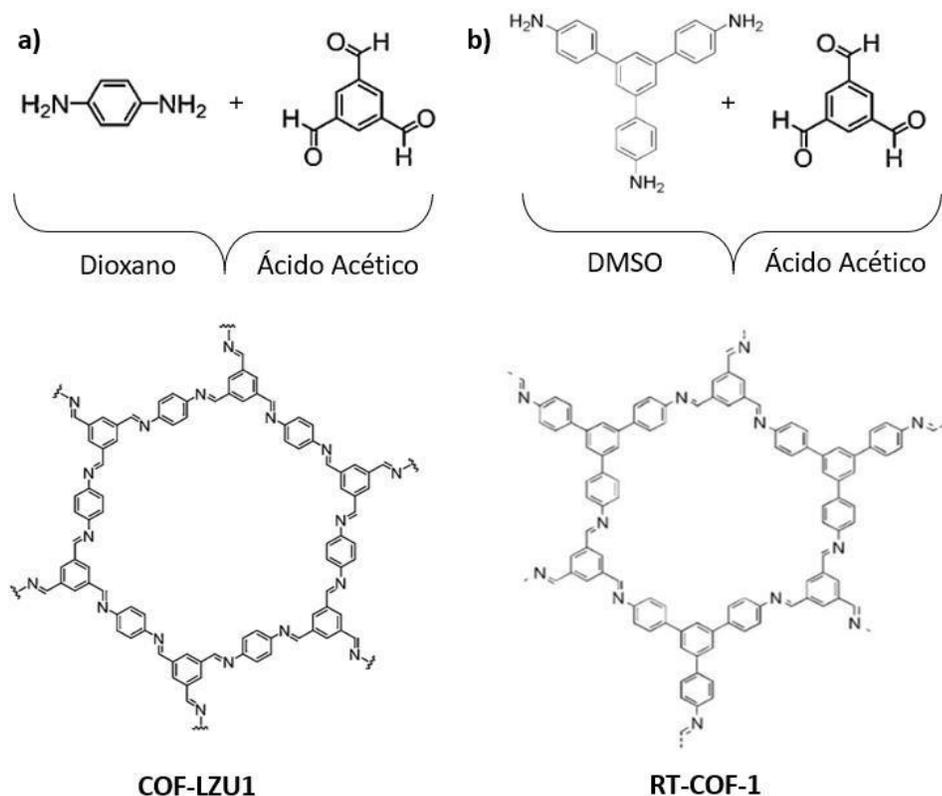


Esquema 5: Síntesis ionotermal del COF TFP-PA (COF TpPa), mediante la utilización de líquido iónico como solvente y catalizador. Adaptado de la referencia [64].

1.4.5 Síntesis a temperatura ambiente con solvente

Recientemente, los autores Nakashima et al. [65] y Ding et al. [66] han reportado la síntesis de un COF realizada a temperatura ambiente. La estructura formada corresponde al COF-25 o COFLZU-1, formado a partir de las subunidades de 1,3,5-triformilbenceno y 1,4-fenildiamina, las cuales son mezcladas en una solución de dioxano para posteriormente adicionar ácido acético como catalizador y dejarla en reposo por 72 horas en condiciones ambientales, como se muestra en el Esquema 6^a. Los COFs resultantes muestran una alta área superficial BET de 1523 y 1160 [m^2g^{-1}] respectivamente en cada síntesis, las cuales son más altas que la contraparte solvotermal reportada, con un área superficial BET de 410 [m^2g^{-1}] [67]. Una de las ventajas más significativas de utilizar este método es que no requiere de condiciones de síntesis extremas como altas temperaturas o una presión definida.

El RT-COF-1 también ha sido producido mediante condiciones ambientales, utilizando dimetilsulfóxido como solvente para los monómeros 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno y 1,3,5-triformilbenceno y utilizando ácido acético como catalizador, como se muestra en el Esquema 6b. Dichos compuestos, reaccionan para dar una estructura laminar hexagonal ordenada, con una estabilidad térmica de hasta los 450 °C y porosidad para la adsorción de CO₂ y N₂. Aunque estos métodos mencionados prueban la posibilidad de sintetizar COFs bajo condiciones suaves; generalizar estas rutas sintéticas aún se mantiene como un desafío para permitir ampliar las potenciales aplicaciones de los COFs.



Esquema 6: Síntesis de los COFs: a) COF-LZU1; b) RT-COF-1. Adaptados de las referencias [66], [68]

1.5 Funcionalización

Además de las propiedades que se pueden obtener a partir de las familias de COFs mencionadas, la modificación post-sintética es una metodología ampliamente utilizada para especializar la aplicación de un material. Hasta ahora, varios COFs se han estudiado mediante el uso de diferentes técnicas de modificación, tales como la adición de grupos funcionales anclados en las paredes de la estructura por medio de reacción de adición o sustitución. Otro tipo de modificación corresponde a la metalación, la cual corresponde a la adición de átomos o complejos metálicos a la estructura del polímero. Bajo este contexto, el uso de materiales organometálicos es capaz de solventar la dificultad de la utilización de metales por sus propiedades catalíticas, dado la alta contaminación que provocan cuando son solubilizados. Por ejemplo, como ya se ha visto, metales como el cobalto han sido utilizados para la síntesis de COFs funcionalizados para la producción fotocatalítica del H_2 a partir de la descomposición del agua [39]. En dicho caso, el metal es capaz de unirse mediante un enlace de coordinación con los pares de electrones libres del nitrógeno presente en las bipyridinas del COF TpBpy, formando el COF Co-TpBpy, el cual se muestra en la Figura 10, proceso conocido como metalación. Esta metodología es de alta relevancia en presente trabajo pues es posible relacionar los materiales obtenidos a una posible funcionalización con complejos metálicos para potenciales aplicaciones en fotocatalisis. Por el otro lado, se ha podido corroborar de que los complejos de cobalto no son capaces de anclarse a los átomos de nitrógenos presentes en enlace enamina del COF TpBpy.

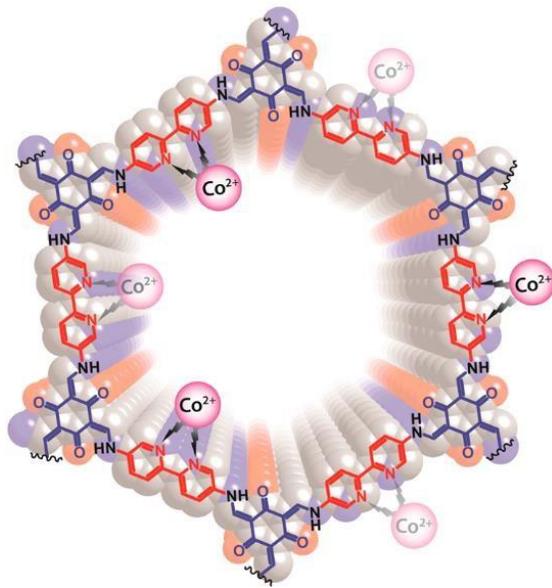


Figura 10: Estructura del COF Co-TpBpy. Adapto de la referencia [39].

En este mismo COF (TpBpy), se han realizado estudios en la inserción de complejos de níquel (Ni^{2+}) en su estructura, dando origen al COF Ni-TpBpy mostrado en la Figura 11. En particular, este COF muestra una selectividad alta de transformación de CO_2 a CO, con niveles mayores a un 95%. La estructura del COF no tan solo permite la fácil adsorción del CO_2 , sino también una alta actividad fotocatalítica que permite no tan solo reducir el CO, si no también hidrógeno gaseoso, consumiendo agua en el proceso.

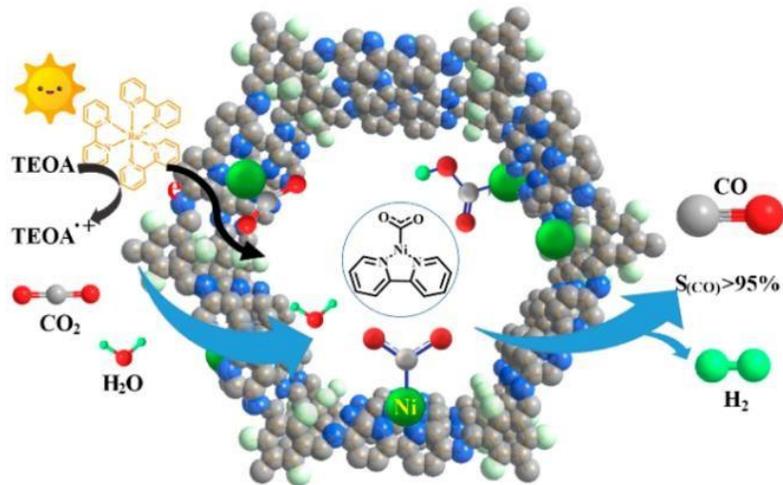


Figura 11: Diagrama de la estructura del COF Ni-TpBpy para reducción selectiva de CO_2 .

Continuando con el COF TpBpy, se han realizado síntesis de COFs funcionalizados con iones de lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) que se encuentran anclados en forma de complejos $[\text{Ln}(\text{acac})_3]^1$ y donde Ln corresponde a Eu^3 , Tb^{+3} , Eu/Tb y Dy^3 [69] como se muestra en la Figura 12. Estos poseen propiedades luminiscentes variando en el rango del visible a temperatura entre los 10 a 360 K y de los 280 a 440 K, por lo que pueden ser utilizados como termómetros luminiscentes para dichas temperaturas. Otra propiedad de alta relevancia, es para el COF con el Tb^{+3} el cual es capaz de detectar el Hg^{+2} , Pb^{+2} y Cr^{+3} en concentraciones superiores a 10 ppm, lo cual le otorgaría un potencial uso en limpieza de aguas contaminadas con estos iones.

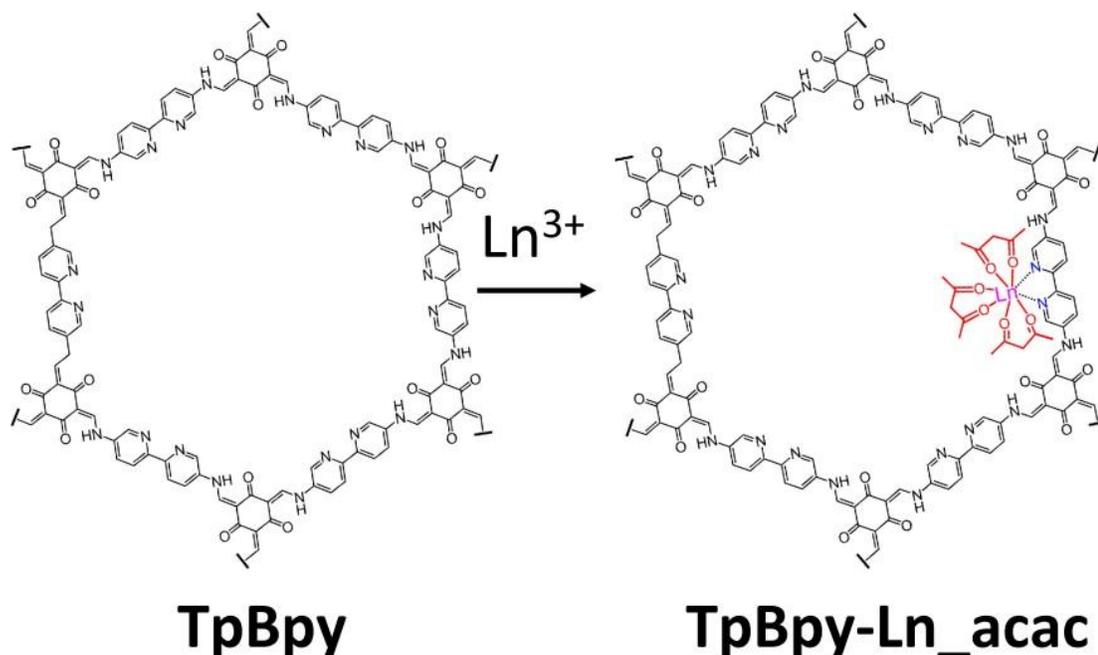


Figura 12: Funcionalización del COF TpBpy mediante la adición de complejos de lantánidos. Adaptado de la referencia [69].

En lo que respecta a las aplicaciones en fotocatalisis, estudios recientes no tan solo se han centrado en fotocatalisis aplicado para la producción de H_2 , sino también para la fotorreducción de CO_2 a CO [70]. El caso particular no corresponde a un COF basado en bases de Schiff, sino más bien a una hidrazona, representada por el enlace ($\text{C}=\text{N}-\text{N}$), sintetizado a partir de una triazina y un aldehído con bipyridinas en condiciones solvotermales. Posteriormente se funcionaliza el COF mediante la adición de complejos de $(\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl})$ dando lugar al Re-COF [70]. Un análisis de las propiedades de separación de cargas del material muestra que los complejos de renio son reactivos a la luz cercana a los 600 nm, y dado que además posee una alta duración del estado excitado (aproximadamente 19 ps, y 97 veces más duradero que el tiempo de excitación), es altamente efectivo para transferir cargas hacia otras moléculas, lo cual le da la capacidad reductiva para realizar la fotocatalisis del CO_2 a CO [70].

¹ acac: Acetilacetona

Los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno presentes en bipyridinas no son los únicos capaces de formar enlaces de coordinación en la estructura de los COFs. Existen casos de algunos COFs donde los enlaces imina son capaces de coordinarse con metales, como se muestra en la Figura 13. El paladio ha sido utilizado en la síntesis del **Pd/COF-LZU1**, el cual puede actuar como un excelente catalizador en procesos que involucren la reacción de Suzuki (o reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura) con un alto nivel de reutilización de los catalizadores [67].

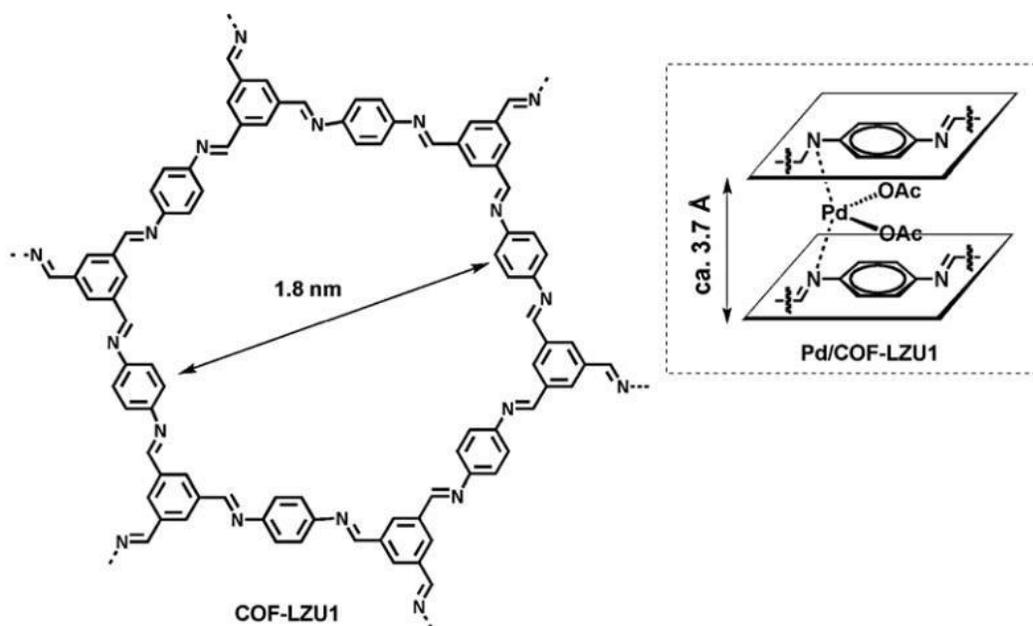
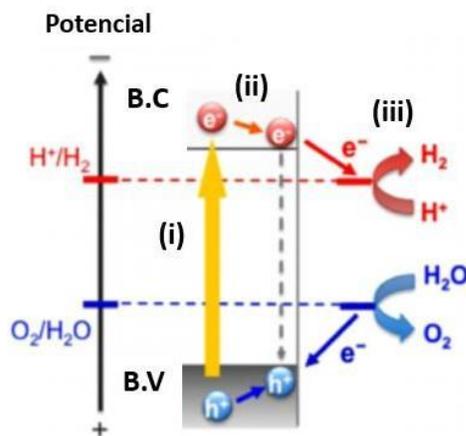


Figura 13: Estructura del COF-LZU1 y el enlace de coordinación con iones de Pd con una distancia entre capas de 3.7 nm. Adaptado de la referencia [19].

1.6 COFs en fotocatalisis

La fotocatalisis, como se había mencionado anteriormente, entrega alternativas a la producción de energía para reducir los altos índices de emisión de gases contaminantes y de efecto invernadero, como lo son los combustibles fósiles. Una de las formas de fotocatalisis se produce mediante la oxidación del oxígeno y la formación de hidrógeno gaseoso, proceso redox electrolytico, como se ha visto en el Esquema 1. Para lograr administrar la energía necesaria, se utilizan metales como el rutenio, iridio, cobre, entre otros; capaces de servir como puentes para el salto de electrones debido a el amplio *Band Gap* (banda prohibida) que poseen dichos metales. Estas propiedades de dichos metales se mantienen intrínsecas y persistentes, aun luego de que estos se enlacen a la estructura del COF.

En el Esquema 7 se muestran los procesos que se llevan a cabo en la fotocatalisis del agua: (i) Absorción de fotones con energías mayores al *Band Gap* en la superficie del semiconductor, lo cual lleva a que los e^- de la banda de valencia (BV) se exciten hacia la banda de conducción (BC) y dejen huecos en la BV y se generan pares electrones (e^-) y huecos (h^+) y el cruce intersistema (CIS); (ii) migración de los pares hacia la superficie. Los pares hueco electrón pueden recombinarse o bien desplazarse a la superficie de catalizador. Para que no se produzca la recombinación de los pares $h^+ e^-$ es importante que exista un oxidante que actúe como aceptor de electrones.; (iii) reacción química y recombinación de pares que llevan a la reducción del hidrógeno y la oxidación del oxígeno. En un principio, el requerimiento para llevar a cabo los procesos de fotocatalisis mediante el uso de semiconductores, es que este posea una banda de conducción (B.C) mayor al potencial de reducción y una banda de valencia (B.V) inferior al potencial de oxidación [71].



Esquema 7: Etapas involucradas en el water-splitting sobre fotocatalizadores semiconductores. Adaptado de la referencia [72].

En particular el rutenio, es afín a los pares de electrones libres presentes en ligandos de piridinas, tales como las bipyridinas [73], de manera que es aplicable para la síntesis de COFs que utilicen bipyridinas como una de sus subunidades. Dado que el salto energético para el estado de electrón excitado a la banda de conducción del complejo de rutenio $[Ru(bpy)_3]^{2+}[Cl_2]^{-2}$ (Cloruro de Tris(2,2' bipyridina) rutenio(ii)) es de 2.19 eV [74], este es un buen candidato para llevar a cabo a fotorreducción del hidrógeno, la cual requiere de una banda de energía de 1.23 eV.

Como se vio en el apartado anterior, la producción de hidrógeno no es la única aplicación relacionada a fotocatalisis llevada a cabo por COFs. El Re-COF presentan propiedades reductivas y una alta selectividad por del CO_2 (98%), con una banda de absorción prominente en el rango de los 550 a 800 nm [70]. También, como se muestra en la Figura 11, el COF Ni-TpBpy (formado a través de la funcionalización del COF TpBpy con complejos de níquel) muestra una selectividad mayor al 95% para la fotorreducción del CO_2 . Además, en paralelo, se utiliza el *Band Gap* de los complejos de rutenio dispersos para la fotocatalisis del agua, otorgando hidrógeno gaseoso también como subproducto.

La presente tesis se centra en la síntesis de polímeros porosos COFs basados en bases de Schiff. En concreto se realizará la síntesis del COF TpBpy, el cual es sintetizado a partir de los monómeros de Bpy (2,2'-bipyridina 5,5'-diamina) y Tp (2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarbaldehído), como se muestra en la Figura 11. Para esto, se emplearán distintas metodologías de síntesis. Los polímeros sintetizados también serán caracterizados químicamente empleando las técnicas habituales como IR, TGA y UV-Vis en sólidos, SEM y DRX.

1.7 Técnicas de caracterización empleadas

Con la finalidad de determinar las propiedades del COF que se obtiene tras realizar la síntesis, se deben emplear una variedad de métodos que comúnmente son utilizados para caracterizar el material. Estos permiten analizar la morfología, cristalinidad, y composición química del material, entre otros.

1.7.1 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR, de las siglas en inglés *Infrared Spectroscopy*) es una técnica de caracterización que permite detectar la presencia de enlaces entre dos átomos, mediante la vibración natural de los enlaces presentes en las moléculas, dado que estas vibran en niveles de energía discretos y conocidos. Cuando se irradia un material con ondas electromagnéticas infrarrojas (entre 10 a 12800 [cm⁻¹]), este absorbe determinadas frecuencias con una intensidad proporcional a la masa de los átomos involucrados en los enlaces detectados. De esta manera, es posible estudiar la presencia de diferentes enlaces de interés, tales como la formación del producto, los compuestos de partida, entre otros.

1.7.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, de las siglas en inglés *X-Ray Diffraction*) corresponde a una caracterización empleada para analizar la estructura de sólidos cristalinos. Esta se basa en la ley descrita por William Bragg, la cual relaciona el recorrido d de onda con una determinada longitud de onda λ que incide en un ángulo θ sobre la superficie del plano que se está analizando como se muestra en la Figura 14, según la ley de Bragg mostrada en la Ecuación (1).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

Donde n corresponde a un número entero.

Para que se produzca interferencia constructiva en un conjunto de haces difractado sobre el material, es necesario que estos se encuentren en fase, condición que se cumple cuando la longitud de onda, o un múltiplo de esta, equivale a la distancia adicional que recorre el haz incidente. La geometría de la muestra obtenida permite identificar un patrón teórico que luego es comparable con los difractogramas experimentales, con el fin de identificar las similitudes en cristalinidad.

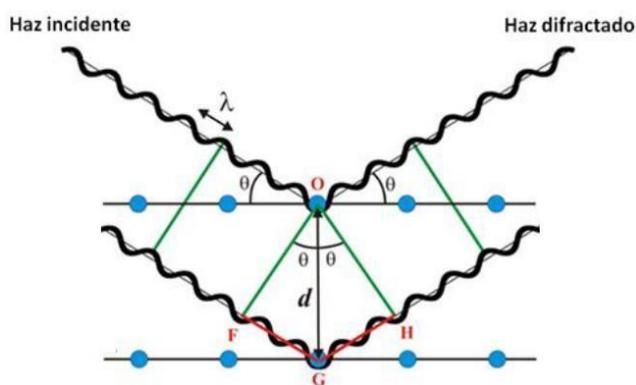


Figura 14: Diagrama de incidencia de un haz de luz sobre una superficie cristalina. Adaptado de la referencia [75].

1.7.3 Espectroscopía UV-Vis

Esta técnica espectroscópica consiste en la generación de transiciones electrónicas sobre una especie química que es capaz de absorber energía desde el haz de luz UV-Visible, utilizando el rango del espectro electromagnético de longitud de onda (λ) entre 100 a 900 nm aproximadamente. Luego, la respuesta analítica se representa gráficamente en función de la longitud de onda definiéndose el espectro de absorción, donde cada señal está asociada a una transición del electrón desde estados basales a estados excitados. Una vez realizada la medición, el objetivo es determinar la longitud de onda a la cual se produce la señal de máximo de absorbancia en el espectro (λ_{\max}), la cual es independiente para cada especie química. Gracias a esta señal es posible identificar por ejemplo grupos funcionales y sistemas conjugados. Esta técnica de determinación se rige por la ecuación de Planck la cual indica que existe una relación entre la energía (E) y la frecuencia (ν), la cual interacciona con la materia provocando distintas respuestas como transiciones electrónicas. Estas transiciones de un electrón desde su estado basal a uno excitado poseen una energía que puede ser relacionada al valor de la longitud de onda de la radiación aplicada de acuerdo a la Ecuación (2):

$$E = hu = hc\lambda^{-1} \quad (2)$$

Donde h corresponde a la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío.

En específico, la espectrofotometría UV-visible se usa principalmente en la determinación de sistemas conjugados y analitos cromóforos, es decir, aquellos compuestos que por su color alcanzan un estado excitado por transiciones electrónicas entre orbitales moleculares y atómicos, que posteriormente provocan como respuesta una emisión para pasar del estado excitado al basal. Para una muestra, se genera entonces un espectro de señales cuyo origen se encuentra en cada transición electrónica que experimenten sus componentes. Se indica que el mecanismo de acción de un fotón de energía sobre un compuesto permite lograr la excitación de un electrón desde el estado basal a través de tres etapas: interacción de la especie con el fotón, fotoexcitación y producción del estado excitado, luego de lo cual ocurre la transición electrónica como tal. En el caso de los sistemas conjugados, las transiciones a estados π excitados presentan el mayor rango de aplicabilidad, al quedar definidas en la región de $\lambda = 200 - 700$ nm. De esta forma, los sistemas conjugados se caracterizan en general por presentar un sistema de electrones π que pueden alcanzar excitación.

1.7.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, de las siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*) corresponde a una técnica en la cual se estudia la variación física o química de un material con relación a un calentamiento o enfriamiento que ocurre a una velocidad constante en condiciones controladas. Esto permite establecer una relación entre las propiedades físicas o químicas del material y la temperatura, lo cual define propiedades como su estabilidad térmica.

1.7.5 Microscopio de barrido electrónico

El microscopio de barrido electrónico (SEM, de las siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*), corresponde a un instrumento utilizado para la observación y caracterización superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado a la escala nanométrica. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se

utilizan para examinar sus características. El principio de funcionamiento del microscopio consiste en emitir desde él un haz electrónico que atraviesa una columna y llega hacia la muestra. El generador de barrido produce el movimiento del haz, de manera que se cubre la superficie punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. Los electrones secundarios de baja energía emitidos de la superficie de la muestra se pueden utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra, lo que consiste en recubrirla de una pequeña capa de un material conductor como oro o grafito. Además, el sistema puede disponer de un analizador EDX (Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, de las siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) para realizar análisis químicos elementales in situ.

2. Objetivos

El objetivo general se sitúa en la síntesis y caracterización del COF TpBpy a través de reacciones de bases de Schiff, mediante la utilización de variados métodos, tales como el mecanoquímico, solvotermal e ionotermal.

Los objetivos específicos del presente trabajo corresponden a:

1. Realizar un estado del arte en cuanto a COFs de bases de Schiff y sus potenciales aplicaciones en áreas como fotocatalisis.
2. Discutir en cuanto a los resultados obtenidos de las caracterizaciones y comparar la efectividad de los diferentes métodos utilizados.

3. Metodología experimental

3.1 Aspectos generales

Para la síntesis del COF TpBpy se utilizaron metodologías ya reportada en la literatura [56], [77]. Este COF se forma mediante la reacción entre los monómeros mencionados anteriormente: bipyridina diamina (Bpy; IUPAC: 2,2'-bipiridina 5,5'-diamina; peso molecular: 186 g mol^{-1}) y triformilfloroglucinol (Tp; IUPAC: 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarbaldehído; peso molecular: 216 g mol^{-1}). Para esto, se emplearon varios métodos de síntesis: El mecanoquímico, utilizando un mortero de ágata y pistilo y con un molino de bolas, con la posible adición de solventes y catalizadores; ionotermal por medio del líquido iónico [BSMIm]HSO₄ (1-(4-ácido sulfónico)-butil-3-metilimidazolio) como solvente y catalizador ; y solvotermal, en un frasco de vidrio en el horno empleando ácido p-toluensulfónico (PTSA; IUPAC: ácido 4-metilbenceno-1-sulfónico, peso molecular: 172 g mol^{-1}), como catalizador, y a reflujo bajo atmosfera inerte empleando la línea *Schlenck* utilizando una solución acuosa de ácido acético (AcOH) 6M como catalizador. Esto se realizará con el fin de analizar la diferencia en las propiedades que se generan en base a diferentes métodos de síntesis. Posteriormente, los COFs obtenidos se caracterizan utilizando las técnicas de difracción de rayos X en polvo (DRX) con el fin de determinar su cristalinidad; espectroscopia infrarroja (IR) para detectar los enlaces en la estructura formada; termogravimetría (TGA) para establecer su rango de estabilidad térmica; espectroscopia ultravioleta visible (UV/Vis) para observar cambios en sus propiedades luminiscentes; y finalmente SEM para identificar átomos específicos y observar su morfología. Esta tesis se ha desarrollado en el Laboratorio de Nanomateriales y Polímeros del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales.

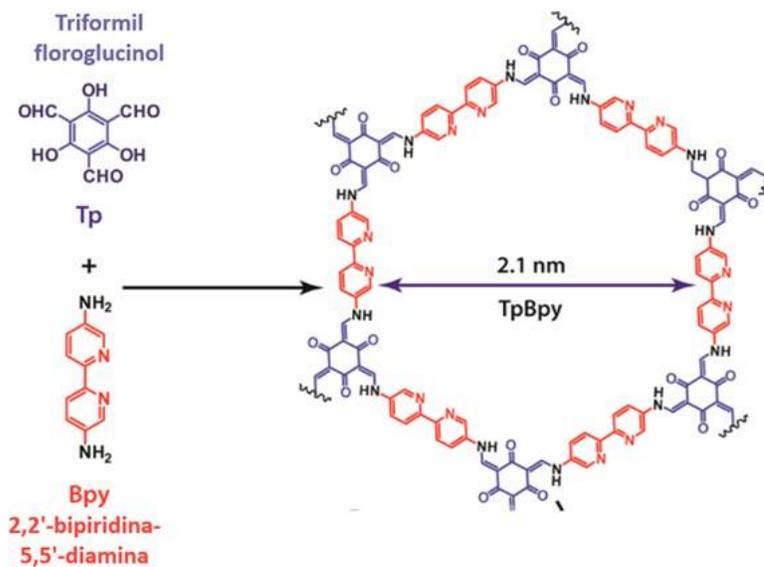


Figura 15: Esquema general de reacción de base de Schiff para la formación del COF TpBpy.

3.2 Procedimiento experimental

3.2.1 Síntesis mecanoquímica con mortero

Procedimiento COF-MOR2

En un mortero de ágata se agregaron 47,25 mg (0,219 mmol) de Tp y 67,77 mg (0,364 mmol) de Bpy. Se procedió a realizar la síntesis utilizando el pistilo para mezclar los compuestos durante 60 minutos. Posteriormente, se lavó el producto con DMAc, agua y acetona, 6 veces con cada solvente. Se dejó secando el compuesto lavado en la estufa de vacío a 150 °C por 24 h. El rendimiento de la reacción no pudo ser determinado pues la mayoría del compuesto fue utilizado en el seguimiento realizado por caracterización IR.

Procedimiento COF-MOR3

En el mortero se agregaron 47,83 mg (0,221 mmol) de Tp y 62,64 mg (0,337 mmol) de Bpy junto con 68 µL de DMAc y 12 µL de AcOH 6M. La síntesis se realizó utilizando el pistilo para moler los compuestos por 60 minutos. Posteriormente, se lavó el producto con DMAc, agua y acetona, 6 veces con cada solvente, utilizando aproximadamente 50 mL cada vez. Se dejó secando el compuesto lavado en la estufa de vacío a 150 °C por 24 h. Se obtuvo un compuesto color fuerte naranja con una masa de 10,9 mg. Esto se traduce en un rendimiento de 9.86%.

3.2.2 Síntesis mecanoquímica con molino de bolas.

Procedimiento COF-MB1

En un recipiente de teflón se agregaron 47,11 mg (0,218 mmol) de Tp y 62,94 mg (0,338 mmol) de Bpy junto con 5 bolas de acero de 7 mm de diámetro y 3 de 5 mm de diámetro. El recipiente de teflón se insertó en el frasco y se procede con la reacción en el molino de bolas por 90 minutos a 30 Hz. Posteriormente, se lavó el producto con DMAc dos veces, seguido de agua y acetona 5 veces cada uno. Se puso a secar el producto a vacío con un baño de silicona a 150 °C. Se obtuvieron 24,81 mg de un compuesto anaranjado – marrón, correspondiente a un rendimiento del 22,5%.

Procedimiento COF-MBS1

Se masaron 62,92 mg (0,291 mmol) de Tp y 83,9 mg (0,451 mmol) de Bpy. A continuación, se adicionaron 473 mg (2,75 mol) de PTSA a un mortero junto con la Bpy, moliendo ambos compuestos por 10 minutos. Se adiciona el Tp y se sigue moliendo los reactivos por 15 minutos adicionales. Se agrega el sólido al recipiente de teflón junto con 10 bolas de acero de 7 mm de diámetro y 7 de 5 mm de diámetro y 200 µL de agua y se procede con la reacción en el molino de bolas por 90 minutos a 30 Hz. Posteriormente, se lavó el producto con DMAc, agua y acetona, utilizando un Soxhlet. Se puso a secar el producto en una estufa de vacío a 150 °C. Se obtuvieron 11,2 mg de una muestra marrón, lo cual se traduce en un rendimiento de 7.6%.

Procedimiento COF-MBS2

En un recipiente de teflón se agregaron 63,33 mg (0,293 mmol) de Tp y 83,79 mg (0,45 mmol) de Bpy junto con 10 bolas de acero de 7 mm de diámetro y 7 de 5 mm de diámetro. A continuación, se adicionaron 60 μ L de DMAc como solvente, y 30 μ L en sustitución del o-DCB; y 11,3 μ L de AcOH 6M. El recipiente de teflón se insertó en el frasco y se procede con la reacción en el molino de bolas por 90 minutos a 30 Hz. Posteriormente, se lavó el producto con DMAc, agua y acetona utilizando un Soxhlet. Se puso a secar el producto en un baño de silicona a 150 °C por 3 horas con un flujo constante de nitrógeno gaseoso. Se obtuvieron 41,88 de una muestra naranja, lo cual corresponde a un rendimiento de 28.5%

3.2.3 Síntesis ionotermal

Procedimiento COF-IO

Los reactivos se agregaron a un tubo de ensayo en las cantidades de: 25,22 mg (0,117mmol) de Tp y 33,77 mg (0,182 mmol) de Bpy, junto con 1277 mg de [BSMIm]HSO₄ como solvente y catalizador. Luego, se sonicó el recipiente por 15 minutos en el baño de ultrasonidos. Se dejó reaccionar en un baño de silicona a 120 °C mediante una placa calefactora. El líquido se mostraba con una coloración rojo – marrón. Este se filtró utilizando un Kitasato, papel filtro y una bomba de vacío. Finalmente, se lavó con DMAc, acetona y posteriormente agua, 6 veces cada una; y dejado a secar a 150 °C por 24 horas bajo una estufa de vacío. Se obtuvo una masa de 15,1 mg de un compuesto anaranjado – marrón, lo cual se traduce en un rendimiento del 25,6%.

3.2.4 Síntesis solvotermal con línea Schlenk

Procedimiento COF-ST2

Se agregaron los reactivos al matraz Schlenk, que corresponden a 63,59 mg (0,294 mmol) de Tp y 83,99 mg (0,452 mmol) de Bpy, junto con 4,5 mL de DMAc y 1,5 mL de o-DCB como solventes y 0,6 mL de AcOH como catalizador. Luego, se sonicó el matraz por 10 minutos en el baño de ultrasonidos y se conectó a la línea de Schlenk posteriormente. Se realizaron tres ciclos de congelado con N₂ líquido – desgasado por vacío – deshielo. Se dejó la reacción en un baño de silicona a 120 °C durante 72 horas, calentado mediante una placa calefactora, con agitación magnética y bajo un flujo continuo de N₂ gaseoso. Finalmente, el precipitado obtenido de color naranja – rojo se filtró y fue llevado al lavado con DMAc, agua y acetona, utilizando un Soxhlet; y dejado a secar a 150 °C por 24 horas bajo una estufa de vacío. Se obtuvieron 92,1 mg de un compuesto anaranjado, correspondiente a un rendimiento de 62.4%

3.2.5 Síntesis solvotermal en horno

Procedimiento COF-PTSA1

Se agregó 102,83 mg (0,553 mmol) de Bpy al mortero, junto con 604,12 mg (3,51 mol) de PTSA como catalizador y se molieron ambos compuestos por 10 minutos. Se adicionó 77,43 mg (0,359 mmol) de Tp y se continuó la molienda por 15 minutos adicionales. Se adicionó un total de 3,6 mL de agua desionizada, y se añadieron los contenidos a un vial cerrado. Se dejó reaccionando en un horno por 6 h a 60°C y luego se aumentó la temperatura a 90°C por 10 h. Finalmente, se lavó con DMAc, agua y posteriormente en acetona; y dejado a secar a 150 °C por 24 horas bajo una estufa de vacío. Se obtuvieron 65,39 mg de un compuesto anaranjado – marrón, lo cual corresponde a un rendimiento del 36,3%.

Tabla 2: Resumen de las síntesis realizadas.

<i>Código Síntesis</i>	<i>Metodología</i>	<i>Solvente</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Rendimiento</i>
<i>MOR2</i>	Mortero	-	-	No se pudo determinar
<i>MOR3</i>	Mortero	DMAc	AcOH	9,86 %
<i>MB1</i>	Molino de bolas	-	-	22,5 %
<i>MBS1</i>	Molino de bolas	Agua	PTSA	7,6 %
<i>MBS2</i>	Molino de bolas	DMAc : o-DCB (2:1)	AcOH	28,5 %
<i>IO</i>	Ionotermal	[BSMIm]HSO ₄	[BSMIm]HSO ₄	25,6 %
<i>ST2</i>	Solvotermal en línea Schlenk	DMAc : o-DCB (2:1)	AcOH	62,4 %
<i>PTSA1</i>	Solvotermal en horno	Agua	PTSA	36,3%

3.3 Preparación de las muestras para su caracterización

Con el fin de obtener un polvo fino y homogéneo, las muestras obtenidas se molieron previamente mediante el uso de un mortero y pistilo de ágata para las caracterizaciones las caracterizaciones en TGA, UV-Vis en sólidos y PXR. En el caso del TGA se trabaja a una velocidad de 10 [°C min⁻¹] y se utilizan 10 mg de muestra. En el PXR se utilizan 0,5 [cm³] de muestra por cada análisis, la cual no se destruye. Para la caracterización de muestras en SEM se deposita una pequeña cantidad de muestra molida sobre una cinta de carbono, operando a 15 [kV].

4. Resultados y discusiones

Las síntesis mecanoquímicas del COF TpBpy se realizaron de acuerdo con métodos ya reportados para otros COFs basados en bases de Schiff con pequeñas modificaciones de acuerdo con los monómeros utilizados y su solubilidad [54], [56], [63]. Con el analizar las condiciones de reacción para la síntesis del COF TpBpy se emplearon 2 rutas distintas: con y sin solvente. Las condiciones óptimas de reacción se determinan por los rendimientos de reacción obtenidos y cristalinidad.

4.1 Síntesis mecanoquímica con mortero:

La síntesis mecanoquímica del COF TpBpy se realizó mezclando los monómeros en un mortero de ágata, según el procedimiento experimental de la Sección 3.2.1. Para este método se emplearon 2 procedimientos: uno sin solvente (COF-MOR2), y otro empleando DMAc como solvente y ácido acético 6M como catalizador (COF-MOR3). Los compuestos obtenidos se caracterizan por IR, PDRX, UV/VIS y TGA con el fin de entender la estructura final formada.

4.1.1 Síntesis mecanoquímica con mortero y sin solvente (Procedimiento COF-MOR2)

En el método sin solvente la mezcla de Tp y Bpy se muele con un pistilo a temperatura ambiente durante un total de 60 min. Tal y como se muestra en las fotografías de la Figura 16, se observa un cambio de coloración de amarillo a naranja de las especies iniciales a medida que se realiza la molienda debido a la formación de estructuras conjugadas. La configuración experimental con los reactivos antes de comenzar la reacción se muestra en el Anexo C, Figura 53. Tras 5 min, se observa un polvo amarillo correspondiente los oligómeros y compuestos de partida (ver Figura 16, II). Tras 15 y 30 min, se observa una disminución de la coloración amarilla y una intensificación del naranja como resultado del aumento en la conjugación del sistema, (ver Figura 16, II y III). Finalmente, tras 45 min de molienda el material adquiere un color naranja tierra indicando la formación completa del COF TpBpy. Los cambios de color están asociados al aumento del grado de conjugación del sistema, el cual juegan un rol importante en cuanto a las propiedades luminiscentes, como lo son la absorción y emisión de luz visible [15]. Sin embargo, el color en este caso no es un factor determinante para caracterizar el COF sino más bien una guía para observar el avance de la reacción. El rendimiento de la reacción no se pudo establecer debido a que se consumió la mayor parte del COF en el seguimiento de la reacción por IR.

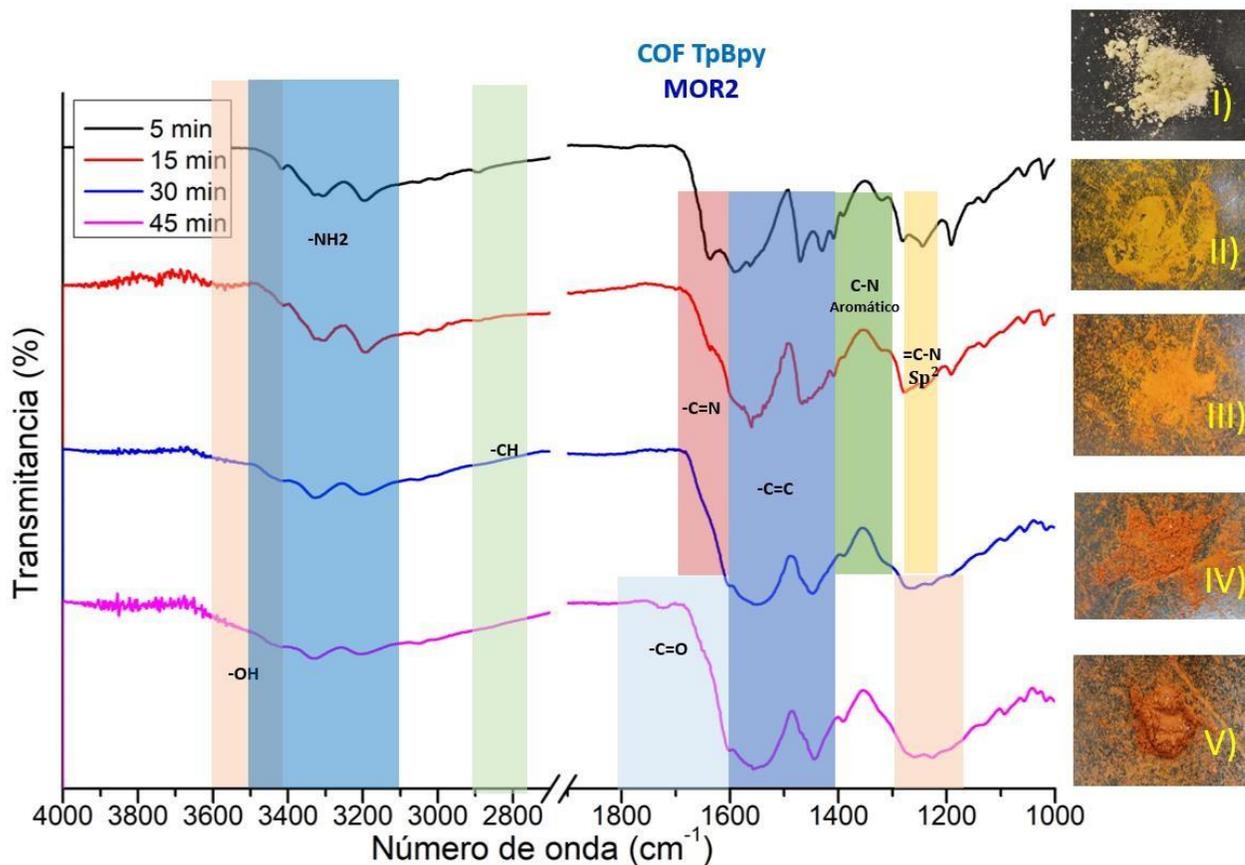


Figura 16: IR del avance de la reacción con mortero tras: I) 0 min; II) 5 min; III) 15 min; IV) 30 min y V) 45 min de molienda.

Los espectros obtenidos en la Figura 16 muestran trazas de reactivo Bpy en el espectro del COF-MOR2 tras 45 min, debido a que se mantienen las bandas vistas en el rango entre 3100 y 3500 [cm⁻¹] correspondientes a interacciones N-H de las aminas terminales de las bipyridinas. Estos corresponden a los monómeros de bipyridina que no reaccionaron y que no han sido eliminados debido a la falta de lavado, por lo que en posteriores síntesis este proceso se repitió sucesivas veces con el objetivo de eliminar la mayor parte de los compuestos de Bpy de partida. Se observa, también, la ausencia del compuesto inicial Tp, debido a la desaparición de los picos en 2886 [cm⁻¹] y 1629 [cm⁻¹], los cuales equivalen a las interacciones OC-H y HC=O del grupo aldehído, correspondientemente. Además, el pico del enlace carbonilo (C=O) se ensancha, se desplaza desde 1629 a 1609 cm⁻¹ y se fusiona con el pico del enlace C=C recién formado en 1582 [cm⁻¹], debido a la aparición de la forma ceto. La aparición de 2 picos, el pico (C=C aromático) a 1445 cm⁻¹ y el pico C-N a 1256 cm⁻¹, también se deben a la forma ceto que adopta la estructura del COF. El pico extra a 2890 cm⁻¹ (C-H) en la estructura del COF TpBpy mecanoquímico confirma la existencia del grupo metilo. Por el otro lado, se puede observar en la Figura 16 que dichas bandas características del Tp y Bpy disminuyen en su intensidad a lo largo del transcurso de la reacción, lo que indica una disminución de los reactantes. Los enlaces C-N y C=N no entregan mucha información debido a que se encuentra en ambos casos en los átomos de nitrógeno de la bipyridina, lugar donde no ocurre reacción para la formación del COF.

Además de lo anterior, se realizó una molienda adicional de 15 min, para verificar si la reacción continuaba avanzando. La comparación se hizo por medio de los espectros IR, y se muestran en la Figura 57 en el Anexo D. De esta se concluye que el COF ha llegado al límite de la reacción, pues no existen cambios en la forma ni en la intensidad de las bandas detectadas.

Luego de realizar el lavado del COF-MOR2, se obtuvo el espectro IR mostrado en la Figura 17. En esta se puede ver una disminución considerable de la cantidad de monómero de bipyridina presente, debido a la baja de la intensidad de las bandas mencionadas anteriormente. Las intensidades restantes en ese tramo pueden corresponder a pequeñas trazas de monómero o los enlaces N-H terminales del COF. Además, es notable la desaparición de los aldehídos en la banda correspondiente a los 2890 $[\text{cm}^{-1}]$ para el enlace C-H y 1633 $[\text{cm}^{-1}]$ para el C=O. De lo anterior se confirma entonces que la tautomería desplaza la reacción hacia la forma ceto en lugar de la forma enólica.

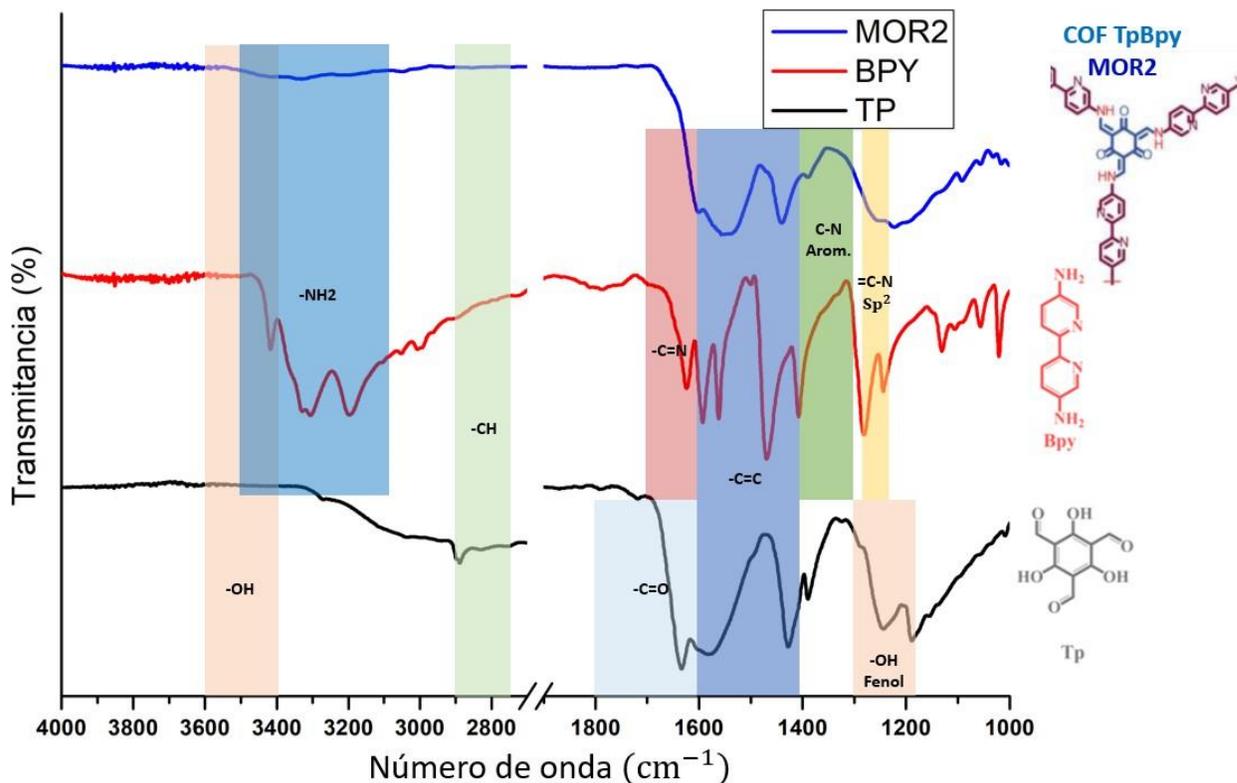


Figura 17: Espectro IR del COF MOR2 frente a los respectivos monómeros

Según el espectro PXRD de la Figura 18, el COF-MOR2 muestra un aumento de intensidad en $\approx 3,4^\circ$ (2θ) correspondiente a la reflexión del plano (001), aunque este pico es de menor intensidad. El pico ancho de mayor intensidad centrado en los 25° (2θ) se forma debido a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre las capas correspondientes al plano (001) [56]. La baja cristalinidad que presenta el COF, representada por la difusa distribución de los picos, se puede atribuir a las condiciones mecanoquímicas a las que es sometida el COF durante la síntesis. La constante molienda de la estructura de éste lo someten a presiones que generan un desplazamiento del alineamiento de las capas de los granos del COF, deslocalizando su orden y generando una baja accesibilidad a los poros, lo cual hace que las reflexiones disminuyan en intensidad [63]. Todo lo anterior lleva a concluir que el COF sintetizado es de baja cristalinidad.

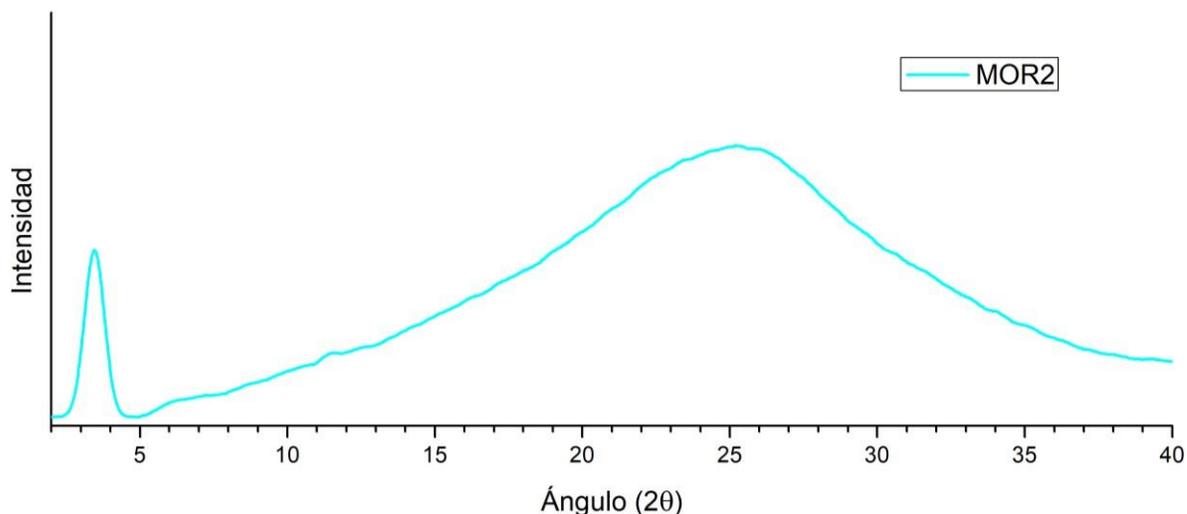


Figura 18: Difractograma PXRD del COF-MOR2.

El espectro UV-Vis en estado sólido del COF-MOR2 se muestra en la Figura 19 en comparación con sus respectivos monómeros. El desplazamiento de las bandas de absorción desde los 300 – 400 nm, correspondientes a los monómeros Tp y Bpy, hacia longitudes de onda mayores al aumento de la capacidad de absorción debido al aumento de conjugación de las moléculas. El pico centrado en ≈ 530 nm es producto de la estructura compacta generada por las interacciones $\pi - \pi$ entre las capas generadas por la deslocalización de las nubes electrónicas [39].

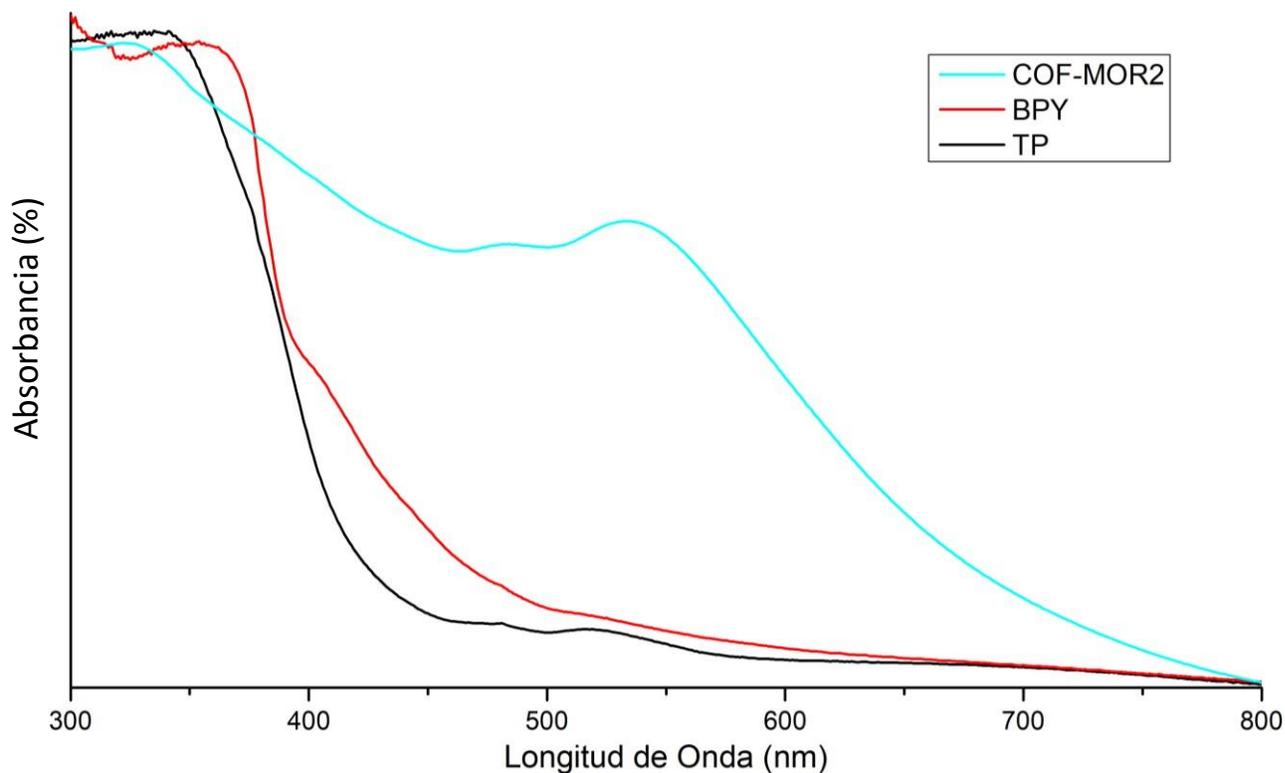


Figura 19: Espectro UV-Vis en estado sólido para el COF-MOR2 con sus respectivos monómeros.

Para determinar la estabilidad del COF, se realizó el TGA, el cual se muestra en la Figura 20. Existen varios puntos notables donde hay una mayor pérdida de peso de la muestra. La derivada, mostrada al eje de la derecha, muestra el gradiente del peso en el rango de temperatura que se ha hecho la muestra, la cual aporta información relevante a través de los picos que se forman. El pico centrado en 50 (°C) que se extiende hasta casi los 100 (°C) corresponde a la evaporación de acetona y agua, con una disminución de un 4% de peso. El cambio más distinguible ocurre en el pico que recorre desde los 400 hasta los 600 °C, el cual corresponde a la descomposición del COF, asociado a una pérdida de peso de aproximadamente 20%. Esto también es consistente con otros análisis termogravimétricos del COF TpBpy mostrados en literatura los cuales concluyen que el COF es estable hasta los 400°C [39], [56]. El TGA de los reactivos Tp y Bpy se muestra en la Figura 60 y Figura 61 del Anexo D. Además, también se observa el leve pico centrado en ≈ 360 °C que corresponde a la descomposición de Bpy presente en la muestra, mientras que la ausencia de un pico distinguible en 175°C confirma que no existen trazas reconocibles de Tp en el COF resultante. El pico restante centrado en 700°C corresponde al quemado de material carbonoso.

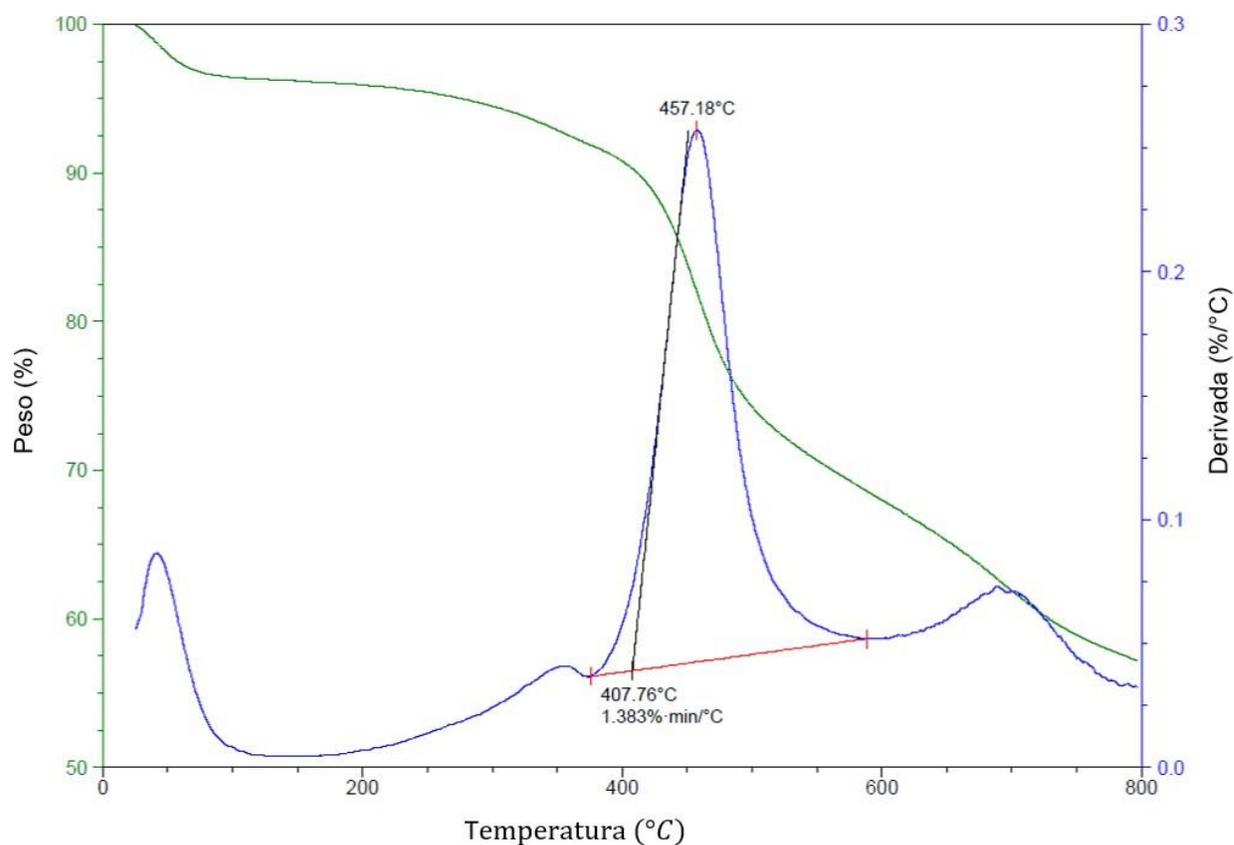


Figura 20: Gráfico de TGA del COF-MOR2.

4.1.2 Síntesis mecanoquímica con mortero y con solvente (Procedimiento COF-MOR3)

El espectro IR del COF-MOR3, junto con sus respectivos monómeros, se presenta en la Figura 21. De dicho gráfico se interpreta que existen trazas de Bpy y posiblemente agua (bandas muy anchas entre 2900 y 3500 cm^{-1}) en el COF. Al igual que en la síntesis con mortero y tras optimizar el proceso de lavado del COF, las bandas correspondientes a el enlace N-H (3100 y 3500 cm^{-1}) de las aminas de la **Bpy** son prácticamente inexistentes, las pequeñas bandas que se observan son de muy baja intensidad, lo cual puede deberse a las aminas terminales de la estructura del COF. Además, se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los aldehídos del monómero Tp (2890 cm^{-1}) para el enlace OC-H y 1633 cm^{-1} para el C=O). Este pico se ensancha, se desplaza y se fusiona con el pico del enlace C=C recién formado en 1582 cm^{-1} , debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. La aparición de 2 picos, el C=C aromático a 1445 cm^{-1} y el C-N a 1256 cm^{-1} , también son producto de la forma ceto que adopta la estructura del COF. Se confirma de nuevo que la tautomería desplaza la reacción hacia la forma ceto en lugar de la forma enólica.

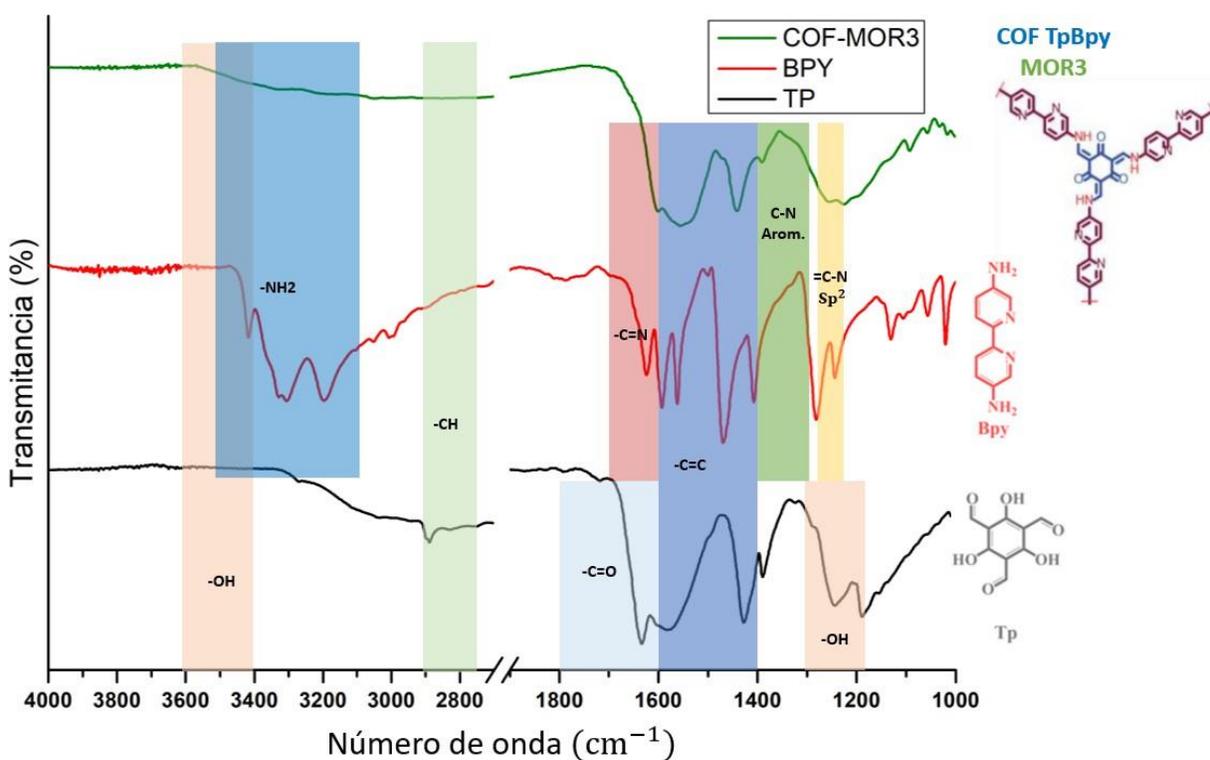


Figura 21: Espectroscopía IR para el COF-MOR3 frente a sus respectivos monómeros.

En la Figura 22 se presenta el difractograma del COF-TpBpy sintetizado según el procedimiento COF-MOR3. En este caso se observa una ausencia de cualquier pico en el rango entre 2 a 5 (2θ), lo cual indica la ausencia de reflexiones del plano (001) en el COF y por lo tanto, una baja cristalinidad. Por el otro lado, la existencia de una banda ancha centrada en ≈ 25 (2θ) que se extiende a lo largo del difractograma, indica que existen interacciones $\pi - \pi$ entre las capas del COF. Sin embargo, dado que esta no es muy definida, sumado a la ausencia del pico entre 2 a 5 (2θ), se puede concluir que el COF obtenido no presenta cristalinidad en su estructura.

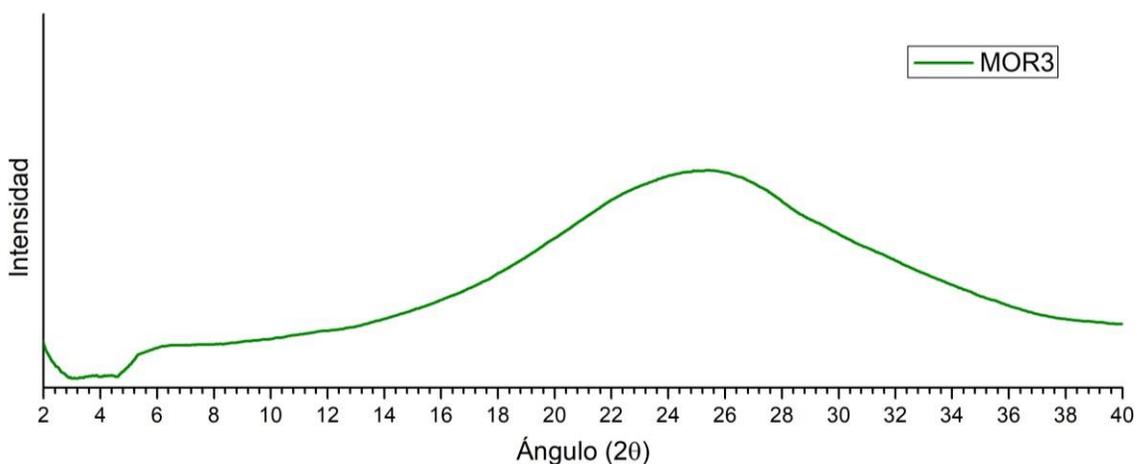


Figura 22: Difractograma PXRD del COF-MOR3.

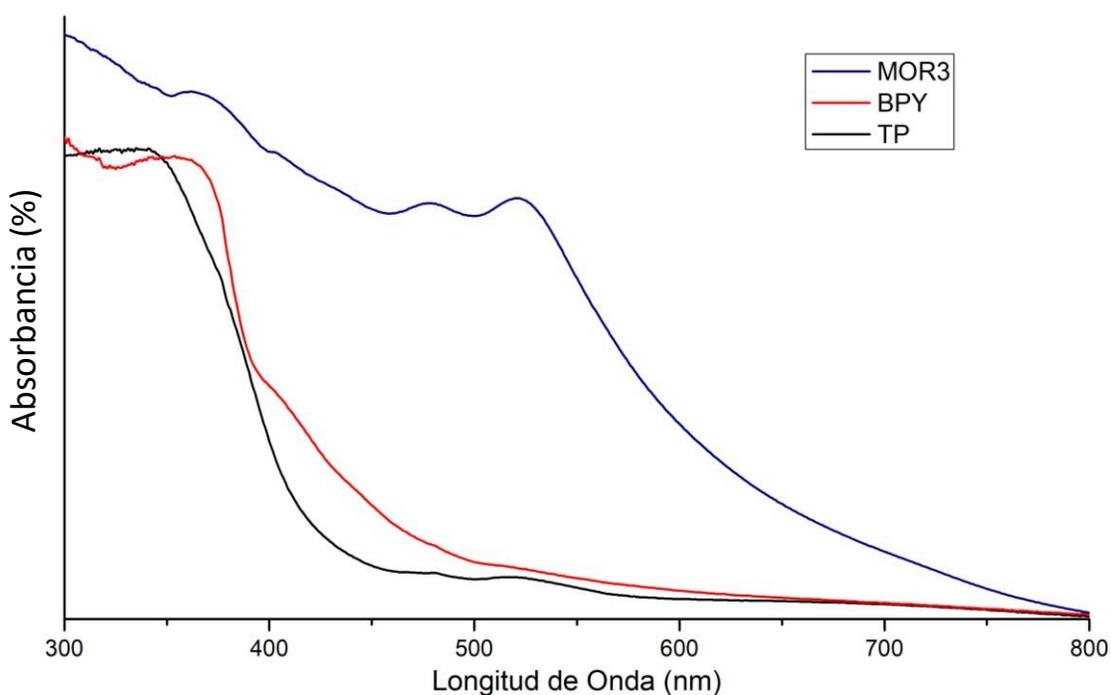


Figura 23: Espectro UV-Visible en estado sólido para el COF-TpBpy según el procedimiento en mortero con solvente (COF-MOR3) con sus respectivos monómeros.

La Figura 23 muestra el espectro UV-Vis en estado sólido del COF-TpBpy de la muestra COF-MOR3, donde se observa que una parte de las bandas de absorción de los monómeros se desplazan hacia los 400 – 500 nm, confirmando que existe una formación del COF, pues esta banda se relaciona con el aumento del grado de conjugación de las moléculas. Por otro lado, las bandas del reactivo Bpy se mantiene entre 300 y 400 nm, indicando que existen trazas de monómeros de partida en la muestra. Finalmente, la banda centrada en ≈ 525 nm corresponde a las interacciones $\pi - \pi$ de las capas presentes en la estructura del COF-TpBpy. En contraparte, la ausencia de estas bandas en procedimiento del mortero sin solvente (Figura 19), en el cual el lavado fue efectivo, indicaría que existen restos de Bpy en la muestra con solvente.

En la Figura 24 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico del COF-TpBpy para la muestra COF-MOR3. Nuevamente, se observa el pico centrado en aproximadamente 50 °C, que decae hasta los 100 °C, el cual corresponde a la evaporación de acetona y agua, con una disminución de un 6% de peso. El cambio más distinguible ocurre en el pico que recorre desde los 380 hasta los 600 °C, el cual corresponde a la descomposición del COF, traduciéndose en una pérdida de peso de aproximadamente 30%, lo cual es congruente con otros estudios de referencia para el COF-TpBpy [39], [56]. El único reactivo presente en la muestra corresponde a la Bpy, de la cual se puede observar su descomposición según el pico que se extiende entre 300 y ≈ 375 °C. Esto, con las caracterizaciones anteriores, sugiere aún más la presencia de Bpy en la muestra, pues se produce una pérdida de $\approx 4\%$ en este tramo. El pico restante, centrado en 700°C, corresponde a material carbonoso.

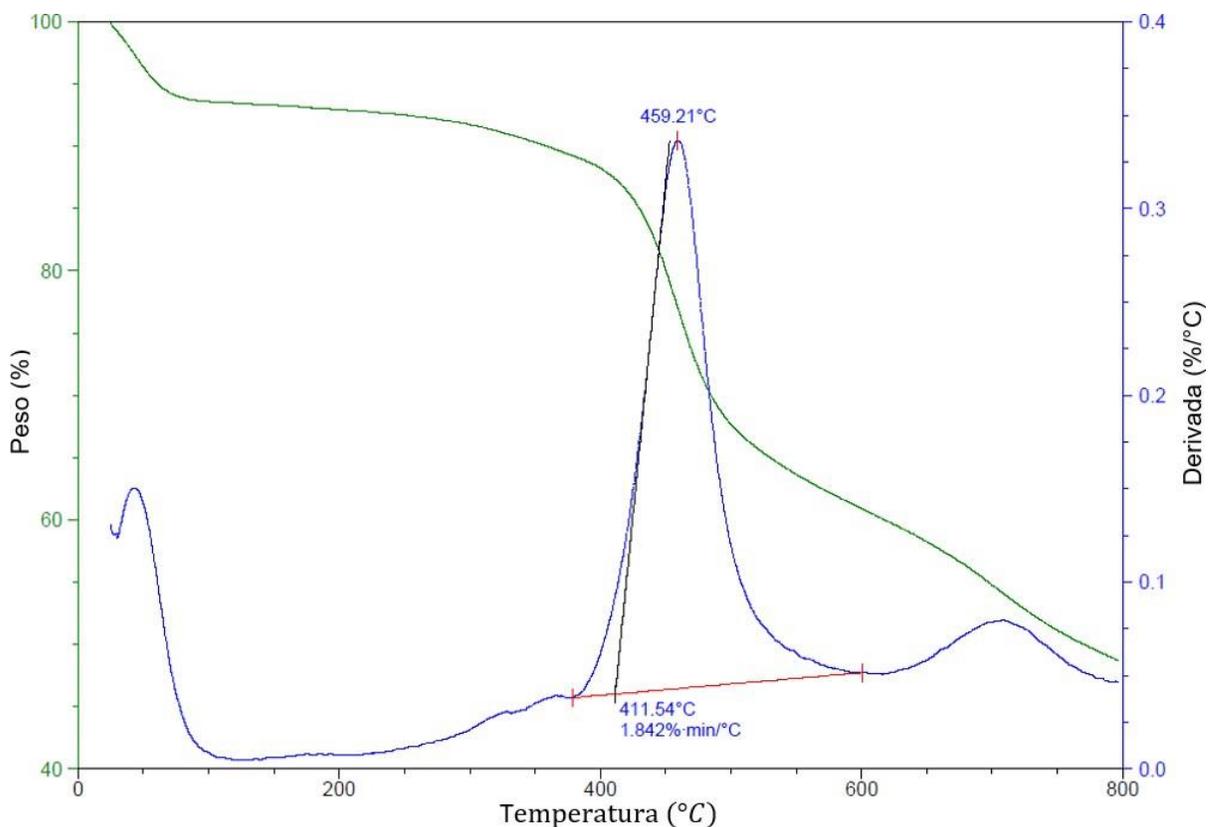


Figura 24: Análisis termogravimétrico del COF-MOR3.

Finalmente, podemos concluir que la síntesis del COF-TpBpy mediante el método mecanoquímico con mortero presenta un bajo rendimiento debido al bajo aporte energético que proporciona la molienda manual en el mortero. En particular, la metodología sin solvente entregó un COF de mayor cristalinidad que el caso con solvente, lo cual la favorece. Con el objetivo de mejorar la cristalinidad, se decide realizar la síntesis de COF-TpBpy mecanoquímica empleando el molino de bolas.

4.2 Síntesis mecanoquímica con molino de bolas

Las siguientes síntesis mecanoquímicas del COF-TpBpy se realizaron utilizando un molino de bolas según el procedimiento experimental de la Sección 3.2.2. Para esto, se realizaron 3 metodologías diferentes: una sin catalizador (COF-MB1); una con solvente (DMAc) y PTSA como catalizador (MBS1); y una con solvente (DMAc) y ácido acético 6M como catalizador (COF-MBS2). Con el fin de analizar la estructura de los COFs, se realizaron las caracterizaciones correspondientes a IR, PXRD, UV-Vis y TGA; y SEM para el COF-MBS2.

4.2.1 Síntesis mecanoquímica con molino de bolas y sin solvente (Procedimiento COF-MB1)

El primer método realizado en molino de bolas corresponde a la síntesis del COF-TpBpy, en el cual los reactivos se mezclaron en un vial de teflón y puesto a reaccionar en el molino de bolas por 90 min a 30 [Hz]. La espectroscopía IR de la muestra COF-MB1 se presenta en la Figura 25 junto con sus respectivos monómeros de partida Bpy y Tp. El espectro muestra trazas de agua debido a las bandas anchas entre 2900 y 3500 $[\text{cm}^{-1}]$. Al igual que en la síntesis con mortero y tras optimizar el proceso de lavado del COF, las bandas correspondientes a el enlace N-H (3100 y 3500 $[\text{cm}^{-1}]$) de las aminas de la Bpy no son muy definidas, pero existen y son de baja intensidad, lo cual implica que pueden existir restos de Bpy. Además, se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los aldehídos del monómero Tp (2890 $[\text{cm}^{-1}]$) para el enlace OC-H y 1632 $[\text{cm}^{-1}]$. El pico del grupo C=O se combina con el pico del enlace C=C recién formado en 1580 $[\text{cm}^{-1}]$ debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. La aparición de los 2 picos en 1445 $[\text{cm}^{-1}]$ y 1256 $[\text{cm}^{-1}]$, correspondientes a enlaces C=C aromático y C-N respectivamente, se deben a la forma ceto que adopta la estructura del COF. Nuevamente se confirma que la reacción desplaza el equilibrio hacia la forma ceto.

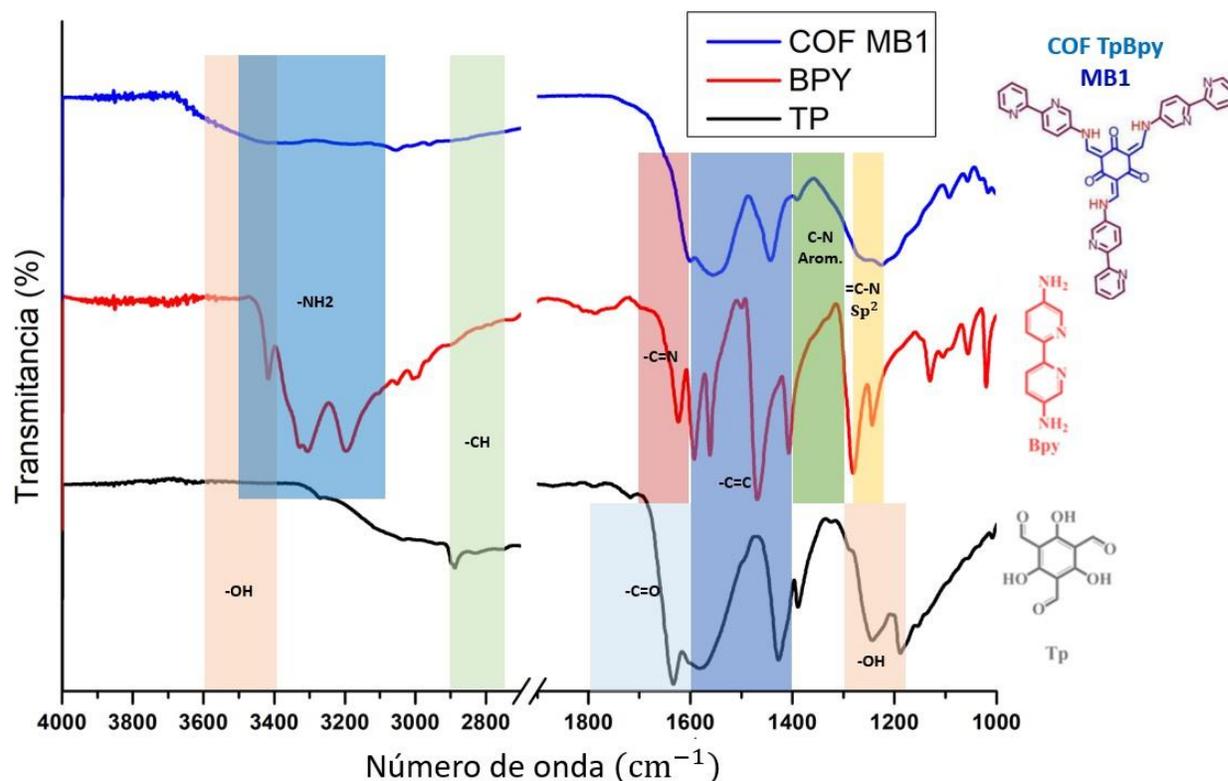


Figura 25: Espectroscopía IR del COF-MB1 frente a los respectivos monómeros.

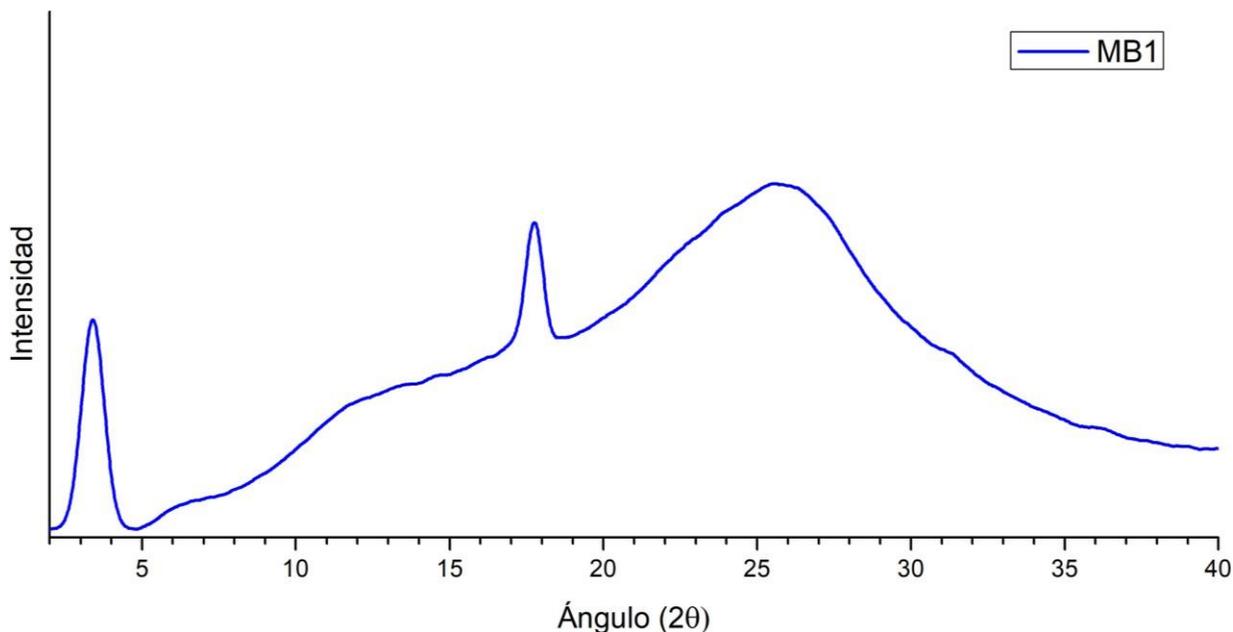


Figura 26: Difractograma PXR de COF-MB1.

El espectro PXR de la Figura 26 corresponde al del COF TpBpy de la muestra COF-MB1. En él, se ve que en los $3,4^\circ$ (2θ), el COF presenta una pequeña intensidad en la reflexión del plano (001) [56]. El pico ancho que se forma debido a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre capas se encuentra en $\approx 26^\circ$ (2θ) [56]. Al observar el pico angosto en $17,9^\circ$ (2θ) y compararlo con el difractograma del reactivo Bpy según Figura 59, se concluye que corresponde a trazas de Bpy que fueron detectadas por el equipo, por lo cual el proceso de lavado del COF no fue efectivo. En parte, las disparidades que generan las acciones mecánicas sobre la estructura del COF desplazan el apilamiento de las capas [63], lo cual disminuye las reflexiones del plano (001). En conclusión, el COF obtenido posee cristalinidad baja.

El espectro UV-Vis del COF-MB1 se muestra en la Figura 27. En él se relaciona la alta absorción entre los 450 y 550 nm correspondientes a las interacciones $\pi - \pi$ entre las capas [78] y el aumento del grado de conjugación del sistema. Por el otro lado, las bandas formadas entre 300 y 400 nm se atribuyen a posible existencia de reactivo Bpy, según las conclusiones de las anteriores caracterizaciones.

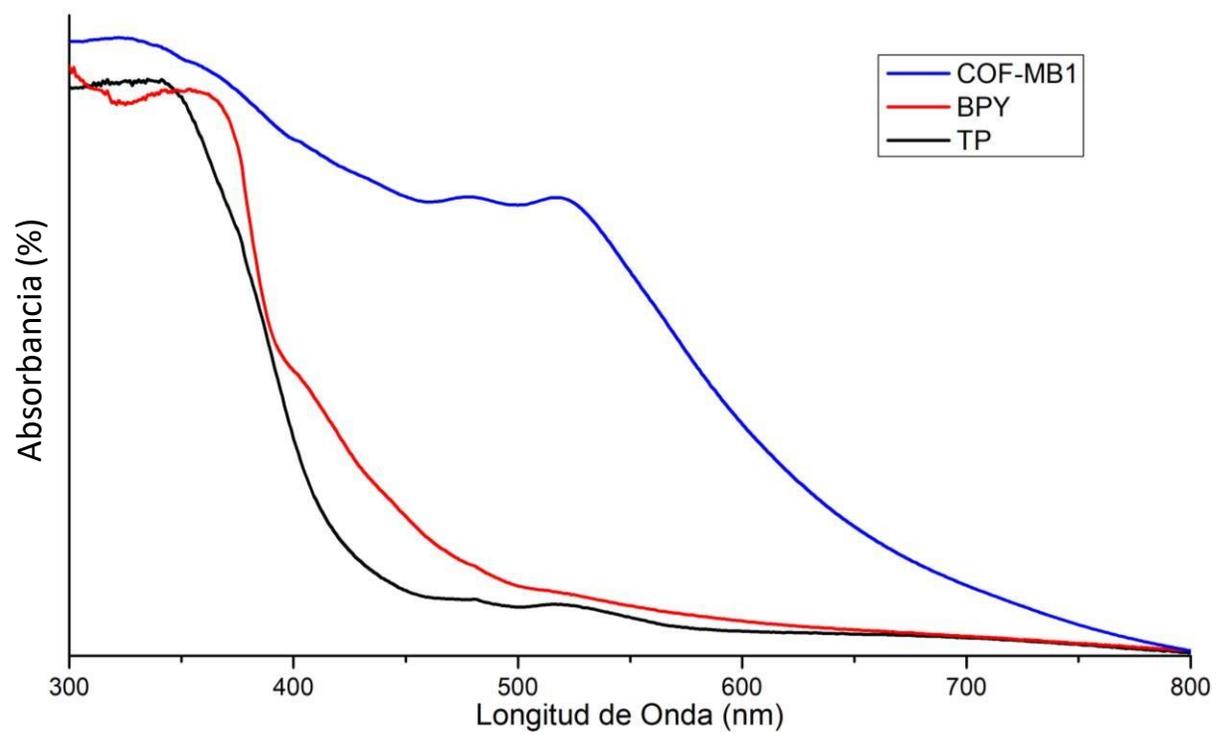


Figura 27: Espectro UV-Vis en estado sólido para COF-MB1 con sus respectivos monómeros.

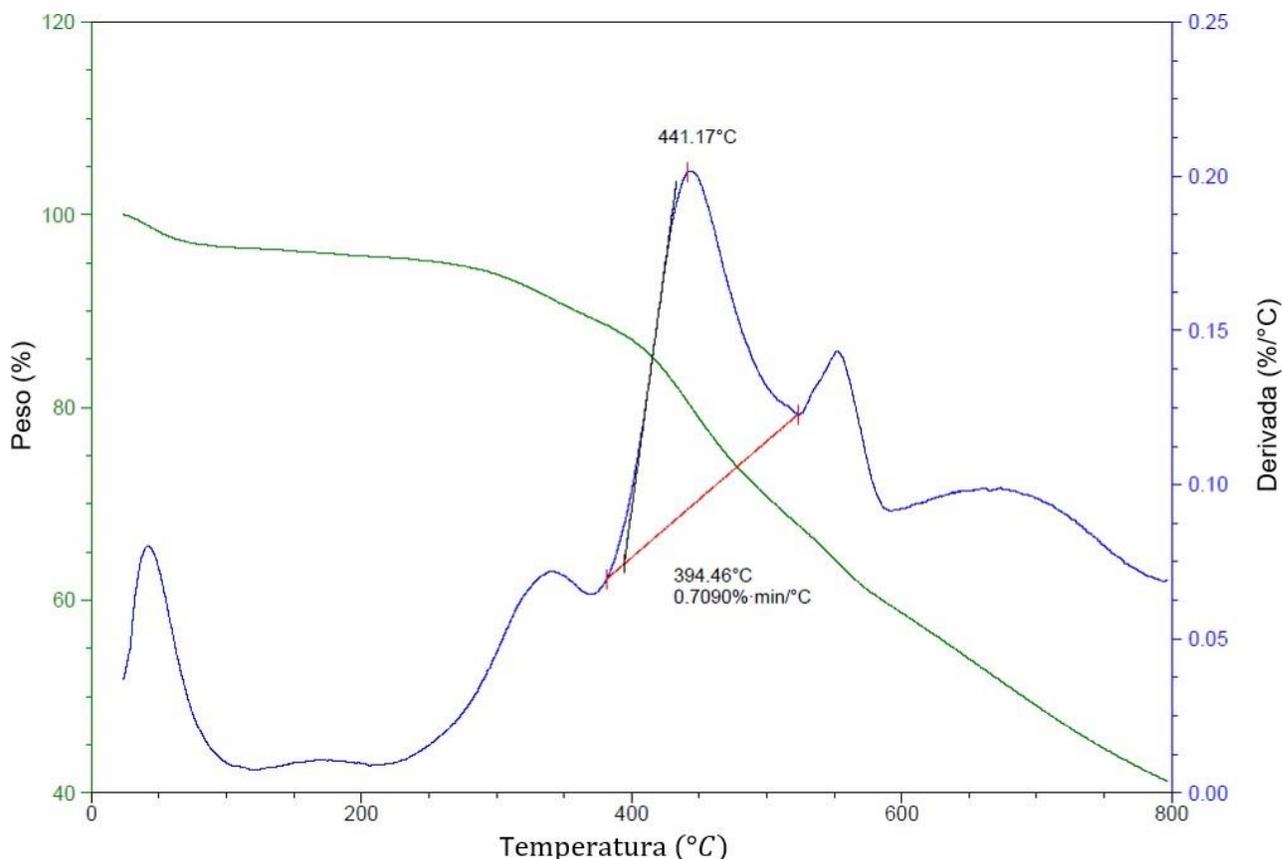


Figura 28: Análisis termogravimétrico del COF-MB1.

En la Figura 28, se muestra el TGA realizado para el COF-TpBpy según el procedimiento COF-MB1. Entre los 30 y 100 °C se muestra la evaporación de acetona y agua que se encuentran presente en la muestra y equivalen entre un 3 y 4 % del peso total. También existe la degradación de Bpy en el pico centrado en 370 °C, según el TGA de este monómero mostrado en la Figura 61, con una pérdida de $\approx 5\%$ en peso. Por el otro lado, el pico centrado en 441 °C corresponde a la descomposición del COF. Esta se extiende desde los 394°C hasta casi 600°C, significando una pérdida de peso cercano al 30%, lo cual es congruente con otros estudios de termogravimetría del COF-TpBpy [79], [80]. Finalmente, se observa el pico en aproximadamente 700°C que corresponde a la degradación de material carbonoso.

Este método por sí solo muestra ser más efectivo que la síntesis de mortero con solvente, puesto que el se obtuvo un rendimiento mayor (22,5% en comparación a 9,86%) y el COF resultante presenta mayor cristalinidad. En sí, la energía mecánica que proporciona el molino de bolas es mayor a la que puede proporcionar el uso de un mortero y pistilo, por lo cual la síntesis se lleva a cabo de mejor manera. De manera de buscar variantes para mejorar las propiedades del COF, se llevaron a cabo dos reacciones adicionales en molino de bolas, utilizando solventes y diferentes catalizadores.

4.2.2 Síntesis mecanoquímica en molino de bolas con solvente y PTSA (COF-MBS1)

Uno de los métodos adicionales empleados en el molino de bolas corresponde a la síntesis del COF-TpBpy con la adición de solvente (DMAc) y PTSA como catalizador, cuyo procedimiento se muestra en detalle en la Sección 3.2.2. Los resultados de la espectroscopía IR se muestran en la Figura 29 junto con sus respectivos monómeros de partida Bpy y Tp. El espectro muestra trazas de agua debido a las bandas anchas entre 2900 y 3500 cm^{-1} . A diferencia del caso sin solvente, las bandas correspondientes al enlace N-H (3100 y 3500 cm^{-1}) de las aminas de la Bpy son levemente más definidas, lo cual implica que pueden existir una mayor cantidad de trazas de Bpy. El bajo rendimiento de la reacción viene dado por pérdidas de compuesto que se filtró durante el lavado debido a que el filtro se dañó durante el lavado, lo que provocó que se perdiera compuesto que es arrastrado por el solvente en el Soxhlet. Por otro lado, se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los aldehídos del monómero Tp (2890 cm^{-1}) para el enlace OC-H y 1630 cm^{-1} para el C=O). El pico del grupo carbonilo se combina con la banda del enlace alqueno recién formado en 1580 cm^{-1} debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. La aparición de los 2 picos en 1445 cm^{-1} y 1256 cm^{-1} , correspondientes a enlaces C=C aromático y C-N respectivamente, se deben a la forma ceto que adopta la estructura del COF. De esto, se mantiene que la reacción se desplaza al equilibrio de la forma ceto.

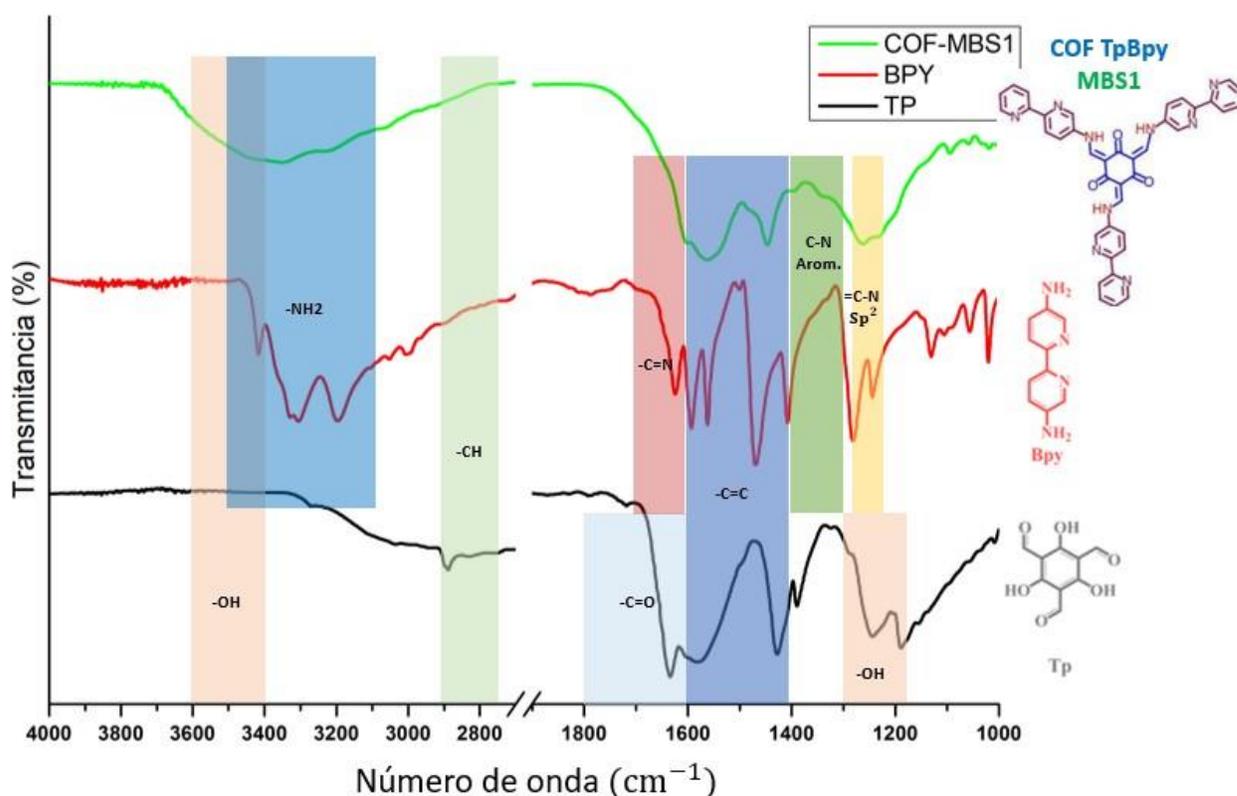


Figura 29: Espectroscopía IR del COF-MBS1 frente a sus respectivos monómeros.

El espectro PXRD de la Figura 30 corresponde al del COF TpBpy de la muestra COF-MBS1. En él se puede observar que en los $3,4^\circ$ (2θ) el COF presenta una banda de muy baja intensidad la cual corresponde a la reflexión del plano (001) [56]. El pico ancho en $\approx 26^\circ$ (2θ) se forma debido a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre capas del COF [56]. Como se ha mencionado anteriormente, las disparidades producidas por las acciones mecánicas sobre la estructura del COF desplazan el apilamiento de las capas [63], lo cual disminuye las reflexiones del plano (001). En conclusión, el COF obtenido posee cristalinidad baja y menor que el caso sin solvente.

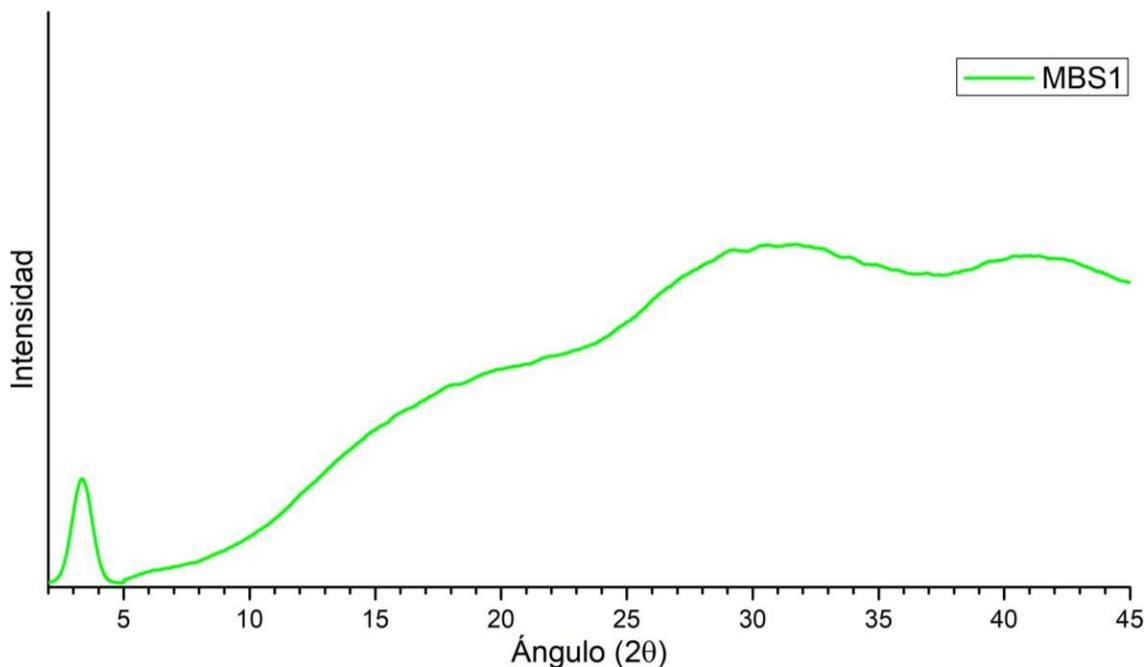


Figura 30: Diffractograma XRD del COF-MBS1.

El espectro UV-Vis del COF-MBS1 se muestra en la Figura 31 con sus respectivos monómeros. De ella se observa una banda de alta absorción entre los 400 y 550 nm correspondientes a las interacciones $\pi - \pi$ entre las capas y el aumento del grado de conjugación del sistema [78]. Finalmente, las bandas formadas entre 300 y 400 nm se atribuyen a posible existencia de reactivo Bpy.

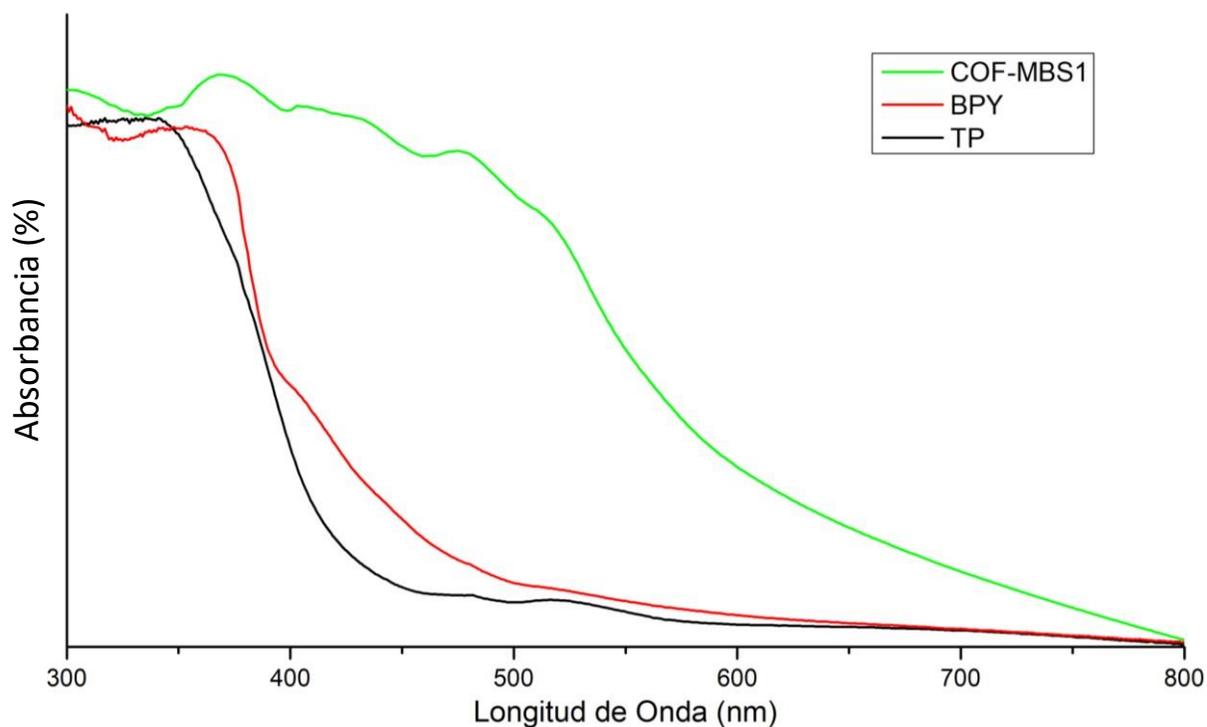


Figura 31: Espectro UV-Vis del COF-MBS1 con sus respectivos monómeros.

En general, la síntesis del COF-TpBpy según el procedimiento COF-MBS1 no mostró ser una mejora sobre la contraparte sin solvente (COF-MB1), en términos de cristalinidad. Sobre el rendimiento no se puede establecer una conclusión puesto que se desconoce la cantidad de compuesto que se perdió durante el lavado de la muestra COF-MBS1 debido a los daños del filtro. Con el fin de estudiar el uso de otros procedimientos en molino de bolas, se decidió realizar la síntesis del COF-TpBpy mecanoquímica en molino de bolas con DMAc como solvente y ácido acético 6M como catalizador.

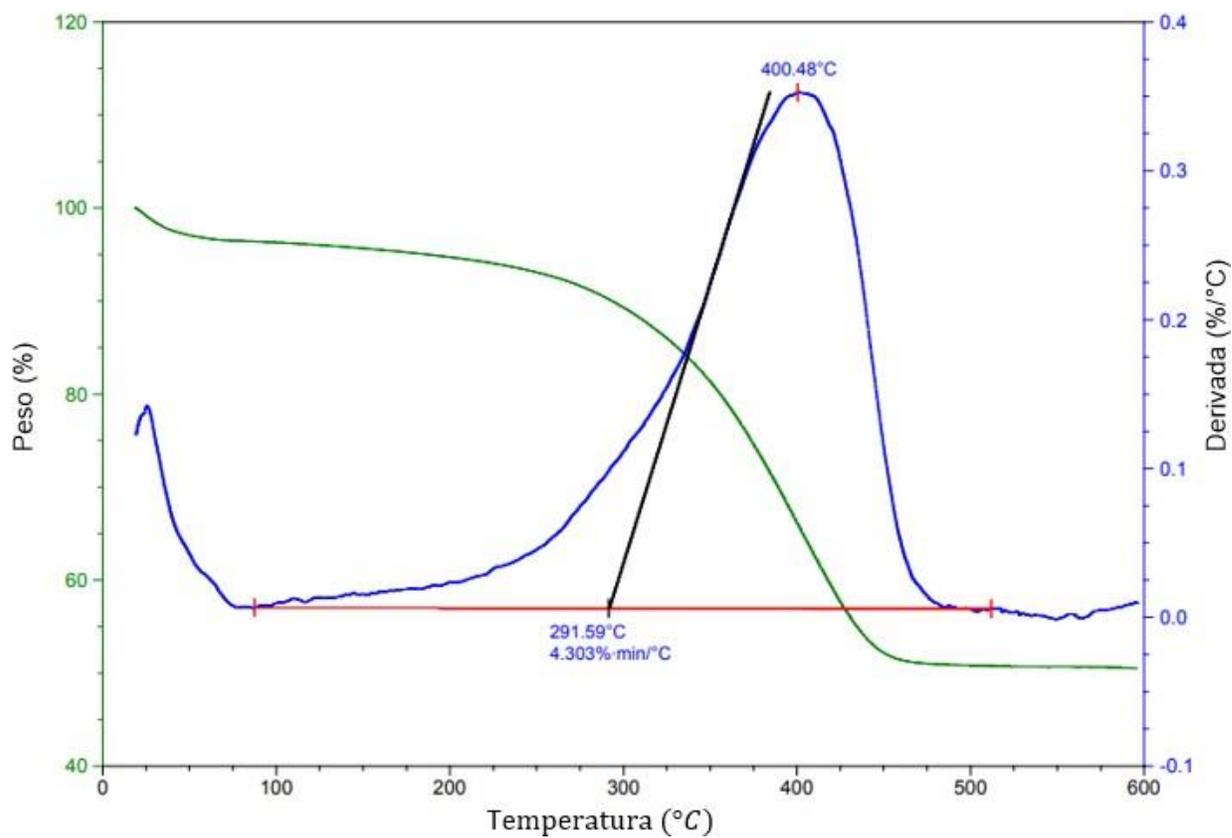


Figura 32: Análisis termogravimétrico del COF-MBS1

En la Figura 32, se muestra el TGA obtenido según de la síntesis COF-MBS1. Como se puede observar, entre los 30 y 100 °C se muestra la evaporación de acetona y agua restantes en la muestra. También se puede ver el pico centrado en 400 °C, el cual corresponde a la descomposición del COF, lo cual es congruente con otros estudios de termogravimetría del COF-TpBpy [79], [80].

4.2.3 Síntesis mecanoquímica en molino de bolas con solvente (COF-MBS2)

La síntesis del COF-TpBpy mediante el uso de molino de bolas, solvente y ácido acético como catalizador, se realizó según el procedimiento de la Sección 3.2.2. La configuración experimental se puede observar en la Figura 54 del Anexo C. Según el espectro IR del COF-MBS2, mostrado en la Figura 33 con sus respectivos monómeros, se observa que hay una banda ancha que se extiende desde 2900 y 3500 $[\text{cm}^{-1}]$, la cual corresponde a agua. Las bandas correspondientes a el enlace N-H (3100 y 3500 $[\text{cm}^{-1}]$ de las aminas) de la Bpy desaparecen, aunque no se puede descartar completamente la presencia de trazas de Bpy. También se observa la desaparición de las bandas de los aldehídos del monómero Tp (2890 $[\text{cm}^{-1}]$ para el enlace OC-H y 1630 $[\text{cm}^{-1}]$ para el C=O). Por otro lado, el pico que se observa en 2950 $[\text{cm}^{-1}]$ corresponde a los enlaces C-H. El enlace alqueno formado en 1580 $[\text{cm}^{-1}]$ se combina con el enlace carbonilo mencionado anteriormente, debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. Los picos situados en 1445 $[\text{cm}^{-1}]$ y 1260 $[\text{cm}^{-1}]$ corresponden a los enlaces C=C aromático y C-N respectivamente, que aparecen debido a la forma ceto que adopta el COF. De esto, se muestra que el equilibrio del tautomerismo que se forma se desplaza a la forma ceto.

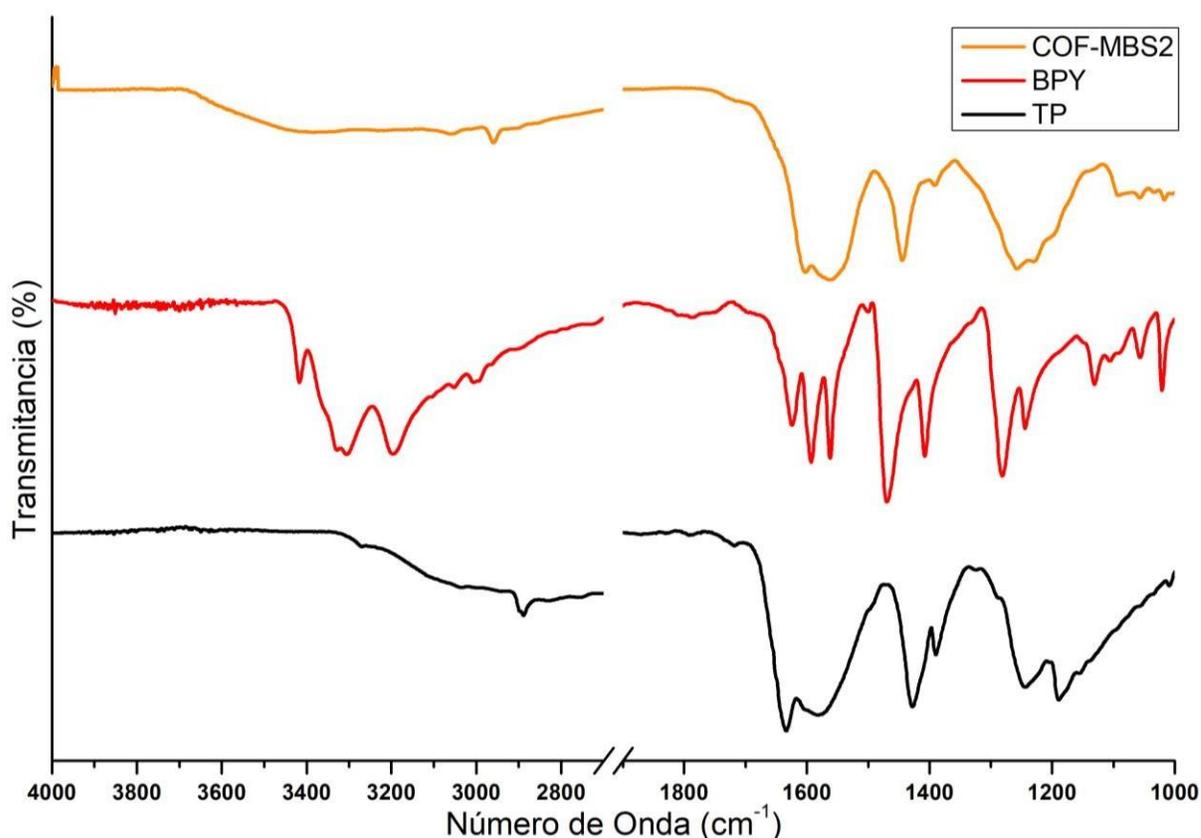


Figura 33: Espectroscopía IR del COF-MBS2 frente a sus respectivos monómeros.

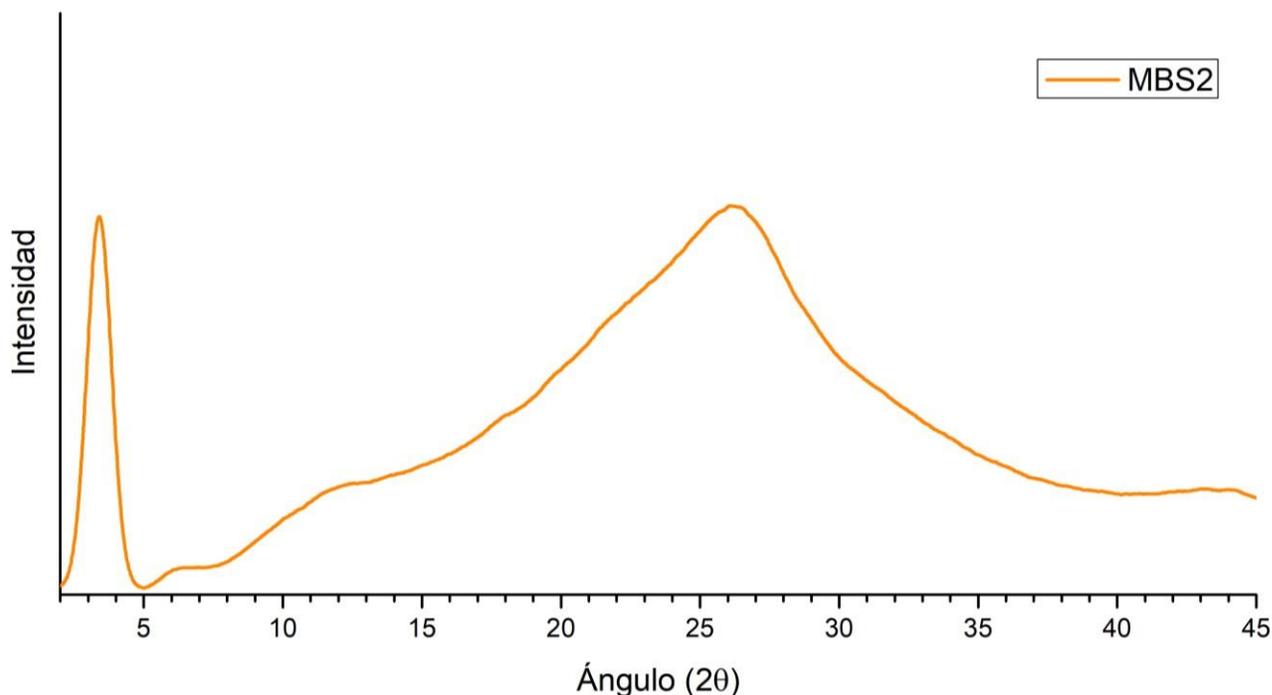


Figura 34: Difractograma XRD del COF-MBS2.

En la Figura 34 se muestra el difractograma del COF-TpBpy obtenido según el procedimiento COF-MBS2. Se puede observar un pico de alta intensidad centrado en $3,4^\circ$ (2θ), el cual representa la reflexión del plano (001) [56]. El pico centrado $\approx 26^\circ$ (2θ), el cual está relacionado a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre capas del COF [56], toma una forma más angosta y definida comparada con la muestra COF-MB1. Como ya se ha mencionado anteriormente, el efecto mecánico del molino de bolas produce un posible desplazamiento del apilamiento de las capas del COF [63], lo cual disminuye las reflexiones del plano (001). Sin embargo, parece ser que el solvente y catalizador utilizados en el procedimiento COF-MBS2 tiene un mayor impacto en la cristalinidad del COF formado, promovida por la mayor capacidad de reordenamiento por la reversibilidad de los enlaces. Por lo tanto, se puede concluir que el COF obtenido posee una alta cristalinidad.

El espectro UV-Vis del COF-MBS2 se muestra en la Figura 35 con sus respectivos monómeros. De ella se observan bandas de alta absorción entre los 450 y 520 nm, las cuales corresponden a las interacciones π - π entre las capas y el aumento del grado de conjugación del sistema [78]. A pesar de que el espectro IR no muestra posibles trazas de Bpy, la banda característica de la Bpy en ≈ 370 nm podría sugerir trazas de Bpy en la muestra COF-MBS2. Figura 35

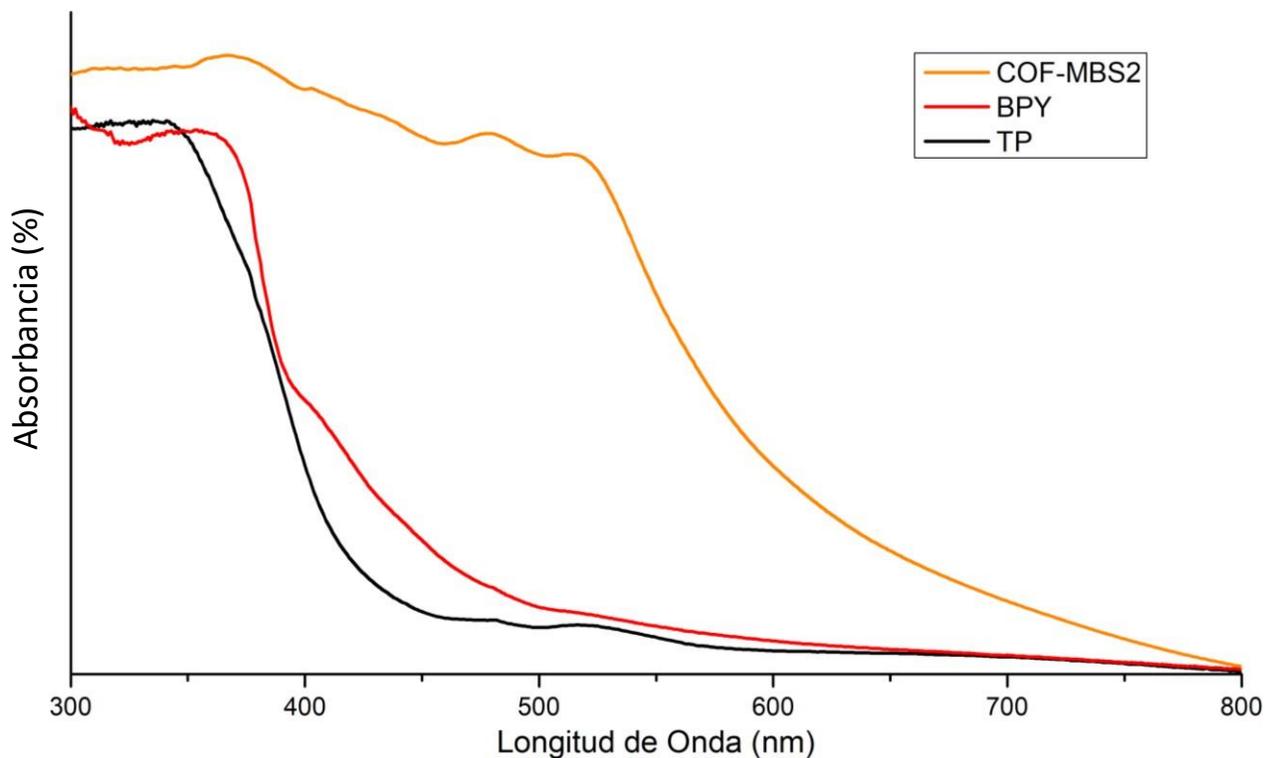


Figura 35: Espectro UV-Vis del COF-MBS2 frente a sus respectivos monómeros.

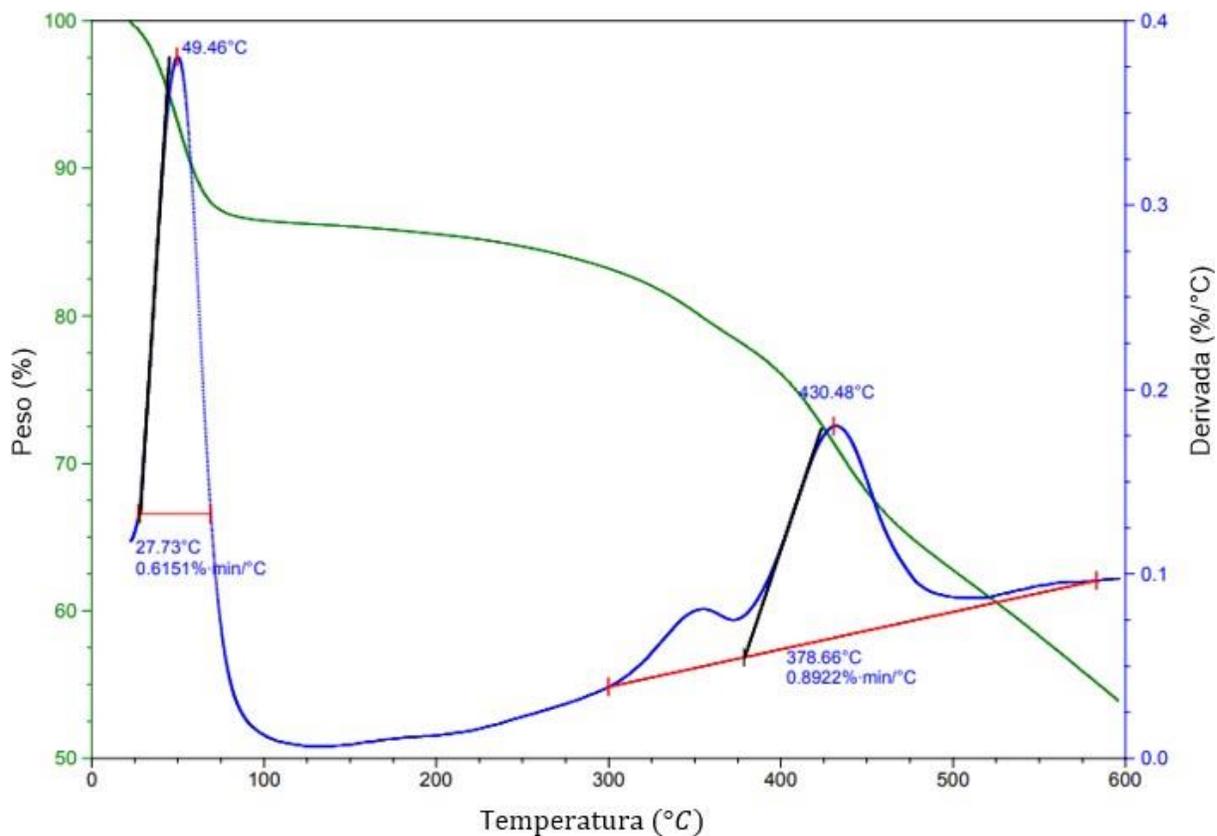


Figura 36: Análisis termogravimétrico del COF-MBS2.

En la Figura 36 se muestra el TGA del COF-TpBpy según el procedimiento COF-MBS2. Entre los 30 y 100 °C se muestra la evaporación de acetona y agua que se encuentran presente en la muestra, en el cual se observa una pérdida de aproximadamente el 15% de masa. También se observa la degradación de Bpy en la banda entre 300 y 400 °C, según el TGA mostrado en la Figura 61. Por el otro lado, el pico centrado en 430 °C corresponde a la descomposición del COF, lo cual es congruente con otros estudios de TGA del COF-TpBpy [79], [80].

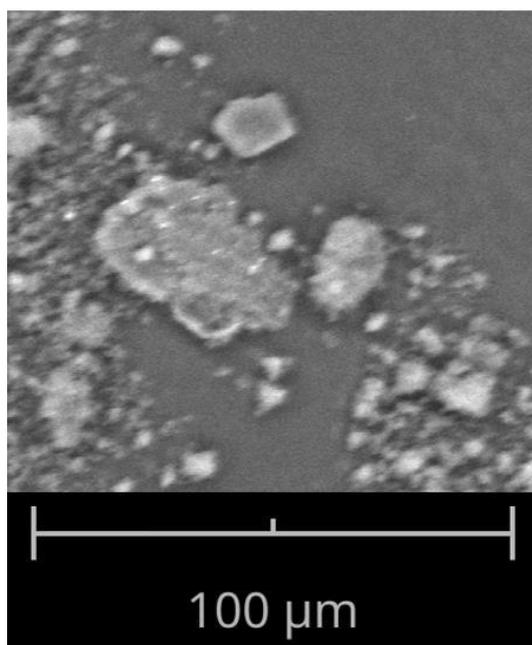


Figura 37: Imagen SEM de la muestra COF-MBS2.

Según la imagen SEM del COF-TpBpy obtenido de la muestra COF-MBS2, mostrado en la Figura 37, se observa que el COF presenta una morfología plana, lo cual es congruente con la naturaleza 2D de las capas del COF-TpBpy. Dado las dificultades técnicas que presentó el equipo al momento de la medición, no se logró obtener una medición de mayor calidad. Según la composición atómica la muestra tomada en el SEM, mostrado en la Tabla 4 del Anexo D, se detectan los átomos de que conforman la estructura del COF (Carbono, oxígeno y nitrógeno).

En resumen, el COF-TpBpy sintetizado mediante el uso de molino de bolas, solvente y AcOH 6M de catalizador muestra una alta cristalinidad y un rendimiento de reacción mayor comparado con la síntesis sin solvente (COF-MB1), correspondientes a un 25,6% y 22,5%. Además, la muestra COF-MBS2 posee una morfología consistente con la estructura del COF-TpBpy. En conclusión, la adición de DMAc y AcOH 6M a la síntesis de este COF mediante el molino de bolas mejora sus características y produce un COF cristalino.

4.3 Síntesis Ionotermal

Con el fin de explorar más opciones en la síntesis del COF-TpBpy, se realizó la síntesis del COF mediante un procedimiento ionotermal, según referencias bibliográficas de COFs de bases de Schiff [64]. El procedimiento consiste en la mezcla de los monómeros con un líquido iónico para ser dejados reaccionando con inyección de calor por un baño de silicona. El detalle se encuentra en la Sección 3.2.3, según el procedimiento COF-IO. El espectro IR de la muestra COF-IO se muestra en la Figura 37 con sus respectivos monómeros. De este se observa un resto de monómeros de Bpy y probablemente agua (picos anchos entre 3100 y 3500 cm^{-1}). También se observa la desaparición de las bandas características de los grupos aldehídos del monómero Tp (2890 cm^{-1} para el enlace OC-H y 1630 cm^{-1} para el C=O). Por otro lado, se observa nuevamente el pico centrado en 2950 cm^{-1} , el cual corresponde a los enlaces C-H. También se forma la banda del enlace alqueno en 1580 cm^{-1} , la cual se combina con el enlace carbonilo mencionado anteriormente, debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. Los picos situados en 1445 cm^{-1} y 1256 cm^{-1} corresponden a los enlaces C=C aromático y C-N respectivamente, que aparecen debido a la forma ceto del tautomerismo que presenta el COF. De esto, se concluye que el equilibrio de la reacción se desplaza a la forma ceto.

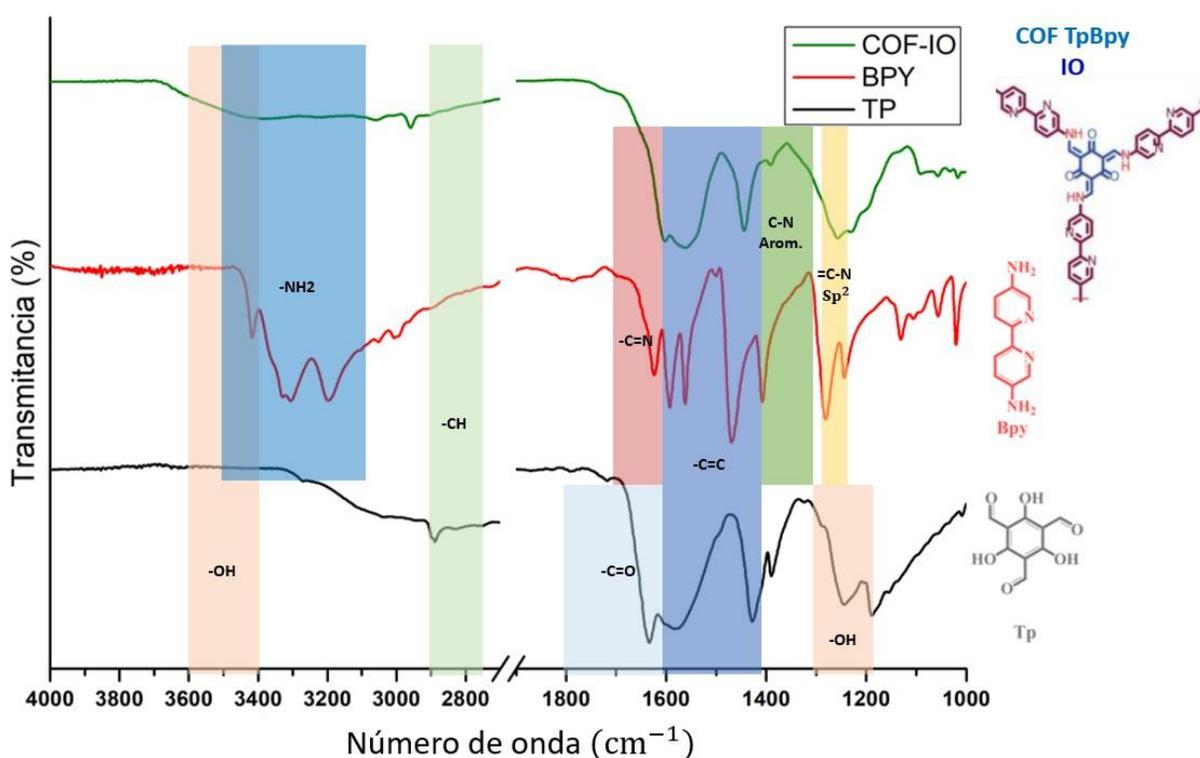


Figura 38: Espectroscopía IR del COF-IO frente a los respectivos monómeros.

De este se observa un resto de monómeros de Bpy y probablemente agua (picos anchos entre 3100 y 3500 cm^{-1}) en el COF resultante, lo cual se supone a una baja efectividad de la limpieza del COF después de su síntesis. Relacionado a esto, también se podría argumentar que el pico del enlace OC-H (entre 2900 y 2750 cm^{-1}) se mezcla en la banda ancha que se extiende desde 3900 hasta 2700 cm^{-1} , por lo que no se puede asegurar la ausencia de Tp en la muestra final. Por el otro lado, existe un pico nuevo en aproximadamente 2950 cm^{-1} el cual está relacionado a los enlaces del tipo C – H que contiene la bipyridina [81], ubicados en la molécula inicial en 3002 y 3042 cm^{-1} , siendo el primero de estos el

desplazado. Se podría asociar que el aparente aumento de intensidad este pico en el COF resultante es debido a la desaparición de las bandas intensas de las iminas.

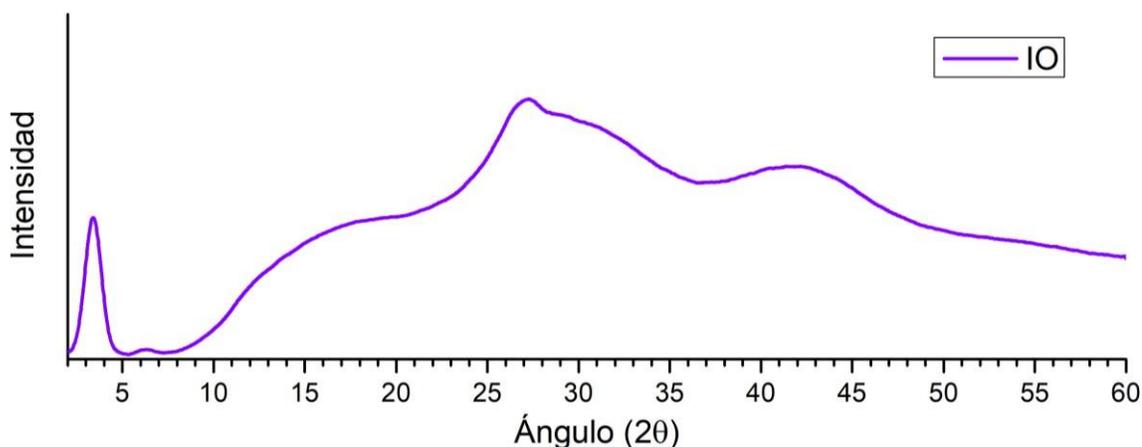


Figura 39: Diffractograma XRD del COF-IO.

El espectro PXRD de la Figura 39 muestra que el COF-IO, en los $3,5^\circ$ (2θ), presenta una pequeña intensidad de la banda correspondiente a la reflexión del plano (001) [56]. El pico angosto que se forma en los 27° (2θ) es debido a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre capas [56]. Por el otro lado, se forman bandas anchas en aproximadamente 15, 31 y 42 (2θ), lo cual indica que el COF no es cristalino y es más bien una combinación de polímeros amorfos y COF.

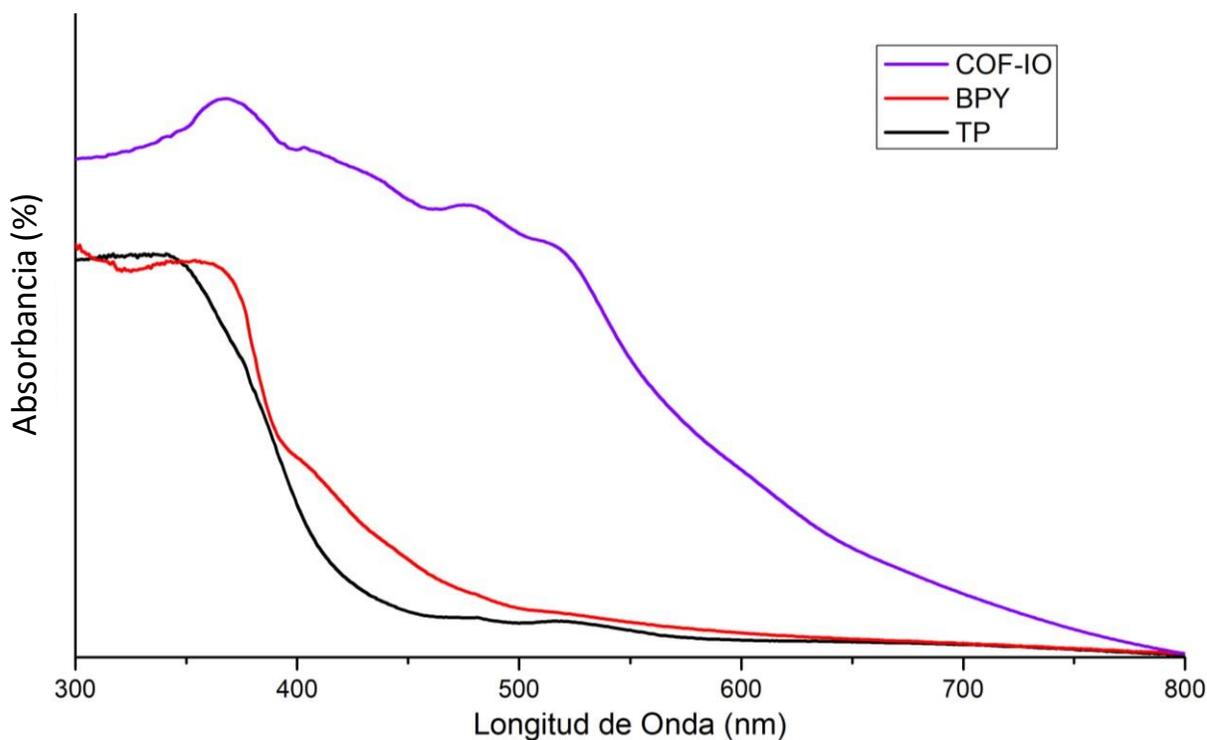


Figura 40: Espectro UV-Vis en estado sólido del COF-IO con sus respectivos monómeros.

Según la Figura 40, se ve que en el espectro UV-Vis del COF-IO aparecen los mismos picos anchos que se extienden entre 450 y 550 nm que se forman debido al desplazamiento de las bandas de absorción en comparación con los monómeros producto del aumento del grado de conjugación del sistema [78]. Se observa también que la banda característica del reactivo Bpy en ≈ 370 nm es intensa, lo que sugiere la existencia de este reactivo en la muestra, como también se observó en la espectroscopía IR.

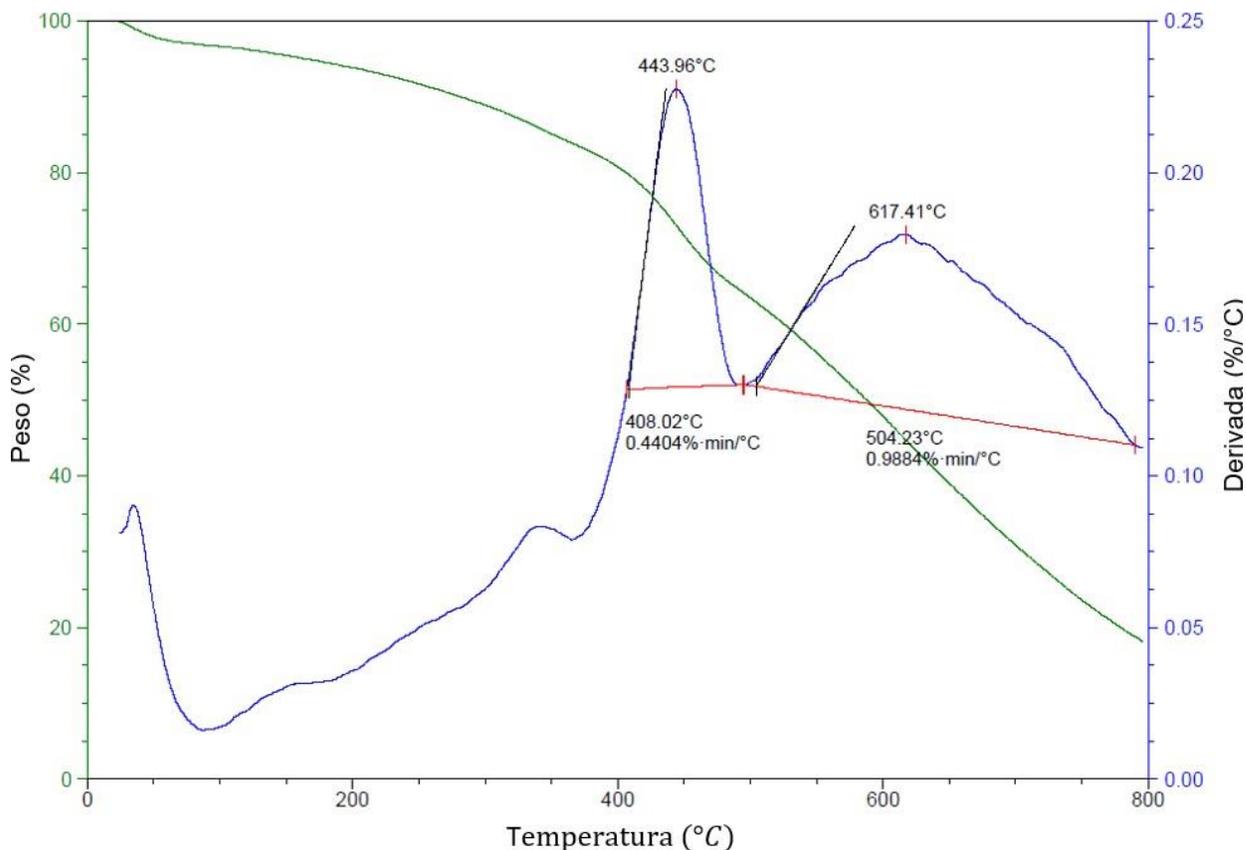


Figura 41: Análisis termogravimétrico del COF-IO.

La Figura 41 muestra el análisis termogravimétrico del COF-IO. Según se ha mencionado ya anteriormente, se deduce que los resultados de este COF muestran una evaporación de agua y acetona, la cual corresponde al rango entre los 30 y 100 °C, equivalentes a menos de un 4% en peso. Se observa también una pequeña formación de un pico poco definido en aproximadamente 160 °C, el cual corresponde, por una parte, a la evaporación de la DMAc. Por el otro lado, este mismo podría corresponder también a una descomposición de las trazas del monómero Tp. Esto se afirma también en base a lo mencionado en la espectroscopía IR del COF-IO. Volviendo a lo anterior se puede ver según la Figura 60 que dicho monómero se descompone a aproximadamente 175 °C. La banda que se extiende desde 200 y 350 °C corresponde a la degradación de Bpy, al compararlo con el TGA de dicho monómero según la Figura 61 del Anexo D. De la banda centrada en 443°C, se puede observar que el COF comienza a degradarse a 400°C, similar a lo observado en otras termogravimetría del COF [79], [80]. El pico ancho centrado en 617 °C se atribuye a la descomposición de la materia carbonácea restante en la muestra.

4.4 Síntesis solvotermal

La literatura muestra que se han logrado sintetizar el COF-TpBpy con un alto grado de cristalinidad utilizando procedimientos solvotermales [56], [80]. Dicho esto, se realizaron dos síntesis con utilizando métodos solvotermales: una mediante el uso de una línea Schlenk (COF-ST2) con AcOH 6M como catalizador y una utilizando un vial sellado en un horno con PTSA como catalizador. La efectividad de cada método se define según en rendimiento de la reacción y la caracterización del COF, tal como su cristalinidad.

4.4.1 Síntesis solvotermal en línea Schlenk (COF-ST2)

El procedimiento solvotermal del COF-TpBpy que se realizó en línea Schlenk consiste en la mezcla de los reactivos, solvente y catalizador (AcOH 6M) en un matraz, para luego crear una atmosfera inerte mediante la línea Schlenk y ser dejado reaccionar a temperatura constante mediante un baño de silicona a 120 °C. El detalle de esta metodología se muestra en la Sección 3.2.4, según el procedimiento COF-ST2. El espectro IR de la muestra COF-ST con sus respectivos monómeros se muestra en la Figura 42. De este se observan trazas de agua en los picos anchos entre 3100 y 3600 [cm⁻¹], de los cuales también se observa que desaparecen los picos del enlace N-H de las aminas presentes en el monómero Bpy. Por otro lado, ocurre la desaparición de las bandas características de los grupos aldehídos del monómero Tp (1630 [cm⁻¹] para el C=O y 2890 [cm⁻¹] para el enlace OC-H). Nuevamente se forma la banda del enlace alqueno en 1580 [cm⁻¹], la cual se combina con el enlace carbonilo en 1630 [cm⁻¹], debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. Los picos situados en 1446 [cm⁻¹] y 1255 [cm⁻¹] corresponden a los enlaces C=C aromático y C-N respectivamente, que aparecen debido a la forma ceto que adopta el COF. De esto, se puede concluir que el equilibrio de la reacción se desplaza a la forma ceto del tautomerismo.

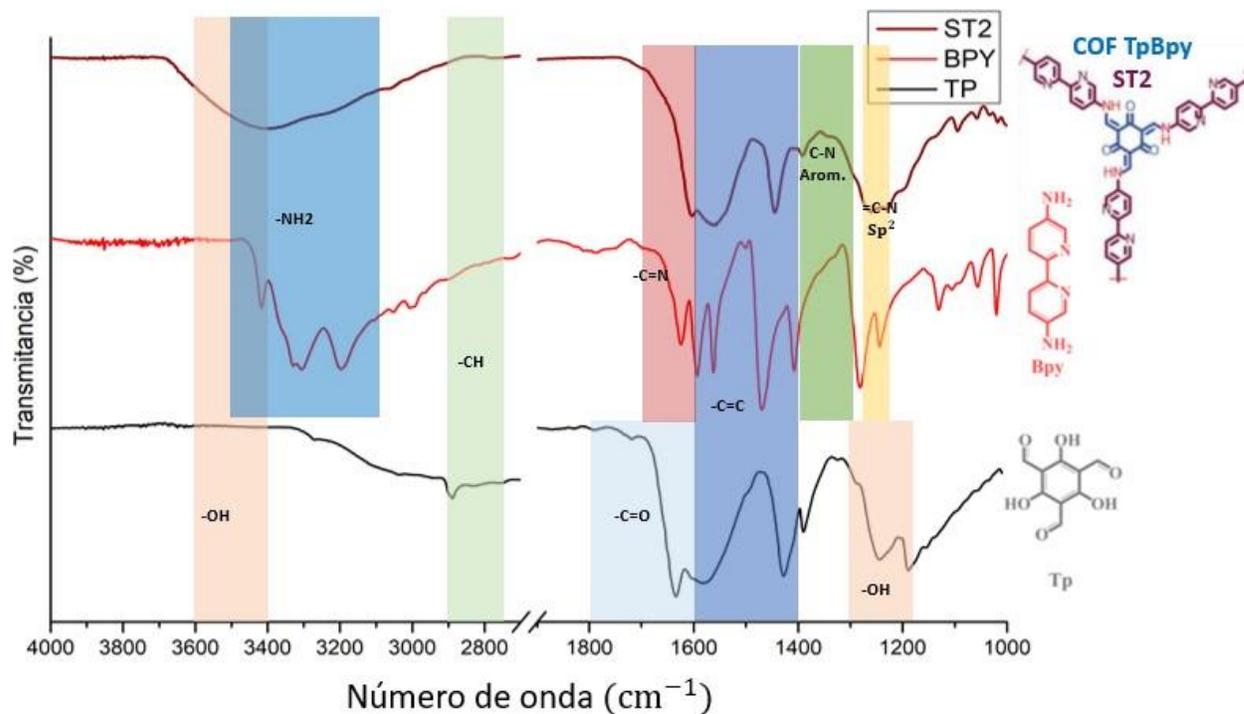


Figura 42: Espectroscopía IR del COF-ST2 frente a los respectivos monómeros.

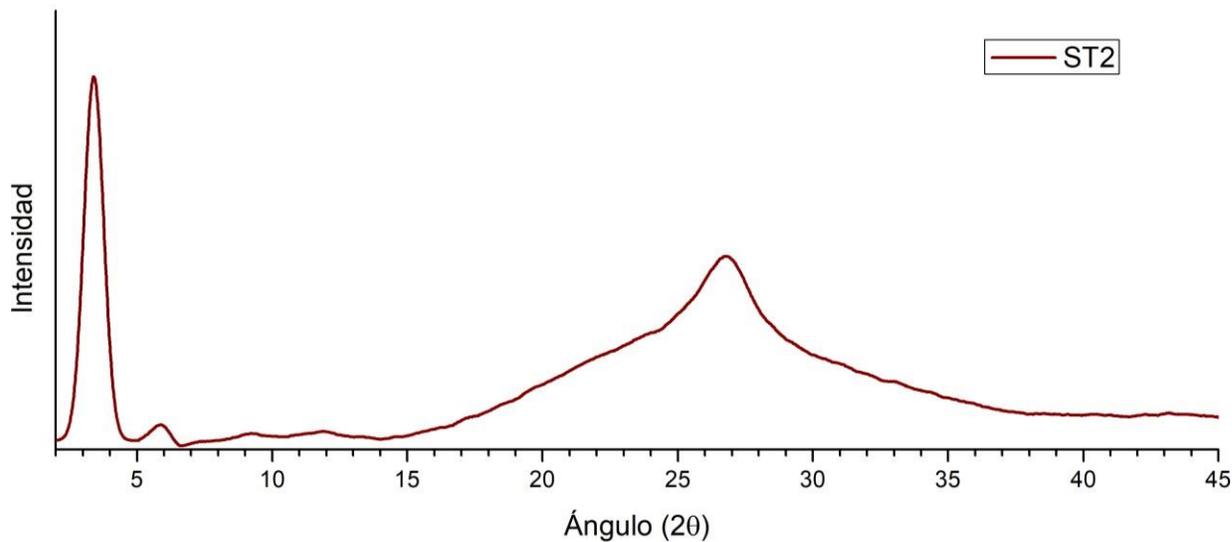


Figura 43: Difractograma PXRD del COF-ST2.

El difractograma del COF-TpBpy obtenido según el procedimiento COF-MBS2 se muestra en la Figura 34. Se puede observar el pico característico de alta intensidad centrado en $3,4^\circ$ (2θ) correspondiente a las reflexiones del plano (001) [56]. El pico centrado $\approx 26^\circ$ (2θ), el cual corresponde a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre capas del COF [56], posee una forma angosta y definida. La ventaja de los procedimientos solvotermales en la síntesis de este COF consiste en que la elevada temperatura permite un alto grado de reversibilidad, promoviendo la reparación de la estructura y mejorando la cristalinidad del COF. Por ende, el COF obtenido por medio del procedimiento COF-ST2 corresponde a un COF altamente cristalino.

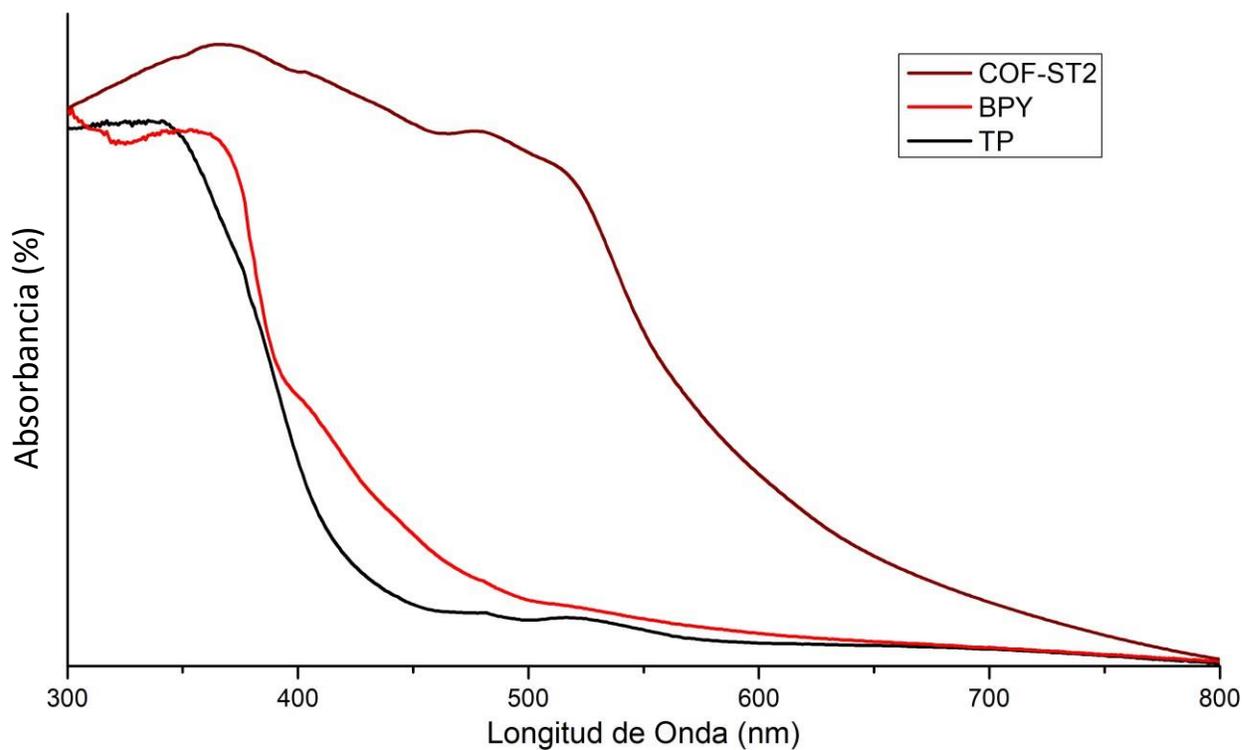


Figura 44: Espectro UV-Vis del COF-ST2 frente a sus respectivos monómeros.

El espectro UV-Vis del COF-ST2, mostrado en la Figura 44 con sus respectivos monómeros, muestra bandas de alta absorción entre los 450 y 520 nm, las cuales se asocian a las interacciones $\pi - \pi$ entre las capas y el aumento del grado de conjugación del sistema [78]. En este caso, a pesar de que el espectro IR no muestra posibles trazas de Bpy, la banda característica de la Bpy en ≈ 370 nm podría sugerir trazas de Bpy en la muestra COF-ST2, sin embargo, no se tienen pruebas concluyentes.

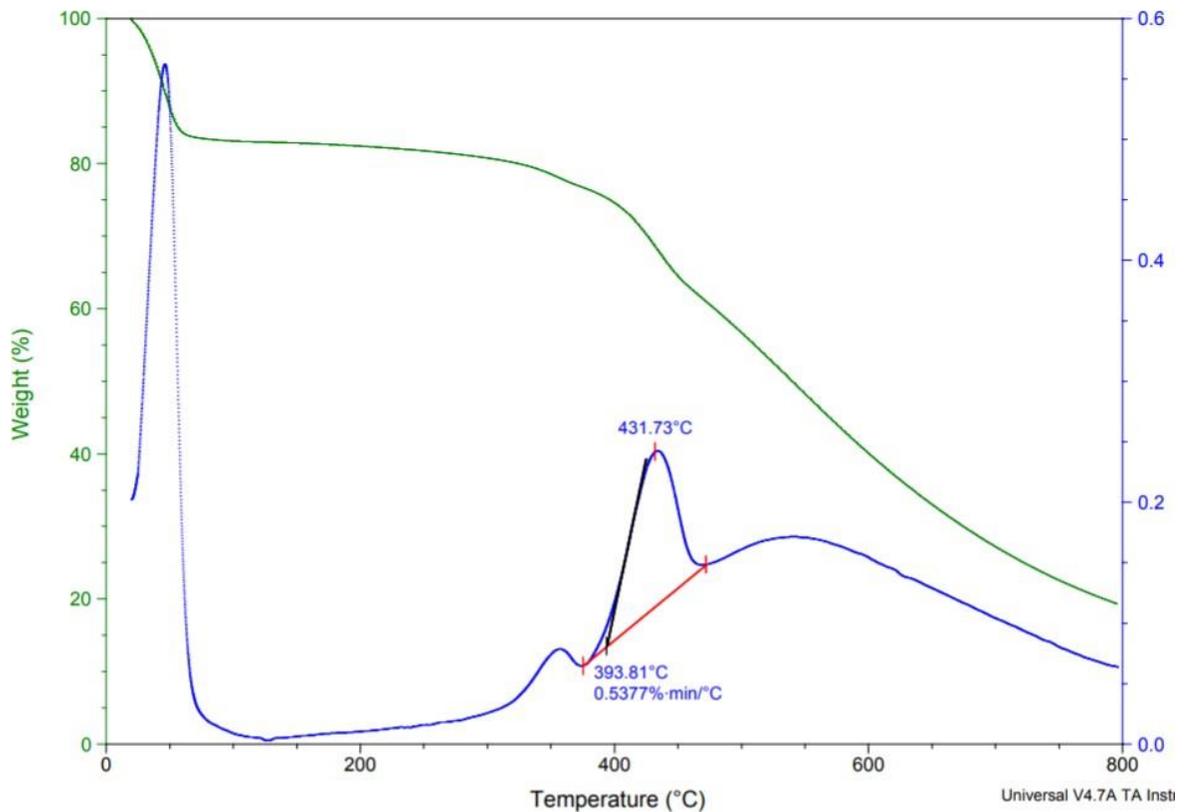


Figura 45: Análisis termogravimétrico del COF-ST2.

La Figura 45 muestra el análisis termogravimétrico del COF-ST2. Se puede observar la evaporación de restos de agua y acetona en el rango entre los 30 y 100 °C, perdiendo un 16% de masa. La banda ubicada desde 300 y 375 °C corresponde a la degradación del monómero Bpy, según la Figura 61 del Anexo D. De la banda centrada en 431°C, se puede observar que el COF comienza a degradarse desde 393 °C, similar a lo observado en otras termogravimetría del COF [79], [80]. El pico ancho centrado en ≈545 °C corresponde a la descomposición de la materia carbonácea restante en la muestra.

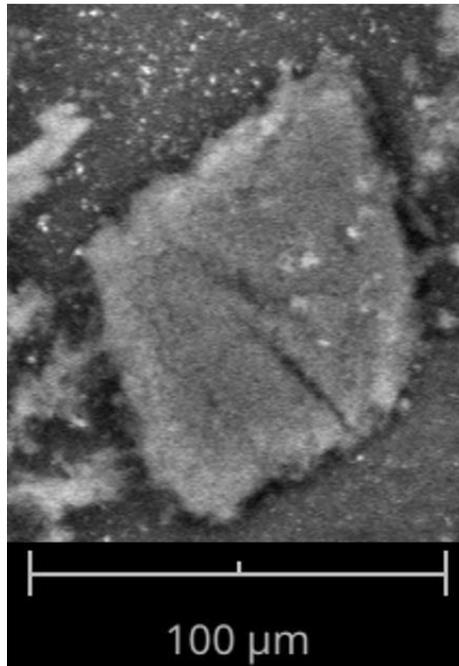


Figura 46: Imagen SEM de la muestra COF-ST2.

En la Figura 46 se muestra la imagen SEM de la muestra COF-ST2. De esta se puede observar un grano de entre 80 y 100 μm que posee una morfología de superficie plana, la cual representa la estructura natural 2D que adopta el COF-TpBpy. Según la composición atómica obtenida por SEM mostrada en la Tabla 5 del Anexo D, se detectan los átomos que constituyen la estructura teórica del COF (Carbono, oxígeno y nitrógeno).

En síntesis, el COF-TpBpy obtenido a través del procedimiento COF-ST2 posee un alto rendimiento y cristalinidad comparado con el resto de las metodologías. De esta metodología se puede obtener un COF situado para estudios de modificación post-sintética mediante metalación, lo cual lo posiciona como un potencial candidato para aplicaciones como fotocatalizador.

4.4.2 Síntesis solvotermal en horno con PTSA (COF-PTSA1)

El procedimiento solvotermal del COF-TpBpy que se realizó en horno consiste en la molienda de los monómeros y PTSA en un mortero, los cuales son agregados a un vial junto con el solvente, para ser dejado reaccionar en un horno a 60 °C por 6 horas y 90 °C por 10 horas. El detalle completo de esta metodología se muestra en la Sección 3.2.4, según el procedimiento COF-PTSA1. El espectro IR de dicha muestra con sus respectivos monómeros se muestra en la Figura 47. En esta se observan trazas de agua y la desaparición de las bandas de enlace N-H de las aminas presentes en el monómero Bpy en los picos anchos entre 3100 y 3600 cm^{-1} . También ocurre la desaparición de las bandas características de los grupos aldehídos del monómero Tp en 1630 cm^{-1} para el C=O y en 2890 cm^{-1} para el enlace OC-H. En esta muestra se observa el pico centrado en 2950 cm^{-1} , el cual corresponde a los enlaces C-H. También se forma la banda del enlace alqueno en 1580 cm^{-1} que se combina con el enlace C=O en 1630 cm^{-1} , debido a la aparición de enlaces de hidrógeno en la forma ceto. Nuevamente aparecen los picos situados en 1446 cm^{-1} y 1255 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C=C aromático y C-N respectivamente, que aparecen debido a la forma ceto. De esto, se puede concluir que el equilibrio de la reacción se desplaza a la forma ceto del tautomerismo ceto-enólico.

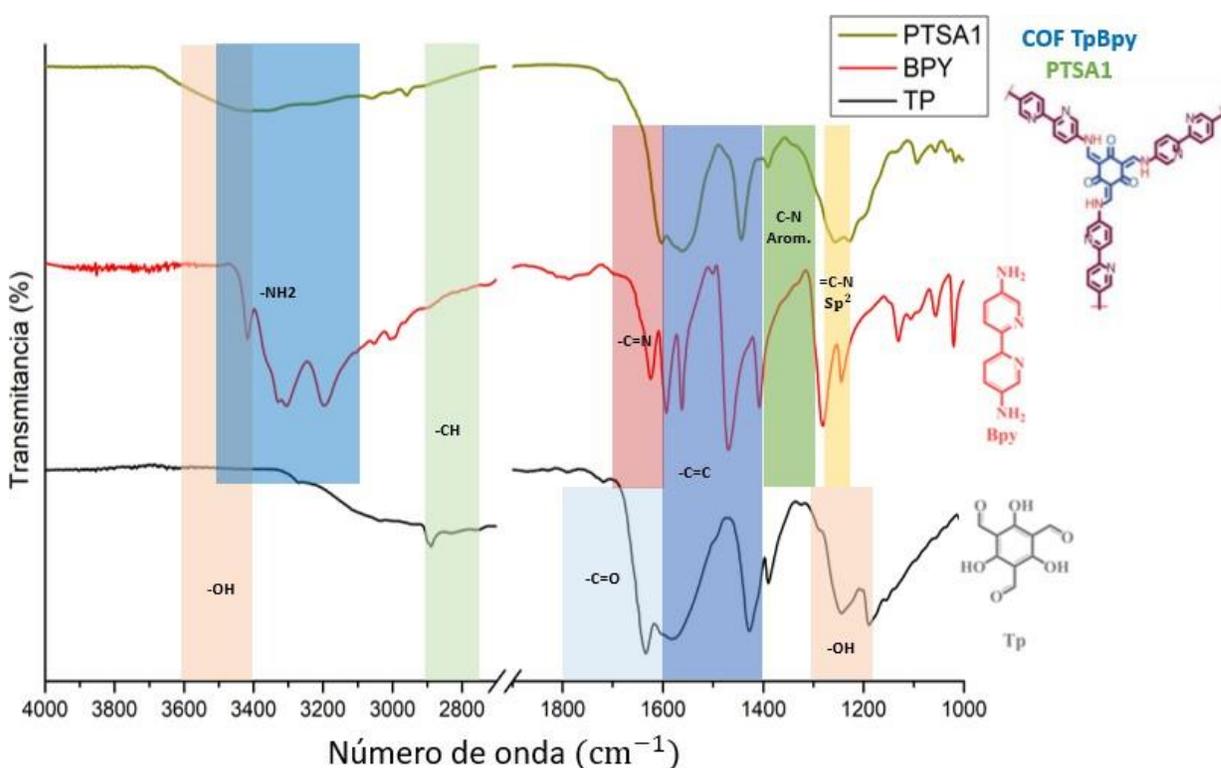


Figura 47: Espectroscopía IR del COF-PTSA1 frente a los respectivos monómeros.

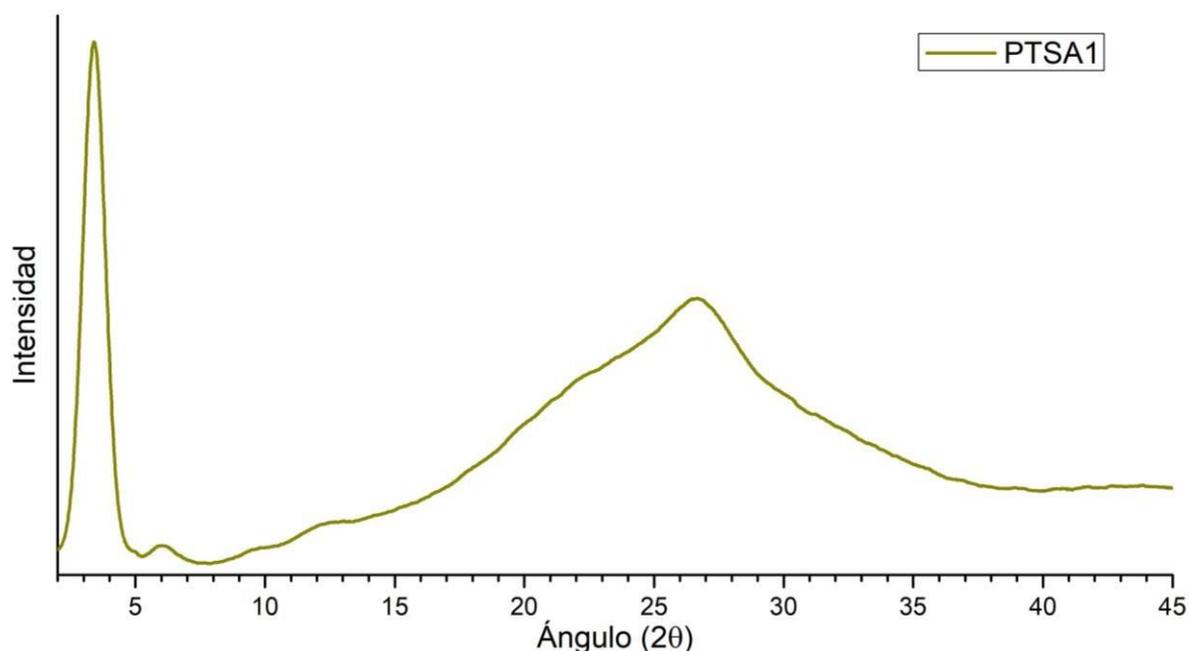


Figura 48: Difractograma XRD del COF-PTSA1.

El difractograma del COF-TpBpy obtenido según el procedimiento COF-PTSA1 se muestra en la Figura 48. Se puede observar el pico característico en $3,4^\circ$ (2θ), correspondiente a las reflexiones del plano (001) [56], el cual se presenta en muy alta intensidad. El pico centrado $\approx 27^\circ$ (2θ), que corresponde a los apilamientos por interacciones $\pi - \pi$ entre capas del COF [56], posee una forma angosta y definida, similar a la muestra COF-ST2. Como se ha mencionado, la ventaja de los procedimientos solvotermales en este caso consiste en que la elevada temperatura permite un alto grado de reversibilidad, lo que promueve la reparación de la estructura y mejorando la cristalinidad del COF. A pesar de que la temperatura y tiempo de reacción son menores comparados con el procedimiento COF-ST2, el catalizador (PTSA) cumple un rol importante en la reacción, pues la molienda con Bpy previo a la reacción permite que los monómeros de Tp se unan fácilmente a la estructura, reemplazando a las moléculas de PTSA [77]. En conclusión, nuevamente se obtuvo un COF altamente cristalino.

El espectro UV-Vis del COF-PTSA1 se muestra en la Figura 49 con sus respectivos monómeros. En esta se observan bandas de alta absorción entre los 420 y 550 nm, las cuales corresponden a las interacciones $\pi - \pi$ entre las capas y el aumento del grado de conjugación del sistema [78]. En este caso también ocurre que de que el espectro IR no muestra posibles trazas de Bpy, sin embargo, la banda característica de la Bpy en ≈ 370 nm no permite asegurar la ausencia de Bpy en la muestra.

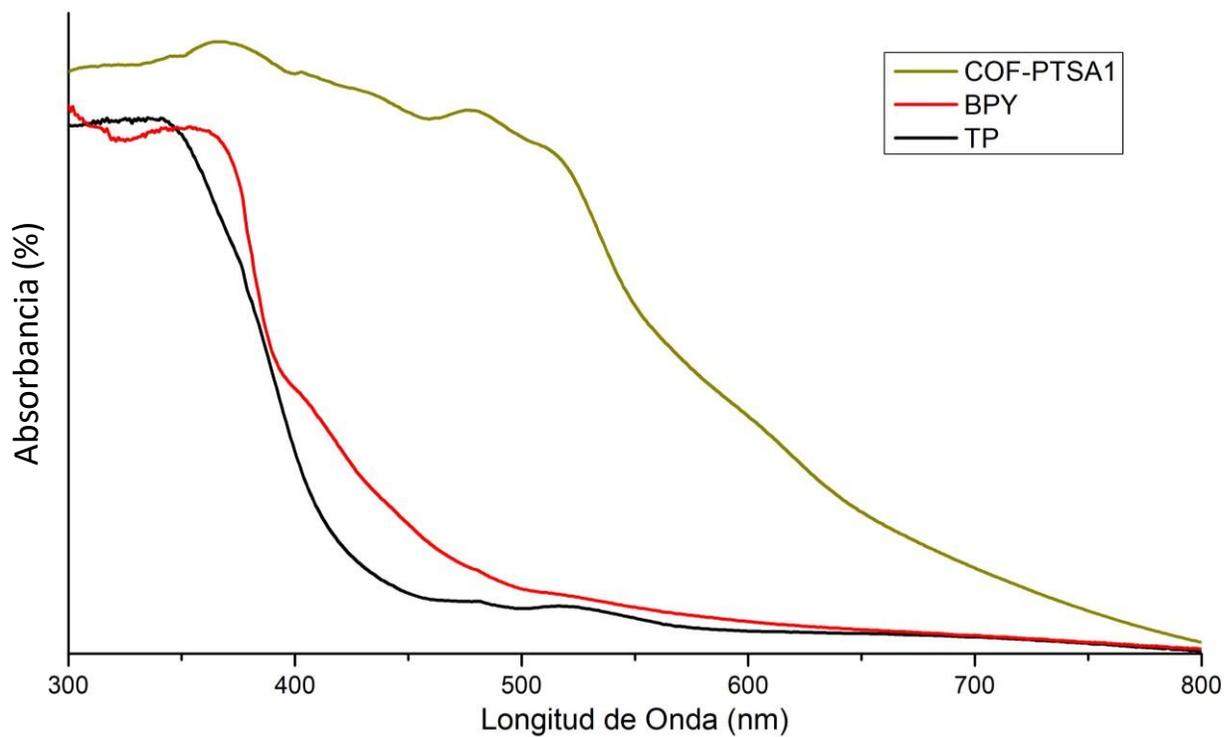


Figura 49: Espectro UV-Vis del COF-PTSA1 con sus respectivos monómeros.

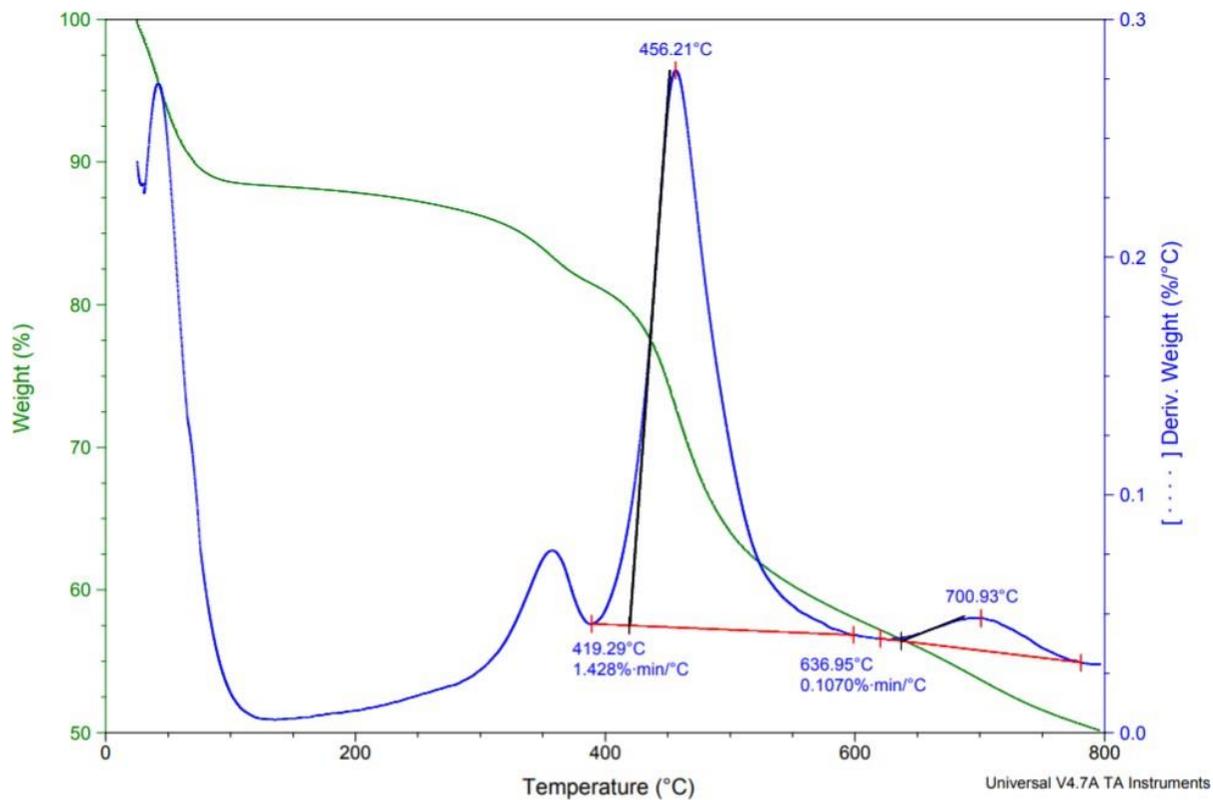


Figura 50: Análisis termogravimétrico del COF-PTSA1.

En la Figura 50 se muestra el análisis termogravimétrico del COF-PTSA1. Se observa la evaporación de restos de agua y acetona en el rango de temperatura entre 30 y 100 °C, significando una pérdida de un 16% de masa. La banda ubicada desde 300 y 375 °C corresponde a la degradación del monómero Bpy, según la Figura 61 del Anexo D. De la banda centrada en 456°C, se puede observar que el COF comienza a degradarse desde 419 °C hasta ≈550 °C, lo cual es similar a otros estudios de TGA del COF [79], [80]. En este caso, se degrada aproximadamente un 25% de la masa de la muestra. Finalmente, el pico ancho centrado en ≈700 °C corresponde a la descomposición de la materia carbonácea restante en la muestra.

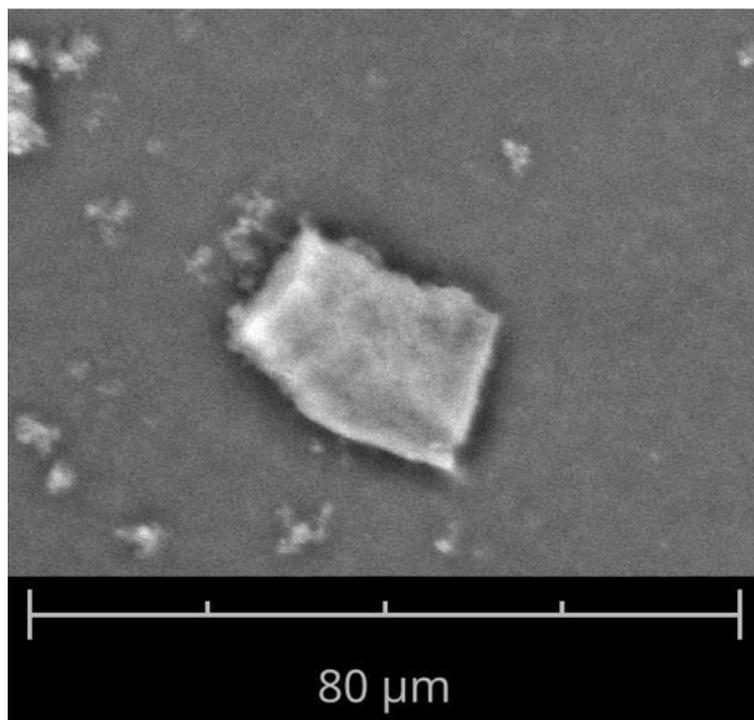


Figura 51: Imagen SEM de la muestra COF-PTSA1.

En la Figura 51 se muestra la imagen SEM de la muestra COF-PTSA1. Se puede observar un grano de aproximadamente 30 μm que posee una morfología laminar, la cual representa la estructura natural 2D que adopta la superficie del COF-TpBpy. Según la composición atómica la muestra tomada en el SEM, mostrado en la Tabla 6 del Anexo D, no se detectan átomos que no pertenecen a la estructura original del COF.

Similar a la muestra COF-ST2, el COF-TpBpy obtenido a través del procedimiento COF-PTSA1 posee un alto rendimiento y cristalinidad comparado con el resto de las metodologías empleadas. Esta metodología también entrega un COF candidato para la metalación por modificación post-sintética, para sus aplicaciones como fotocatalizador en la producción de hidrógeno.

4.5 Resumen de los COFs obtenidos

En la Tabla 3 se muestra el resumen de las metodologías utilizadas junto con la conclusión de las caracterizaciones. En síntesis, las metodologías mecanoquímica en molino de bolas con solvente (MBS2) y las solvotermales en línea Schlenk (ST2) y en horno (PTSA1) muestran rendimientos y cristalinidades superiores a el resto de las metodologías empleadas, obteniéndose un material con morfología laminar. Se deduce que el uso de un catalizador en la mayoría de los casos es beneficioso para las síntesis del COF, y que las condiciones de uso de solvente y catalizador depende de la metodología empleada. Se observa que se obtiene un COF estable térmicamente hasta 400 °C y una absorción en el espectro UV-Visible de 520 nm. De todo lo anterior, se establece que este COF es estable y resulta ser un buen candidato para sus posteriores estudios.

Tabla 3: Resumen de las caracterizaciones según las metodologías utilizadas.

<i>Código Síntesis</i>	<i>Metodología</i>	<i>Solvente</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Rendimiento</i>	<i>Caracterización</i>
<i>MOR2</i>	Mortero	-	-	No se pudo determinar	Baja cristalinidad Estable hasta 400°C Absorción en ≈530 nm
<i>MOR3</i>	Mortero	DMAc	AcOH	9,86 %	Baja cristalinidad Estable hasta 400°C Absorción en ≈525 nm
<i>MB1</i>	Molino de bolas	-	-	22,5 %	Baja cristalinidad Estable hasta 394°C Absorción en ≈520 nm
<i>MBS1</i>	Molino de bolas	Agua	PTSA	7,6 %	Baja cristalinidad Absorción en ≈520 nm
<i>MBS2</i>	Molino de bolas	DMAc : o-DCB (2:1)	AcOH	28,5 %	Cristalino Estable hasta Absorción en ≈520 nm Morfología laminar
<i>IO</i>	Ionotermal	[BSMIm]HSO ₄	[BSMIm]HSO ₄	25,6 %	Baja cristalinidad Estable hasta 400 °C Absorción en ≈525 nm
<i>ST2</i>	Solvotermal en línea Schlenk	DMAc : o-DCB (2:1)	AcOH	62,4 %	Cristalino Estable hasta 393 °C Absorción en 520 nm Morfología laminar
<i>PTSA1</i>	Solvotermal en horno	Agua	PTSA	36,3%	Cristalino Estable hasta 419 °C Absorción en 520 nm Morfología laminar

5. Conclusiones

Los COFs basados en bases de Schiff se sitúan como materiales con una amplia gama de potenciales aplicaciones, siendo estos diseñables y ajustables a su necesidad, además de poder ser sintetizados y modificados mediante métodos post-sintéticos empleando varias metodologías. En particular, cada metodología ofrece ventajas y desventajas con respecto a otras en materias como el consumo de solventes, la cristalinidad obtenida, el consumo energético de la síntesis, el rendimiento, entre varias más. Mediante la utilización de diferentes caracterizaciones, se es posible identificar la estructura y morfología del COF obtenido, con el fin de poder establecer una comparación de las distintas metodologías empleadas.

Se logró sintetizar el COF-TpBpy, COF basado en un enlace ceto-enamina, mediante diferentes metodologías, de las cuales se incluyen: solvotermal, mecanoquímica con mortero, mecanoquímica con molino de bolas e ionotermal, obteniendo diferentes rendimientos y cristalinidades para cada metodología empleada.

En el caso de la mayoría de las síntesis de mecanoquímicas se obtuvieron rendimientos relativamente bajos y con baja cristalinidad. En el caso del mortero, la adición de solvente proporcionó ser menos efectiva para la síntesis del COF-TpBpy, mientras que los métodos con molino de bolas probaron ser más efectivos que los procedimientos con mortero. Por otro lado, el COF sintetizado en el molino de bolas con solvente y AcOH como catalizador presenta una alta cristalinidad y un rendimiento mayor al resto de la síntesis mecanoquímicas. La ventaja de las síntesis mecanoquímicas recae en los menores costos de implementación y operación, además de reducir la cantidad de solvente que se utiliza.

La síntesis ionotermal también se situó como una metodología de baja efectividad, obteniéndose un material de baja cristalinidad y rendimiento. Sin embargo, las ventajas que provee en cuanto a la alta reciclabilidad del líquido iónico utilizado permiten que se mantenga como un objeto de estudio de interés. Las síntesis solvotermales dan como resultado a COFs cristalinos con rendimientos superiores al resto de las síntesis empleadas. El efecto de la temperatura junto con la presencia de solventes y catalizador proporciona las condiciones para que se realice la ruptura y reformación de los enlaces covalentes, lo que permite que en el transcurso de la reacción se corrija la estructura del COF, aumentando gradualmente su cristalinidad. La presencia de catalizadores es fundamental para llevar a cabo la reacción de manera efectiva, dado que proporcionan el pH necesario para la reacción y, en el caso del PTSA, otorga una ventaja estructural que permite la unión fácil entre los monómeros.

Finalmente, se concluye que los procedimientos mecanoquímico con molino de bolas y solvente (COF-MBS2), solvotermal en línea Schlenck (COF-ST2) y solvotermal con horno (COF-PTSA1) dan origen a materiales candidatos a continuar a la siguiente etapa del estudio, la cual consta en la modificación post-sintética por medio del anclaje de iones metálicos al compuesto de bipyridina, teniendo diferentes átomos candidatos como para este proceso, tales como el cobalto, renio, y rutenio, entre otros. Se deja entonces esta propuesta abierta para el futuro estudio de las propiedades dichos materiales, con el objetivo de analizar su superficie específica, la capacidad de producción H_2 y sus aplicabilidades como soportes fotocatalíticos.

6. Bibliografía

- [1] R. S. Nerem *et al.*, “Main Greenhouse Gases | Center for Climate and Energy Solutions,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 9, pp. 2022–2025, 2017, doi: 10.7930/JOJ964J6.
- [2] Gobierno de Chile, “Objetivos – COP25,” 2019. [Online]. Available: <https://cop25.mma.gob.cl/objetivos/>. [Accessed: 25-Aug-2020].
- [3] KPMG Global, “COP25: Key outcomes of the 25th UN Climate Conference,” 13-Jan-2019. [Online]. Available: <https://home.kpmg/xx/en/home/insights/2019/12/key-outcomes-of-cop25.html>. [Accessed: 25-Aug-2020].
- [4] AFDC, “Alternative Fuels Data Center,” *Choice Rev. Online*, vol. 51, no. 06, pp. 51-3266-51–3266, 2014, doi: 10.5860/choice.51-3266.
- [5] Gobierno de Chile, “Gobierno presenta la Estrategia Nacional para que Chile sea líder mundial en hidrógeno verde,” 2020. [Online]. Available: <https://www.gob.cl/noticias/gobierno-presenta-la-estrategia-nacional-para-que-chile-sea-lider-mundial-en-hidrogeno-verde/#:~:text=La estrategia nacional de hidrógeno,electrólisis en desarrollo al 2025.> [Accessed: 16-Apr-2021].
- [6] C. Xu, W. Zhang, J. Tang, C. Pan, and G. Yu, “Porous organic polymers: An emerged platform for photocatalytic water splitting,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. DEC, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00592.
- [7] Y. Guo, H. Zhang, and Y. Liu, “Desorption characteristics and kinetic parameters determination of molecular sieve by thermogravimetric analysis/differential thermogravimetric analysis technique,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1389–1404, 2018, doi: 10.1177/0263617418772665.
- [8] N. L. Rosi *et al.*, “Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 300, no. 5622, pp. 1127–1129, May 2003, doi: 10.1126/science.1083440.
- [9] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, “Chemistry: Porous, crystalline, covalent organic frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 310, no. 5751, pp. 1166–1170, 2005, doi: 10.1126/science.1120411.
- [10] B. M. Weckhuysen and J. Yu, “Recent advances in zeolite chemistry and catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7022–7024, 2015, doi: 10.1039/c5cs90100f.
- [11] N. Huang, P. Wang, and D. Jiang, “Covalent organic frameworks: A materials platform for structural and functional designs,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 10, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.68.
- [12] J. Huang *et al.*, “Functionalization of covalent organic frameworks by metal modification: Construction, properties and applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 404, no. July 2020, p. 127136, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127136.
- [13] H. M. El-Kaderi *et al.*, “Designed Synthesis of 3D Covalent Frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 13, no. April, pp. 268–273, 2007.
- [14] J. Thote, H. B. Aiyappa, A. Deshpande, D. Díaz Díaz, S. Kurungot, and R. Banerjee, “A Covalent

- Organic Framework-Cadmium Sulfide Hybrid as a Prototype Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 48, pp. 15961–15965, 2014, doi: 10.1002/chem.201403800.
- [15] N. Keller and T. Bein, "Optoelectronic processes in covalent organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 3, pp. 1813–1845, 2021, doi: 10.1039/d0cs00793e.
- [16] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, and D. Jiang, "A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 46, pp. 8826–8830, 2008, doi: 10.1002/anie.200803826.
- [17] D. Kaleeswaran, P. Vishnoi, and R. Murugavel, "[3+3] Imine and β -ketoenamine tethered fluorescent covalent-organic frameworks for CO₂ uptake and nitroaromatic sensing," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 27, pp. 7159–7171, 2015, doi: 10.1039/c5tc00670h.
- [18] L. Stegbauer, K. Schwinghammer, and B. V. Lotsch, "A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production," *Chem. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 2789–2793, 2014, doi: 10.1039/c4sc00016a.
- [19] X. Feng, X. Ding, and D. Jiang, "Covalent organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 18, pp. 6010–6022, 2012, doi: 10.1039/c2cs35157a.
- [20] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003, doi: 10.1038/nature01650.
- [21] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks," *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, no. 3, pp. 176–182, 2005, doi: 10.1021/ar020022l.
- [22] E. L. Spitler and W. R. Dichtel, "Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 8, pp. 672–677, 2010, doi: 10.1038/nchem.695.
- [23] X. Feng, L. Chen, Y. Dong, and D. Jiang, "Porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks: Synchronized synthetic control of macroscopic structures and pore parameters," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 7, pp. 1979–1981, 2011, doi: 10.1039/c0cc04386a.
- [24] S. Dalapati *et al.*, "Rational design of crystalline supermicroporous covalent organic frameworks with triangular topologies," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1038/ncomms8786.
- [25] Y. Zhu, S. Wan, Y. Jin, and W. Zhang, "Desymmetrized Vertex Design for the Synthesis of Covalent Organic Frameworks with Periodically Heterogeneous Pore Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 43, pp. 13772–13775, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b09487.
- [26] W. K. Haug, E. M. Moscarello, E. R. Wolfson, and P. L. McGrier, "The luminescent and photophysical properties of covalent organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 3, pp. 839–864, 2020, doi: 10.1039/c9cs00807a.

- [27] A. K. Geim, "Graphene prehistory," *Phys. Scr.*, vol. 014003, no. T146, 2012, doi: 10.1088/0031-8949/2012/T146/014003.
- [28] J. W. Colson and W. R. Dichtel, "Rationally synthesized two-dimensional polymers," *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 6, pp. 453–465, 2013, doi: 10.1038/nchem.1628.
- [29] S. Bureekaew and R. Schmid, "Hypothetical 3D-periodic covalent organic frameworks: Exploring the possibilities by a first principles derived force field," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 8, pp. 1551–1562, 2013, doi: 10.1039/c2ce26473k.
- [30] X. Guan, F. Chen, Q. Fang, and S. Qiu, "Design and applications of three dimensional covalent organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 5, pp. 1357–1384, 2020, doi: 10.1039/c9cs00911f.
- [31] F. Haase *et al.*, "Tuning the stacking behaviour of a 2D covalent organic framework through non-covalent interactions," *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 7, pp. 1354–1361, 2017, doi: 10.1039/c6qm00378h.
- [32] H. Xu, J. Gao, and D. Jiang, "Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 11, pp. 905–912, 2015, doi: 10.1038/nchem.2352.
- [33] E. L. Spitler *et al.*, "A 2D covalent organic framework with 4.7-nm pores and insight into its interlayer stacking," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 48, pp. 19416–19421, 2011, doi: 10.1021/ja206242v.
- [34] D. Rodríguez-San-Miguel, "Processing of Imine-based Covalent Organic Frameworks," Universidad Autónoma de Madrid, 2018.
- [35] Y. Du *et al.*, "Ionic Covalent Organic Frameworks with Spiroborate Linkage," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 5, pp. 1737–1741, 2016, doi: 10.1002/anie.201509014.
- [36] J. R. Hunt, C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, and O. M. Yaghi, "Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 36, pp. 11872–11873, 2008, doi: 10.1021/ja805064f.
- [37] K. T. Jackson, T. E. Reich, and H. M. El-Kaderi, "Targeted synthesis of a porous borazine-linked covalent organic framework," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 70, pp. 8823–8825, 2012, doi: 10.1039/c2cc33583b.
- [38] P. Kuhn, M. Antonietti, and A. Thomas, "Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 18, pp. 3450–3453, 2008, doi: 10.1002/anie.200705710.
- [39] H. B. Aiyappa, J. Thote, D. B. Shinde, R. Banerjee, and S. Kurungot, "Cobalt-Modified Covalent Organic Framework as a Robust Water Oxidation Electrocatalyst," *Chem. Mater.*, no. 29, pp. 4375–4379, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01370.
- [40] D. Beaudoin, T. Maris, and J. D. Wuest, "Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization," *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 10, pp. 830–834, 2013, doi: 10.1038/nchem.1730.

- [41] J. Guo *et al.*, "Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/ncomms3736.
- [42] C. R. Deblase and W. R. Dichtel, "Moving Beyond Boron: The Emergence of New Linkage Chemistries in Covalent Organic Frameworks," *Macromolecules*, vol. 49, no. 15, pp. 5297–5305, 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.6b00891.
- [43] Q. Fang *et al.*, "Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1038/ncomms5503.
- [44] S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, and D. Jiang, "An azine-linked covalent organic framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 46, pp. 17310–17313, 2013, doi: 10.1021/ja4103293.
- [45] A. Nagai, X. Chen, X. Feng, X. Ding, Z. Guo, and D. Jiang, "A squaraine-linked mesoporous covalent organic framework," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 13, pp. 3770–3774, 2013, doi: 10.1002/anie.201300256.
- [46] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, and O. M. Yaghi, "Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 30, pp. 11478–11481, 2011, doi: 10.1021/ja204728y.
- [47] J. H. Chong, M. Sauer, B. O. Patrick, and M. J. MacLachlan, "Highly Stable Keto-Enamine Salicylideneanilines," *Org. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3823–3826, 2003, doi: 10.1021/ol0352714.
- [48] S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M. V. Mane, T. Heine, and R. Banerjee, "Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (Acid/Base) stability via a combined reversible and irreversible route," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 48, pp. 19524–19527, 2012, doi: 10.1021/ja308278w.
- [49] P. J. Waller, S. J. Lyle, T. M. Osborn Popp, C. S. Diercks, J. A. Reimer, and O. M. Yaghi, "Chemical Conversion of Linkages in Covalent Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 48, pp. 15519–15522, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b08377.
- [50] D. Stewart *et al.*, "Stable and ordered amide frameworks synthesised under reversible conditions which facilitate error checking," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01423-5.
- [51] J. L. Segura, M. J. Mancheño, and F. Zamora, "Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: Synthesis, properties and potential applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 20, pp. 5635–5671, 2016, doi: 10.1039/c5cs00878f.
- [52] M. Ángel and S. Carmona, "Identificación de los productos de reacción de monoetanolamina y formaldehído en un reactor semibatch a 20, 30 y 40 °C.," 2018.
- [53] H. Wei, S. Chai, N. Hu, Z. Yang, L. Wei, and L. Wang, "The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high CO₂ capacity," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 61, pp. 12178–12181, 2015, doi: 10.1039/c5cc04680g.

- [54] H. Lv *et al.*, "Ball milling synthesis of covalent organic framework as a highly active photocatalyst for degradation of organic contaminants," *J. Hazard. Mater.*, vol. 369, no. February, pp. 494–502, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.046.
- [55] B. P. Biswal *et al.*, "Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 14, pp. 5328–5331, 2013.
- [56] D. B. Shinde *et al.*, "Mechanochemically Synthesized Covalent Organic Framework as Proton-conducting Solid Electrolyte," *J. Mater. Chem. A*, p. 10, 2016, doi: 10.1039/C5TA10521H.
- [57] X. Guan *et al.*, "Fast, Ambient Temperature and Pressure Ionothermal Synthesis of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 13, pp. 4494–4498, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b01320.
- [58] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 13, pp. 4570–4571, 2009, doi: 10.1021/ja8096256.
- [59] A. de la Hoz, À. Díaz-Ortiz, and A. Moreno, "Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 2, pp. 164–178, 2005, doi: 10.1039/b411438h.
- [60] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, and J. Rocha, "Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 2, pp. 321–330, 2011, doi: 10.1039/c0dt00708k.
- [61] N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, and A. I. Cooper, "Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 204–206, 2009, doi: 10.1021/cm802981m.
- [62] S. L. James and T. Friščić, "Mechanochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7494–7496, 2013, doi: 10.1039/c3cs90058d.
- [63] B. P. Biswal, S. Chandra, S. Kandambeth, B. Lukose, T. Heine, and R. Banerjee, "Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks Supporting Information Section Page No S-1 General information S2 S-2 Synthetic procedures COFs (MC) and TpBD S3 S-3 Structural modeling and powder X-ray diffraction a," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. Mc, pp. 1–21, 2013, doi: 10.1021/ja4017842.
- [64] B. Dong, W. J. Wang, W. Pan, and G. J. Kang, "Ionic liquid as a green solvent for ionothermal synthesis of 2D keto-enamine-linked covalent organic frameworks," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 226, no. October 2018, pp. 244–249, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.01.032.
- [65] T. Shiraki, G. Kim, and N. Nakashima, "Room-temperature synthesis of a covalent organic framework with enhanced surface area and thermal stability and application to nitrogen-doped graphite synthesis," *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 11, pp. 1488–1490, 2015, doi: 10.1246/cl.150678.
- [66] S. Y. Ding, X. H. Cui, J. Feng, G. Lu, and W. Wang, "Facile synthesis of -C=N- linked covalent organic frameworks under ambient conditions," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 87, pp. 11956–11959, 2017, doi: 10.1039/c7cc05779b.

- [67] S. Y. Ding *et al.*, "Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 49, pp. 19816–19822, 2011, doi: 10.1021/ja206846p.
- [68] A. Delapeñaruigómez *et al.*, "Direct On-Surface Patterning of a Crystalline Lamellar Covalent Organic Framework Synthesized at Room Temperature," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 30, pp. 10666–10670, 2015, doi: 10.1002/chem.201501692.
- [69] A. M. Kaczmarek *et al.*, "Developing Luminescent Ratiometric Thermometers Based on a Covalent Organic Framework (COF)," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 5, pp. 1932–1940, 2020, doi: 10.1002/anie.201913983.
- [70] S. Yang *et al.*, "2D Covalent Organic Frameworks as Intrinsic Photocatalysts for Visible Light-Driven CO₂ Reduction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, pp. 14614–14618, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b09705.
- [71] B. Ohtani, *Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts*. Elsevier B.V., 2013.
- [72] R. Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 4, pp. 179–209, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003.
- [73] F. Muniz-Miranda *et al.*, "Optical properties of isolated and covalent organic framework-embedded ruthenium complexes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 123, no. 32, pp. 6854–6867, 2019, doi: 10.1021/acs.jpca.9b05216.
- [74] D. W. Thompson, A. Ito, and T. J. Meyer, "[Ru(bpy)₃]²⁺ and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states," *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 7, pp. 1257–1305, 2013, doi: 10.1351/PAC-CON-13-03-04.
- [75] A. De la Peña, "Polímeros Orgánicos Conjugados: Desde sistemas lineales a redes orgánicas covalentes," Universidad Autónoma de Madrid, 2018.
- [76] Shimadzu, "UV-Vis Frequently Asked Questions - Solid Sample Transmission." [Online]. Available: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/faqs/solid-sample-transmission.html>. [Accessed: 22-Apr-2021].
- [77] S. Karak *et al.*, "Constructing ultraporous covalent organic frameworks in seconds via an organic terracotta process," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 5, pp. 1856–1862, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b08815.
- [78] S. Bi *et al.*, "Substantial Cyano-Substituted Fully sp²-Carbon-Linked Framework: Metal-Free Approach and Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 39, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1002/adfm.201703146.
- [79] D. B. Shinde *et al.*, "A mechanochemically synthesized covalent organic framework as a proton-conducting solid electrolyte," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 7, pp. 2682–2690, 2016, doi: 10.1039/c5ta10521h.
- [80] H. B. Aiyappa, J. Thote, D. B. Shinde, R. Banerjee, and S. Kurungot, "Cobalt-Modified Covalent

Organic Framework as a Robust Water Oxidation Electrocatalyst,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 12, pp. 4375–4379, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01370.

- [81] N. B. Colthup and J. G. Grasselli, *The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, vol. 29, no. 10. 1992.

Anexos

Anexo A: Materiales e instrumentación utilizada

Anexo A-1: Materiales y precursores

Los solventes N,N' dimetilacetamida (DMAc); o-diclorobenceno (o-DCB); acetona, y ácido acético (AcOH) fueron obtenidos de Merck. Los reactivos 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarbaldehído (Tp), 2,2'-bipiridina-5,5'-diamina (Bpy), y el líquido iónico utilizado como solvente/catalizador hidrogenosulfato de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazolio 95% ([BMIM][HSO₄]) fueron obtenidos a través de Angene International Limited. El ácido p-toluensulfónico (PTSA) fue obtenido de Sigma Aldrich.

Anexo A-2: Equipos e instrumentos de caracterización

Los equipos utilizados en esta tesis se encuentran en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El molino de bolas utilizado se encuentra en el Laboratorio de Pulvimetalurgia del Departamento de Ingeniería Mecánica, y corresponde a la marca TENCAN XQM-1 con recipientes de teflón personalizados de 50 mL y bolas de acero inoxidable de 7 mm y 5 mm de diámetro. El mortero y pistilo utilizados son de ágata, con un diámetro de 100 mm para el mortero. El sonicador utilizado corresponde al Biobase UC-100^a y las placas calefactoras con agitación magnéticas son DLAB MS-M260-Pro. La bomba de filtrado que se utilizó es la Rocker Chemker 410. El horno de secado a vacío es Labtech LVO-2040. El horno de secado a vacío, el sonicador, las bombas, la línea Schlenk y las placas calefactoras se ubican en el Laboratorio de Nanomateriales y Polímeros Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales. El horno utilizado para la síntesis solvotermal es LabTech y se ubica en el Laboratorio de Materiales Moleculares del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales.

Los espectros FTIR se registraron en polvo en el equipo Thermo Nicolet iS10, utilizando el software de análisis OMNICTM Spectra Software. El análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros se llevó a cabo en el equipo TA Instruments Q50. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C bajo flujo de N₂. Los espectros de UV-Vis en sólidos se registraron en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 650 con el complemento Harrick Praying Mantis para reflexión difusiva, utilizando el software UV WinLab. Los difractogramas se realizaron a través de mediciones con el equipo Bruker D8 Advance. Finalmente, el SEM se realizó en el equipo Therm Fisher Phenom PRO. El IR y TGA se encuentran en el Laboratorio de Caracterización de Materiales, el UV-Vis se encuentra en el Laboratorio de Polímeros y el SEM se encuentra en el Laboratorio de Caracterización Eléctrica del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales. El difractograma se ubica en el Laboratorio de Cristalografía y Difracción de rayos X del Departamento de Física.

Anexo B: Configuración experimental

Anexo B-1: Síntesis con línea Schlenk (COF-ST2)

En la Figura 52 se muestra la configuración experimental utilizada para el procedimiento COF-ST2, en la cual se puede ver la línea Schlenk con sus respectivas partes. Entre las más relevantes se encuentran las siguientes:

- i) Sistema de válvulas por la cual se hace circular nitrógeno gaseoso o por donde se produce el vacío. Estas dan paso hacia las mangueras, la cual se conecta al matraz donde se produce la reacción.
- ii) Contenedor de nitrógeno líquido, el cual sirve para condensar el gas o disolvente que proviene de la reacción y evitar que entre a la bomba y la dañe.
- iii) Medidor visual del flujo de nitrógeno que pasa a través del sistema.



Figura 52: Configuración experimental de la línea Schlenk utilizada en la síntesis del COF-TpBpy según el procedimiento de la síntesis COF-ST2.

Anexo C: Material visual complementario

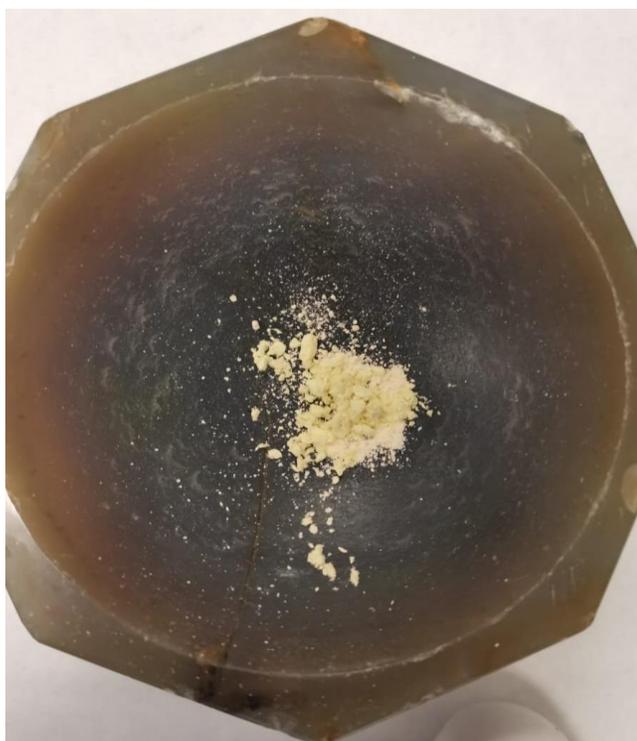


Figura 53: Fotografía de los reactivos en el mortero utilizado para las síntesis mecanoquímicas en mortero del COF-TpBpy (COF-MOR2 y COF-MOR3).



Figura 54: Fotografía del minuto 0 del procedimiento de la síntesis del COF TpBpy en molino de bolas con la utilización de solvente (COF-MBS2).

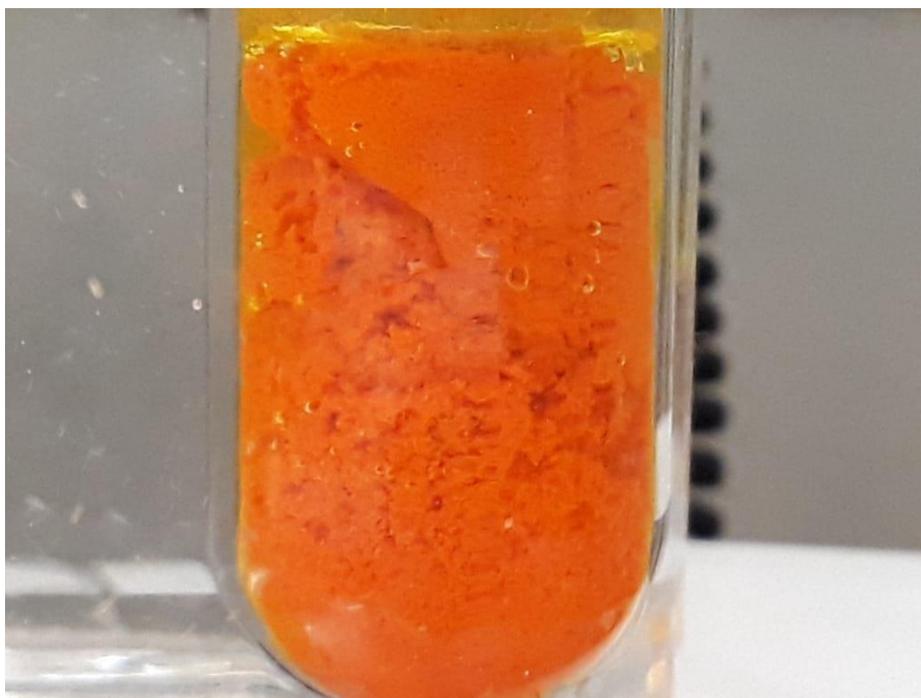


Figura 55: Fotografía del COF obtenido por medio de la síntesis solvotermal con línea Schlenk (COF-ST2) transcurrida la reacción.

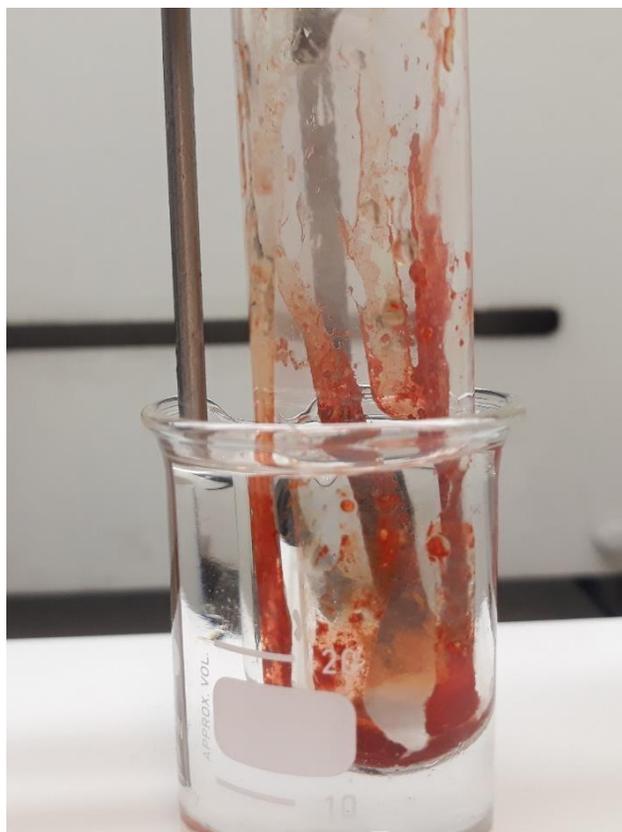


Figura 56: Fotografía del COF obtenido mediante la síntesis ionotermal (COF-IO) transcurrida la reacción.

Anexo D: Resultados complementarios

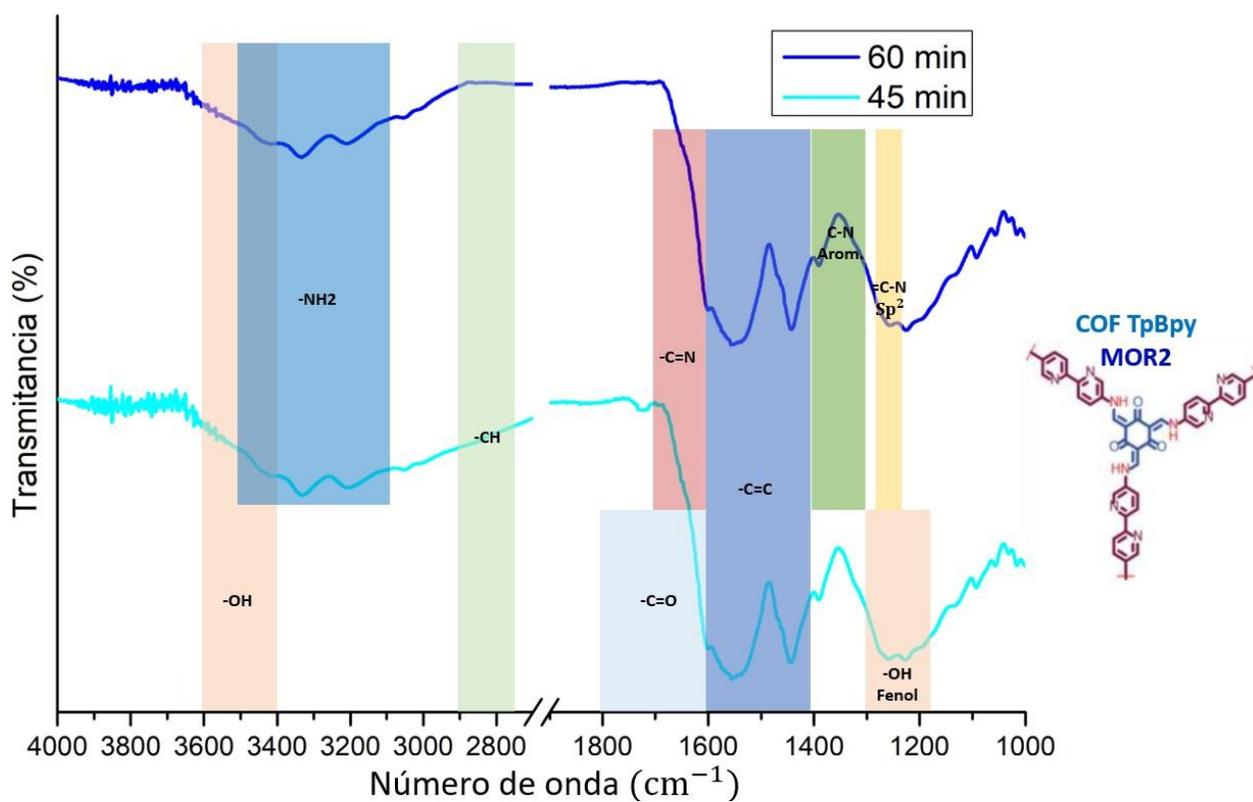


Figura 57: Espectro IR para el COF-TpBpy bajo la metodología de síntesis en mortero, sin la utilización de solvente (COF-MOR2), a los 45 y 60 min.

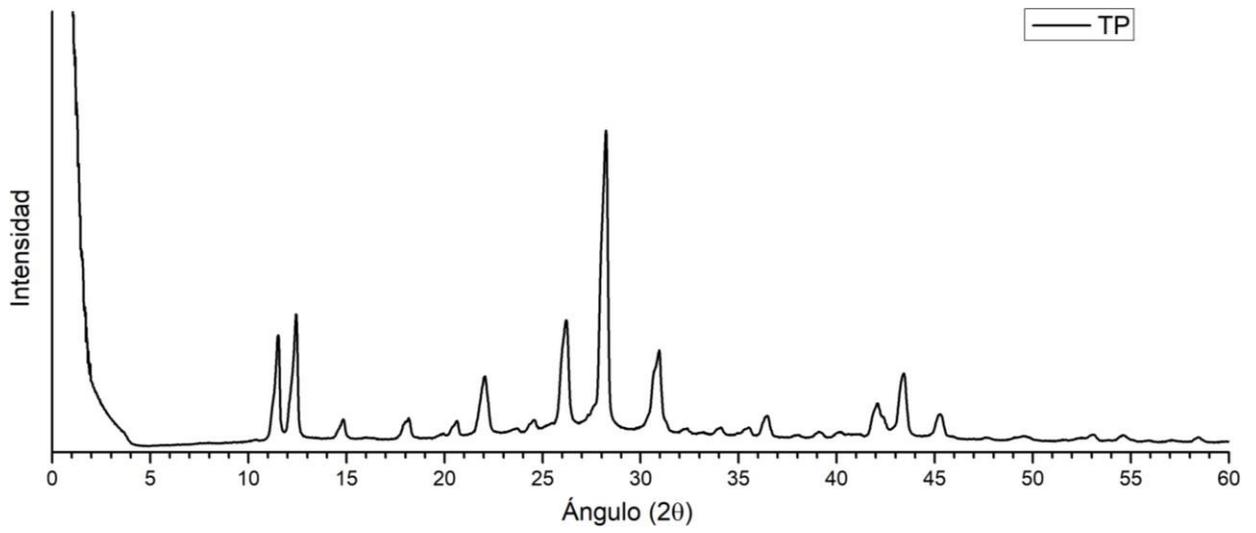


Figura 58: Difractograma del reactivo Tp.

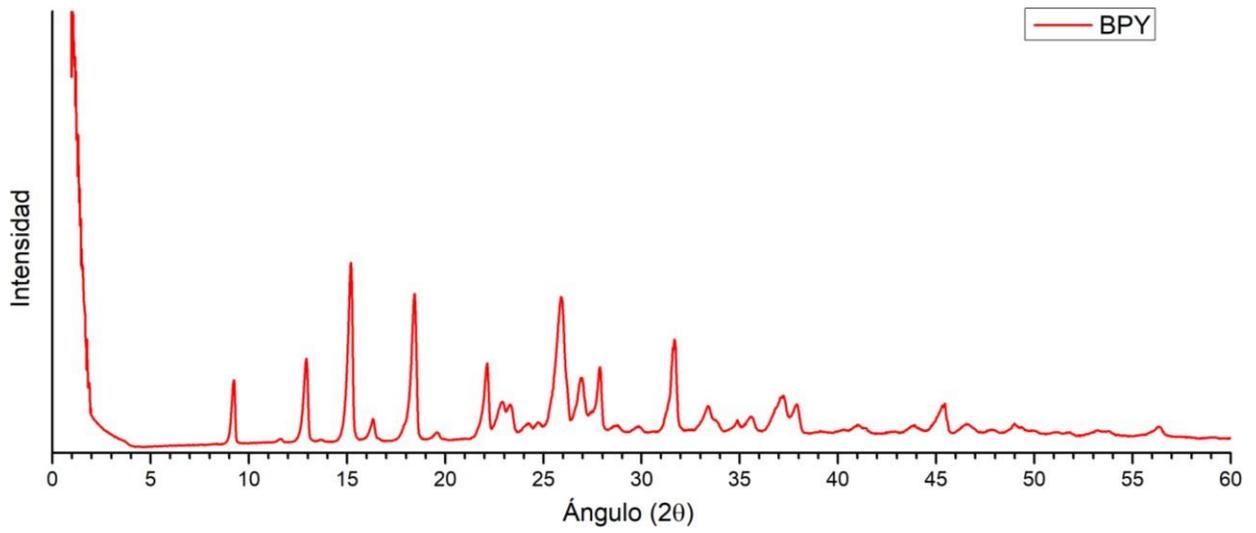


Figura 59: Difractograma del reactivo Bpy.

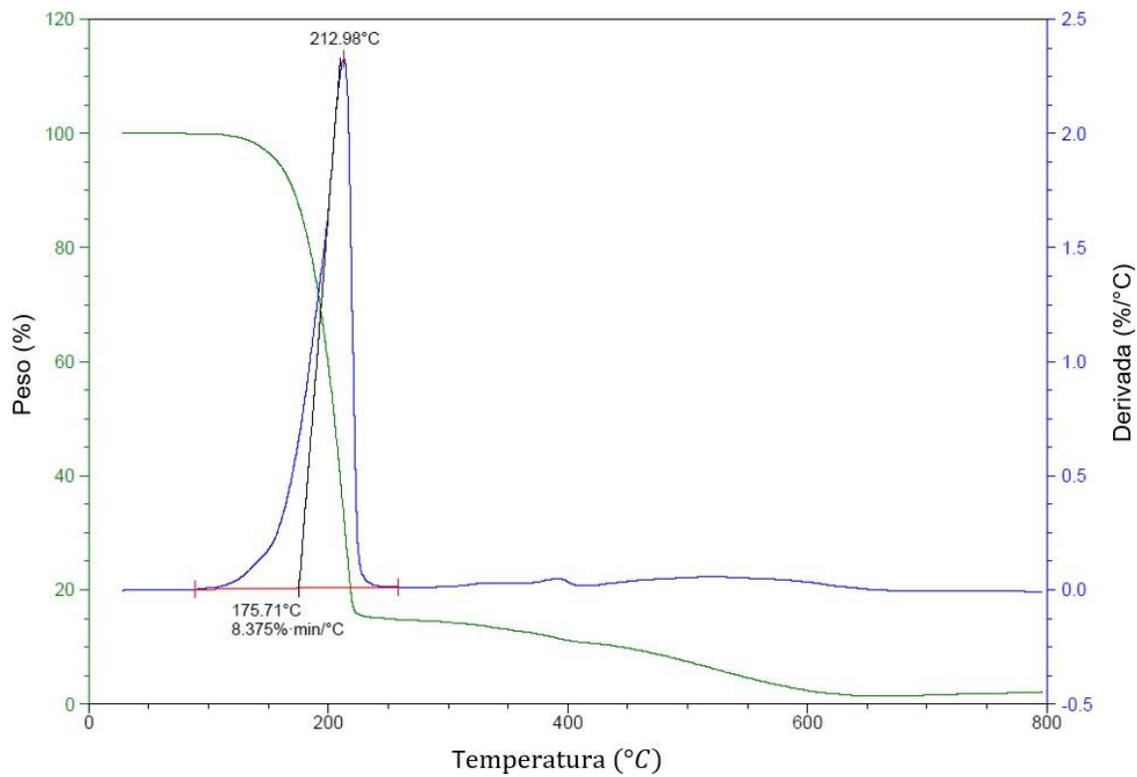


Figura 60: Gráfico de TGA del reactivo Tp.

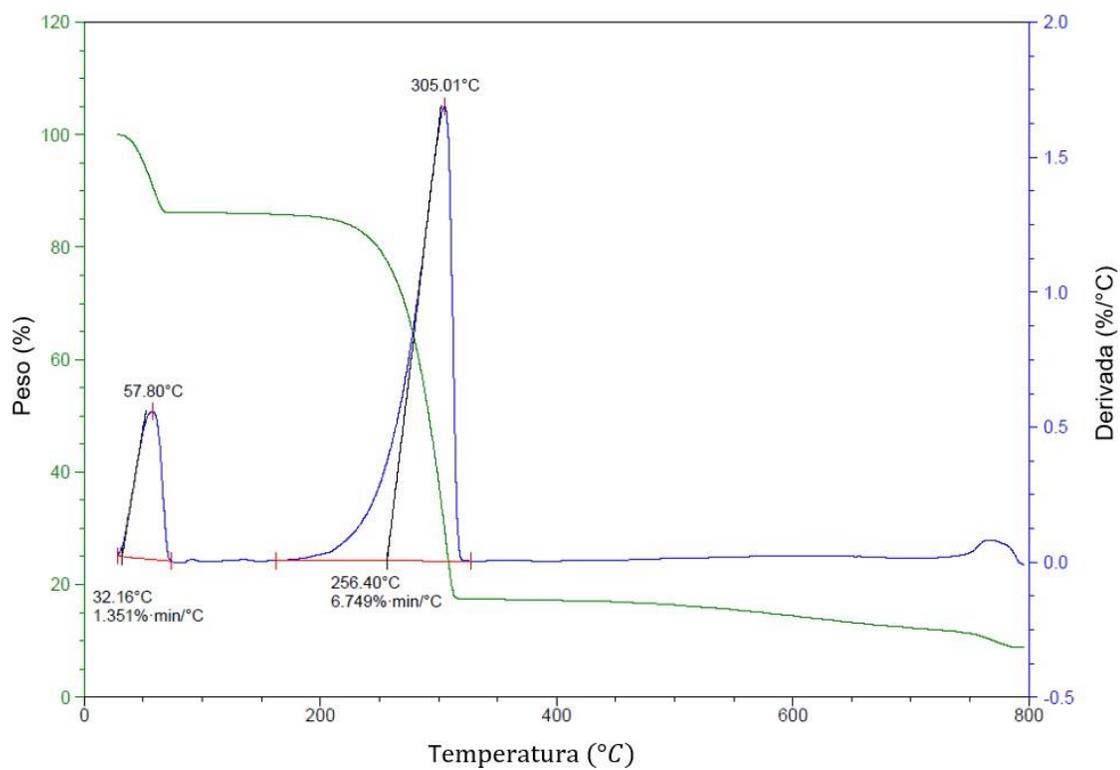


Figura 61: Gráfico de TGA del reactivo Bpy.

Tabla 4: Composición atómica de la muestra COF-MBS2.

Número Elemento	Símbolo Elemento	Nombre Elemento	Concentración Atómica (%)	Concentración Másica (%)
6	C	Carbono	61.47	56.10
8	O	Oxígeno	19.10	23.22
7	N	Nitrógeno	19.44	20.69

Tabla 5: Composición atómica de la muestra COF-ST2.

Número Elemento	Símbolo Elemento	Nombre Elemento	Concentración Atómica (%)	Concentración Másica (%)
6	C	Carbono	64.61	59.83
8	O	Oxígeno	22.68	24.49
7	N	Nitrógeno	12.71	15.68

Tabla 6: Composición atómica de la muestra COF-PTSA1

Número Elemento	Símbolo Elemento	Nombre Elemento	Concentración Atómica (%)	Concentración Másica (%)
6	C	Carbono	70.91	66.14
8	O	Oxígeno	17.49	19.02
7	N	Nitrógeno	11.15	13.86

Glosario

Abreviaciones

COF: Covalent Organic Framework, Red Orgánica Covalente.

MOF: Metal Organic Framework, Red Metal-orgánica.

IR: *Infrared*, Infrarrojos.

XRD: *X-Ray Diffraction*, Difracción de rayos X.

PXRD: *Powder X-Ray Diffraction*, Difracción de rayos X en polvo.

UV-Vis: *Visible Ultraviolet*, Ultravioleta visible.

TGA: *Thermogravimetric Analysis*, Análisis termogravimétrico.

SEM: *Scanning Electron Microscope*, Microscopio electrónico de barrido

Compuestos y moléculas:

H₂: Hidrógeno

O₂: Oxígeno

CO: Monóxido de carbono

CO₂: Dióxido de carbono

Tp: 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboaldehído.

Bpy: 2,2'-diamina-5,5'-bipiridina.

DMAc: N,N'-dimetilacetamida

PTSA: ácido 4-metilbenceno-1-sulfónico

TFB: 1,3,5 -triformilbenzeno

MA: 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina

DA: 1,4-fenildiamina

Pa: p-fenilendiamina

THF: tetrahidrofurano

[BSMIm]HSO₄: Hidrogenosulfato de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazolio