



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Campus Tuxtepec

Síntesis y caracterización del MOF MIL-127(Fe)

TESIS

Presenta

Haggeo Vicente Azamar

Para obtener el título de:

Licenciado en Ciencias Químicas

Director de tesis

Dr. Lemuel Pérez Picaso

Co-director de tesis

Dr. Alfonso Ramón García Márquez

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México, 2019



Universidad del Papaloapan

Tuxtepec, Oaxaca a 14 de octubre de 2019
ASUNTO: Designación de sinodales

**HAGGEO VICENTE AZAMAR
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS
PRESENTE**

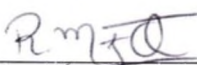
Por este medio le informo la propuesta de la jefatura de carrera de los Profesores-Investigadores que fungirán como revisores en su examen para obtener el Título de Licenciado en Ciencias Químicas.

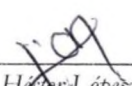
Dr. Mario Valera Zaragoza	UNPA	Presidente
Dr. F. Noé Mendoza Ambrosio	UNPA	Secretario
Dr. Lemuel Pérez Picaso	UNPA	Vocal
Dra. María de Jesús Santa Gutiérrez Ponce	UNPA	1 ^{er} Suplente
Dr. Omar Viñas Bravo	UNPA	2 ^o Suplente

Sin más por el momento, le envío cordiales saludos.



Atentamente
terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chi ji ju


Dra. Roxana Martínez Pascual
Jefa de Carrera
Licenciatura en Ciencias Químicas


M. en C. Héctor López Arjona
Vice-rector Académico
Vo. Bo.



C.c.p. Dr. Lemuel Pérez Picaso-Director de Tesis
C.c.p. Yesenia Barrientos Arenal -Jefa de Servicios Escolares
C.c.p. Archivo de la jefatura



Universidad del Papaloapan

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 14 de Octubre de 2019

Asunto: Autorización de impresión de tesis

M. E. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN
P R E S E N T E

Sirva la presente para informarle que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis presentada por el joven Haggeo Vicente Azamar (Matrícula 13060115) pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas, manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título "Síntesis y caracterización del MOF MIL-127(Fe)" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Lemuel Pérez Picaso (UNPA) y la co-asesoría del Dr. Alfonso Ramón García Márquez (UNAM).

Sin otro asunto en particular le agradecemos la atención a la presente.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta

B'ou Lo-tama, chí jí jí

Dr. F. Noé Mendoza Ambrosio
Profesor Investigador
Universidad del Papaloapan

Dra. María de Jesús Santa Gutiérrez Ponce
Profesora Investigadora
Universidad del Papaloapan

Dr. Mario Valera Zaragoza
Profesor Investigador
Universidad del Papaloapan

Dr. Omar Viñas Bravo
Profesor-Investigador
Universidad del Papaloapan

Dr. Lemuel Pérez Picaso
Profesor Investigador
Director de Tesis

C.c.p. M. en C. Héctor López Arjona. Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.
C.c.p. Dra. Roxana Martínez Pascual, Jefa de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

OAXACA

AGRADECIMIENTOS

En agradecimiento a todos los que hicieron posible este trabajo de investigación y que contribuyeron en mi formación académica y personal.

En primer lugar, a la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec, por ser la pieza clave en mi preparación académica.

Al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano (primer director de tesis) por haberme aceptado en su grupo de trabajo y gracias a sus relaciones con otras instituciones me permitió conocer la Facultad de Química de la UNAM para el desarrollo de mis estancias profesionales; así mismo por su disposición, dedicación y comprensión para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Lemuel Pérez Picaso por abrirme las puertas y fungir como Director de tesis; por su compromiso, colaboración, experiencia, ya que sin su ayuda no hubiera sido posible obtener los resultados de esta tesis.

Al Dr. Alfonso Ramón García Márquez por fungir como co-director de tesis y aceptarme en su grupo de trabajo para realizar mi estancia profesional; así mismo por sus grandes aportaciones y enseñanzas durante todo el tiempo invertido en el proceso de mi formación académica.

A los profesores que conocí y formaron parte del camino de mi preparación de la LCQ; Dra. Leticia G. Navarro M., Dr. Adolfo López T., Dr. Jorge C. Conde A., Dr. Mario Valera Z., Dr. Oscar A. Ramírez M., Dr. Omar Viñas B., Dr. Aurelio Ramírez H., Dra. María de J. S. Gutiérrez P., Dr. Francisco N. Mendoza A, entre otros; Les agradezco por su comprensión, consejos y enseñanzas.

A mis padres; Alicia Azamar Miguel y Agapito Vicente Antonio; y a mis hermanos (Martha, Ysaías, Altagracia, Esteban, Bernabé, Florencia, Agapito, en especial a Jovita y Timoteo) por todo el apoyo incondicional que me brindaron.

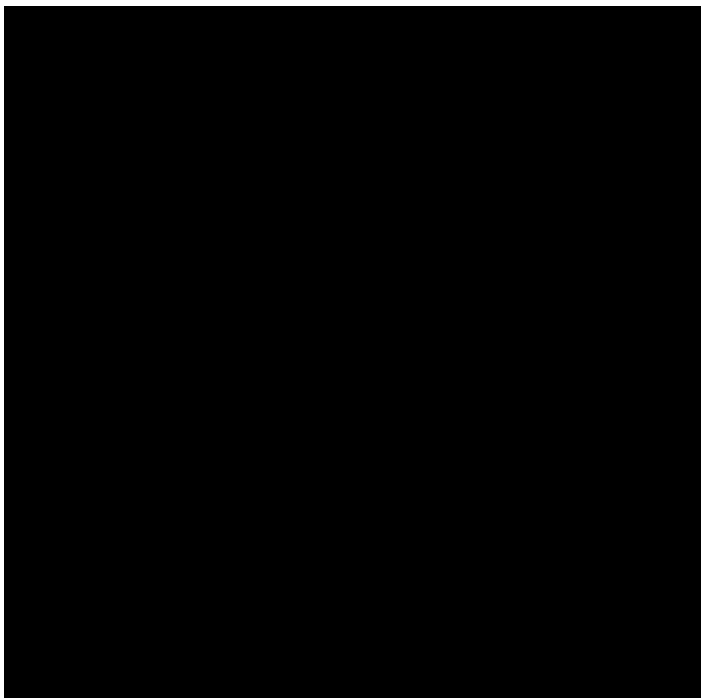
A los doctores que fungieron como parte del comité revisor; por sus aportaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

A mis compañeros/amigos; Cecilia, Diego, Shardey y Luis.

Al Consejo Nacional del Fomento Educativo (CONAFE); gracias a este organismo obtuve una nueva oportunidad para poder continuar con mi formación académica.

Al Programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica PAPIIT: IA208316 RA208316.

DEDICATORIA



*A mis padres
y
hermanos*

RESUMEN

Los polímeros de coordinación o los esqueletos metal-orgánicos (MOFs), son excelentes candidatos para el desarrollo de nuevos materiales porosos debido a su naturaleza, composición y versatilidad estructural, lo que abre una nueva posibilidad de controlar las características del material en base a las propiedades químicas de los grupos funcionales, así como la geometría y dimensiones de los poros, canales y el enrejado molecular. Estos materiales presentan múltiples aplicaciones en campos tan diversos en los que se destaca el almacenamiento y separación de gases, captura de CO₂, liberación controlada de medicamentos y catálisis, entre otros. Los esqueletos metal-orgánicos (MOFs) son uno de los materiales más prometedores que se han desarrollado y estudiado en las últimas décadas.

En el presente trabajo se planteó el objetivo de sintetizar y caracterizar el ligante; ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico y el MOF MIL-127 basado en el catión trivalente Fe(III). El MOF MIL-127(Fe) o también llamado MOF-soc-(Fe), es un material microporoso y está formado por el trímero μ -oxo-hierro, el ligante H₄abtc. Este ligando posee una gran versatilidad estructural basado en sus ocho átomos de oxígeno donadores de pares de electrones, que le permiten coordinarse al metal en múltiples modos de enlace.

Se realizó la síntesis del ligante H₄abtc, empleando ácido 5-nitroisoftálico en medio básico para obtener el azobenceno funcionalizado, con un rendimiento del 55%. Se efectuó su caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear, Espectrometría de Masas y Espectroscopia Infrarroja.

En la síntesis por el método solvotermal se obtuvieron los MOFs en diferentes condiciones de reacción, siendo los materiales sintetizados en isopropanol; HVA01 (ligante:sal, 1:2), HVA02 (ligante:sal, 1:4), HVA06 (ligante:sal, 3:8, $c=0.0734$), HVA09 (ligante:sal, 3:8, $c=0.0509$) y los obtenidos en DMF; HVA10 (ligante:sal, 1:5), HVA12 (ligante:sal, 1:1), HVA13 (ligante:sal, 1:2), los que presentaron similitud con el MOF MIL-127(Fe), mientras que las reacciones efectuadas a evaporación lenta no procedieron, por lo que la mejor ruta de síntesis para MOF MIL-127(Fe), fue el método solvotermal en isopropanol.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe).....	33
Tabla 2. Síntesis a temperatura ambiente.....	35
Tabla 3. Iones observados mediante ESI-MS (-) del compuesto H ₄ abtc.....	40
Tabla 4. Concentraciones para la síntesis del MIL-127 (Fe).....	42
Tabla 5. Síntesis solvotermal utilizando isopropanol como disolvente.....	45
Tabla 6. Síntesis solvotermal utilizando DMF/H ₂ O como disolvente.....	48
Tabla 7. Síntesis a temperatura ambiente.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del MOF MIL-53. Tomado y modificado de Horcajada <i>et al.</i> , 2008..	4
Figura 2. a) Trímero octaédrico de Fe (III), b) H ₄ abtc, c) MIL-127(Fe) (celda unitaria se encuentra en el cuadro negro). Hierro (III), los trímeros metálicos, hierro, carbono, oxígeno y nitrógeno están representados en poliedros morados, esferas amarillas, grises, rojas y azules y blancas, respectivamente. Tomado de Chevreau <i>et al.</i> , 2016.....	7
Figura 3. Estructura cristalina del MOF–soc-In. a) [In ₃ (μ ₃ -O)(H ₂ O) ₃ (O ₂ C-) ₆] y el ligante orgánico H ₄ abtc desprotonado, b) Los nodos inorgánicos y orgánicos, c) representación de la jaula, d) jaula poliédricas y e) MOF mostrado los dos tipos de canales que se cruzan. Tomado de Cairns <i>et al.</i> , 2016.....	9
Figura 4. Número de trabajos por año (desde 1985) que utilizan el concepto "esqueletos metal-orgánico", "MOF" o el término "polímero de coordinación". Tomado de Janiak <i>et al.</i> , 2010.....	11
Figura 5. Polímero de coordinación 1D.Tomado de Fidalgo <i>et al.</i> , 2013.....	12
Figura 6. Estructura 2D del compuesto [Zn(H ₂ PO ₄) ₂ (1,2,4-triazole) ₂] _n . Tomado de Itakura <i>et al.</i> , 2016.....	12
Figura 7. Estructura cristalina del compuesto MOF-5.Tomado de Huong <i>et al.</i> , 2016..	13
Figura 8. Versatilidad en la composición química de los materiales MOF. Tomado de Orcajo <i>et al.</i> , 2012.....	14
Figura 9. Coordinación del Fe (III): a) ligando polidentado, b) coordinación octaédrica.	16

Figura 10. a) Estructura del trímero de Indio centrados en el puente (μ -oxo), $[\text{In}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, que puede verse como un clúster que conecta a 6 sitios, además tiene una geometría de un prisma triangular, b) Ligante orgánico (H_4abtc), que puede verse como un nodo que conecta a 4 sitio de la prisma triangular, c) enrejado metal-orgánico, d) representaciones poliédricas de la jaula y e) trímero de hierro.....	17
Figura 11. Estructura de un MOF; a) No interpenetrado b) Interpenetrado. Tomado de Orcajo <i>et al.</i> , 2010.....	18
Figura 12. Imágenes por microscopia ópticas de los cristales. a) Técnicas hidrotermales y b) método de evaporación. Tomado de Kovrugin <i>et al.</i> , 2017.....	21
Figura 13. Diagrama esquemático de la autoclave utilizada en la síntesis solvotermal/hidrotermal.....	23
Figura 14. Topologías de Fe-MOF: a) MIL-68, b) MIL-88A, c) MIL-100, d) MIL-101, e) MIL-127 y f) la configuración trímeros de Fe. Tomado de Wezendonk <i>et al.</i> , 2017.....	24
Figura 15. Ilustración conceptual de la estructuración de MOFs en las escalas microscópicas/mesoscópicas. Tomado de Furukawa <i>et al.</i> , 2014.	25
Figura 16. Representación de una estructura anfifílica. Tomado de Kuppler <i>et al.</i> , 2009.	26
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H de H_4abtc	37
Figura 18. Espectro de infrarrojo del ligante ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H_4abtc).....	38
Figura 19. Espectro de masas del H_4abtc (ventana espectral: 50-1000 Da).....	39
Figura 20. Comparación de los difractogramas de la materia prima versus ligante.	41
Figura 21. Materiales sintetizados (HVA01 a HVA06).	42
Figura 22. Comparación de los patrones de difracción MIL-127(Fe).	43
Figura 23. Espectros de infrarrojo de los productos HVA01 a HVA06.	44
Figura 24. Comparación de los productos obtenidos de síntesis. a) Difractogramas, b) Espectros de infrarrojo.	45
Figura 25. Materiales sintetizados (HVA07 a HVA09).	46
Figura 26. Difractogramas de rayos X de polvos.....	46
Figura 27. Espectros de Infrarrojo de los productos de reacción (HVA07 a HVA09).	47
Figura 28. Materiales sintetizados (HVA10 a HVA13).	48
Figura 29. Difractogramas de los materiales sintetizado: HVA10 a HVA13.....	49

Figura 30. Comparación del patrón de difracción del experimento HVA11.....	50
Figura 31. Espectros de Infrarrojo de los materiales sintetizados en medio de DMF/H ₂ O.	51
Figura 32. Materiales sintetizados: a) HVA14 b) HVA15.	52
Figura 33. Difractogramas de los materiales sintetizados: HVA14, HVA15.	52
Figura 34. Difractogramas: a) HVA14 y b) FeCl ₃	53
Figura 35. Comparación del espectro de IR del material HVA15.	54

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis solvotermal. 1.1) MOF MIL-127(In) y 1.2) Datos del cristal.	5
Esquema 2. Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe). 2.1) MOF MIL-127(Fe)/(DMF/HF), 2.2.) MOF MIL-127(Fe)/(DMF) y 2.3) MOF MIL-127(Fe)/iPrOH.....	6
Esquema 3. Síntesis solvotermal. 3.1) MOF [Gd(OH)(H ₂ O)(H ₄ abtc) _{0.5}]·H ₂ O y 3.2) Datos del cristal.....	8
Esquema 4. Síntesis solvotermal. 4.1 y 4.2) MOF–soc-In, 4.3) Datos del MOF-soc-In ...	9
Esquema 5. Una jerarquía tentativa de los polímeros de la coordinación y de los esqueletos metal-orgánicos. Los códigos de topología de tres letras según O'Keeffe. Tomado de Batten <i>et al.</i> , 2012.....	19
Esquema 6. Proceso en la obtención del MOF MIL-127(Fe).....	29
Esquema 7. Síntesis de ligante. 1) Ácido 5-nitroisoftálico, 2) D-glucosa, 3) H ₄ abtc, 4) D-ácido glucónico	30
Esquema 8. Diagrama del proceso de la síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H ₄ abtc).....	31
Esquema 9. Diagrama del proceso de metodología de la síntesis solvotermal MIL-127(Fe).	34
Esquema 10. Diagrama del proceso de metodología de la síntesis solvotermal MIL-127(Fe).	35
Esquema 11. Síntesis de ligante H ₄ abtc: a) Reacción de síntesis, b) Producto.	36
Esquema 12. Estructuras de las formas <i>E</i> y <i>Z</i> del azobenceno con las posibles rutas de isomerización de <i>E</i> → <i>Z</i> y <i>Z</i> → <i>E</i>	37

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

H ₄ abtc	Ácido 3,3',5,5'-azobecentetracarboxílico
H ₂ BDC	Ácido tereftálico
ac	Acuoso
Å	Angström
BET	Brunauer – Emmett – Teller
c	Concentración
J	Constante de acoplamiento (RMN)
DRX	Difracción de rayos X
2D	Dos dimensiones
MS	Espectrometría de masas (por sus siglas en inglés)
MOF	Esqueleto metal-orgánico (por sus siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
ESI(-)	Ionización por electrospray modo negativo (por sus siglas en inglés)
iPrOH	Isopropanol
MIL	Materiales del Instituto de Lavoisier (por sus siglas en inglés)
mL	Mililitros
mmol	Milimol
M	Molar
DMA	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
CP	Polímero de coordinación
PCP	Polímeros de Coordinación Poroso
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
CUS	Sitios insaturados de coordinación
soc	Square octahedral cubic
S	Superficie específica
3D	Tres dimensiones
1D	Una dimensión
SBU	Unidades de construcción secundaria (por sus siglas en inglés)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés)
V	Volumen

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	IV
DEDICATORIA.....	V
RESUMEN	VI
LISTA DE TABLAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE ESQUEMAS	IX
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	X
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	3
3. MARCO TEÓRICO	10
3.1. Química de coordinación.....	10
3.1.1. Compuestos de coordinación	10
3.1.2. Polímero y polímero de coordinación (CP)	11
3.2. Red sólida de coordinación	12
3.3. Esqueletos Metal-Orgánicos (MOFs).....	13
3.3.1. Elevada versatilidad estructural.....	13
3.3.2. Naturaleza del ligante orgánico	14
3.3.3. Elevadas superficies específicas y volúmenes de poro	15
3.3.4. Tamaños de poro	15
3.3.5. Centros metálicos expuestos.....	15
3.3.6. Interpenetración de la estructura	17
3.3.7. Flexibilidad de la estructura	18
3.4. Polímero de coordinación versus MOF.....	18
3.5. Una jerarquía de la química de coordinación.....	19
3.6. Aplicaciones de los MOFs	19
3.7. Métodos de síntesis.....	20

3.7.1.	Síntesis solvotermal	20
3.7.2.	Síntesis por evaporación lenta	23
3.8.	Materiales porosos	24
3.8.1.	Clasificación	24
3.8.2.	Jerarquía de los MOFs a partir de su arquitectura.....	25
3.9.	Moléculas anfifílicas	26
4.	JUSTIFICACIÓN	27
5.	HIPÓTESIS	27
6.	OBJETIVOS	27
6.1.	Objetivo General	27
6.2.	Objetivos Específicos.....	27
7.	METODOLOGÍA.....	28
7.1.	Reactivos y Equipos.....	29
7.2.	Síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H ₄ abtc).....	30
7.3.	Métodos de síntesis del MOF MIL-127(Fe).....	32
7.3.1.	Síntesis mediante el método solvotermal	32
7.3.2.	Síntesis mediante el método evaporación lenta.....	34
8.	RESULTADOS	36
8.1.	Síntesis del ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H ₄ abtc).....	36
8.1.1.	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear	36
8.1.2.	Caracterización por Infrarrojo	38
8.1.3.	Caracterización por Espectrometría de Masas	39
8.1.4.	Caracterización por Difracción de rayos X de polvos.....	40
8.2.	Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe)	41
8.2.1.	Caracterización por Difracción de Rayos X de polvos	43
8.2.2.	Caracterización por Infrarrojo	43
8.3.	Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe) en medio <i>i</i> PrOH.....	45

8.3.1.	Caracterización por Difracción de rayos X de polvos.....	46
8.3.2.	Caracterización por Infrarrojo	47
8.4.	Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe) en medio DMF/H ₂ O.....	47
8.4.1.	Caracterización por Difracción de rayos X de polvos.....	49
8.4.2.	Caracterización por Infrarrojo	50
8.5.	Síntesis a evaporación lenta del MOF MIL-127(Fe).....	51
8.5.1.	Caracterización por Difracción de rayos X de polvos.....	52
8.5.2.	Caracterización por Infrarrojo	53
9.	CONCLUSIONES.....	55
10.	REFERENCIAS.....	56

1. INTRODUCCIÓN

La ciencia de materiales es un área en continuo crecimiento y se dedica al estudio de la síntesis, estructura y propiedades de los compuestos en estado sólido. Un tipo de materiales con propiedades interesantes son los MOF (*Metal-Organic Framework*), los cuales son compuestos de coordinación construidos a partir de nodos que contienen metal (también conocidos como unidades de construcción secundarias, o SBUs) y ligantes orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones, las cuales presentan poros permanentes o potenciales.¹ El interés de su estudio se debe a las aplicaciones como almacenador de gases con efecto invernadero,² separación de gases,³ catálisis⁴ y liberación controlada de medicamentos.⁵

Uno de los aspectos por los que los MOFs están siendo objeto de un gran interés es su gran versatilidad en la preparación de estructuras abiertas; es decir, con cavidades o poros estratégicamente diseñados para que el material se comporte como una estructura anfitriona de moléculas huésped (concepto conocido como *host-guest chemistry*). En los MOFs este concepto incluye la posibilidad de absorber y almacenar las moléculas huésped, liberarlas de forma controlada e incluso, intercambiarlas por otras. Así, el diseño de los MOFs se puede entender desde la perspectiva de construir huecos, dando forma al espacio vacío.^{6,7}

A pesar del auge en el que se encuentra la obtención de nuevos materiales sintéticos de los MOFs, el reto es conocer de manera inequívoca su estructura para poder estimar su volumen poroso y la morfología de sus poros. Esto sólo puede llevarse a cabo mediante una difracción de rayos X (DRX) utilizando un patrón a partir de una simulación iterativa de auto ensamblaje de sus bloques de construcción, la cual puede dar un sin fin de estructuras posibles.^{6,7}

Este trabajo comprende la obtención del esqueleto metal-orgánico MIL-127(Fe) o Fe-soc-MOF por el método de síntesis solvotermal. Para la obtención de los materiales, se planteó la variación de la concentración, sustitución de disolvente, temperatura y tiempo de reacción. La verificación de la obtención de los materiales se efectuó analizando las muestras con el uso de DRX y la espectroscopia de infrarrojo, comparando los resultados con los datos del MOF MIL-127(Fe) descrito por la metodología de Hubert Chevreau.⁸ El MOF MIL-127(Fe) está conformado por un sistema tridimensional con el

ligante ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico y el trímero de hierro $\text{Fe}_3(\mu\text{-oxo})$ cuya estructura describe canales microporosos accesibles y cajas en las que el ligante ocupa el espacio principal.

2. ANTECEDENTES

En la mayor parte de la historia, la humanidad ha sido completamente inconsciente de la variedad impresionante de estructuras microscópicas complejas que existen en el mundo natural. Con el desarrollo de la microscopía electrónica, los investigadores han ganado la capacidad de resolver estructuras naturales a escalas de menor tamaño. Los minerales, tales como zeolitas de aluminosilicatos, poseen una estructura cristalina con poros que están en la escala del angström (Å).¹

La primera publicación que introdujo el término polímero de coordinación (CP) data de 1916, aunque ya en 1897 Hofmann y Küspert habían acuñado el concepto de *framework* que se relaciona con el esqueleto estructural que es una idea aplicada a lo que se conoce como “familia de compuestos de Hofmann”.⁹ Sin embargo, estos incipientes conceptos no pudieron ser totalmente verificados hasta la elucidación de las estructuras cristalinas correspondientes. Así, los avances en cristalografía de rayos X fueron decisivos para el desarrollo de todos los materiales cristalinos.¹

Si bien se han realizado enormes progresos en el ámbito de los esqueletos metal-orgánicos (MOF), también se han desarrollado rápidamente nuevos materiales importantes debido a su estructura y alta porosidad, así como a su funcionalidad multiquímica.¹ La combinación de unidades de construcciones orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras cristalinas, en muchos casos porosas y con una elevada variabilidad en cuanto a su composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligante orgánico. Aunque no fue hasta el final de la década de los noventa cuando se impulsó este campo de investigación principalmente por los grupos de Yaghi, Férey y Kitagawa.^{1,10-13}

Se han descrito numerosos métodos de síntesis de MOFs, siendo el método solvotermal el más empleado por favorecer la cristalización de estos materiales. Este método consiste en la combinación del ligando orgánico y el precursor metálico en un disolvente coordinante a una determinada temperatura durante un cierto tiempo. En estas condiciones tiene lugar la cristalización del MOF mediante procesos de auto-ensamblaje de las unidades metálicas y orgánicas a través de enlaces de coordinación. Estas interacciones, a pesar de ser más débiles que los enlaces covalentes, son más fuertes y poseen una mayor direccionalidad que otras uniones débiles como el apilamiento π - π o los enlaces de hidrógeno.^{1,10,11}

Hay un gran número de MOFs muy interesantes que están formados por unidades de construcción secundarias (SBUs por sus siglas en inglés), por ejemplo la familia MIL-n, los cuales son compuestos que se conocen con el acrónimo MIL-n, en honor al centro donde fueron desarrollados (Materiales del Instituto de Lavoisier) y son una serie de materiales porosos, que utilizan como ligando el ácido carboxílico y como metal los cationes trivalentes como V (III), Cr (III) y Fe (III), extendiéndose con el uso de los elementos del bloque p como Al (III), Ga (III) e In (III) y fueron desarrollados por el grupo de investigación de G. Férey.¹⁴

El primer compuesto 3D sintetizado de esta familia fue el MIL-53 en el año 2002,¹⁵ el cual consiste en un carboxilato de cromo (III) con fórmula general $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC})] \cdot (\text{H}_2\text{BDC})_{0.75}$ donde H_2BDC es el ácido tereftálico. El MIL-53 (Figura 1)¹⁶ es un compuesto estable que mantiene la porosidad una vez que se eliminan las moléculas de H_2BDC situadas en los canales. El compuesto desolvatado absorbe de manera inmediata el agua de la atmósfera. Otros materiales importantes de esta serie son los compuestos MIL-100 y MIL-101, que presentan estructuras cúbicas muy similares a las zeolitas y elevadas áreas superficiales. Estos dos materiales poseen enormes volúmenes de celda ($702,000 \text{ \AA}^3$ y $387,000 \text{ \AA}^3$ para el MIL-101 y el MIL-100, respectivamente), así como el mayor tamaño de poro publicado hasta la fecha.¹⁷ Además, la formación de un MOF-Fe poroso fue un paso importante, debido a que estos MOFs son raros y el Fe es un elemento relevante para las posibles propiedades magnéticas o catalíticas, entre otras aplicaciones.¹⁴

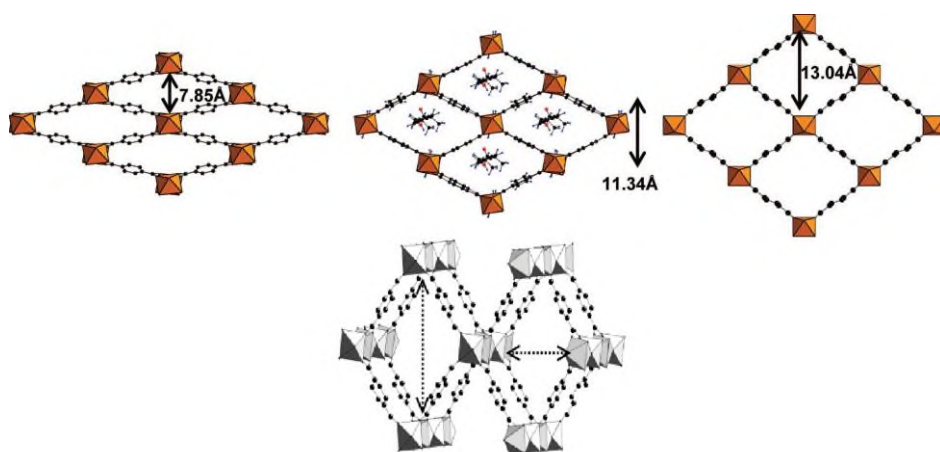
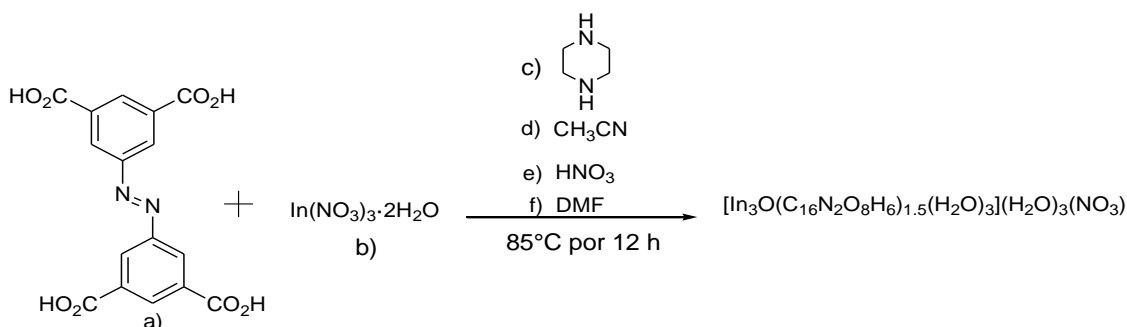


Figura 1. Estructura del MOF MIL-53. Tomado y modificado de Horcajada *et al.*, 2008.

El material MOF MIL-127(Fe) o también denominado como MOF-soc-Fe, es un material microporoso, y está formado por el trímero μ -oxo-hierro, ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H₄abtc).⁸

La primera vez que se reportó este material fue con el catión trivalente de indio (Esquema 1).¹⁸ Desde entonces, ha demostrado propiedades útiles en el almacenamiento de gases,² catálisis⁴ y liberación controlada de fármacos,⁵ así como una estabilidad en presencia de agua que es una propiedad destacable en el ámbito de los MOFs. En la estructura cristalina del MIL-127(In), cada átomo de indio es trivalente, lo que produce una estructura general catiónica (carga 1+ por la fórmula unitaria que se equilibra con iones nitrato (NO₃⁻). Los iones NO₃⁻ desordenados ocupan estadísticamente dos posiciones con igual probabilidad. Por lo tanto, un total de cuatro iones NO₃⁻ residen en cada cápsula nanométrica y no son capaces de escapar debido al impedimento estérico (las dimensiones de la ventana son de 7.651 Å x 5.946 Å sin incluir los radios de Van der Waals).^{18,19}

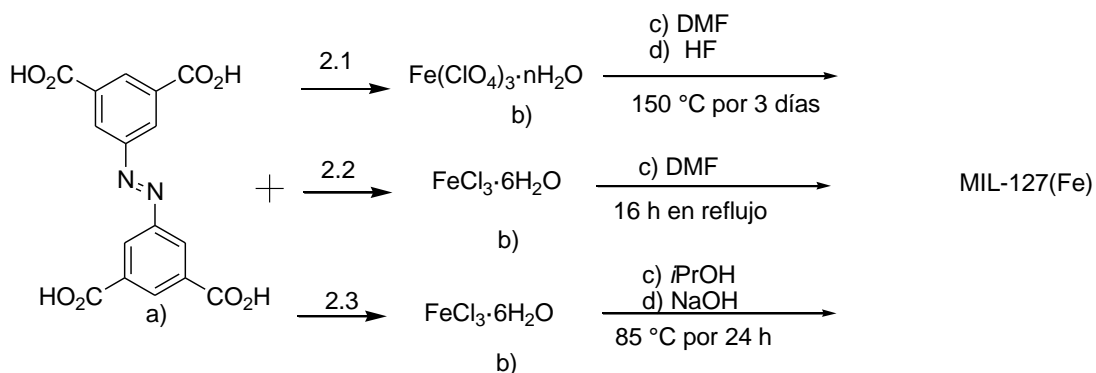


1.1) MOF MIL-127(In). a) 0.044 mmol H₄abtc, b) 0.065 mmol In(NO₃)₃·2H₂O, c) 0.1 mL Piperazina, d) 0.5 mL CH₃CN, e) 0.28 mL HNO₃, f) 0.5 mL DMF. 1.2) Datos del cristal C₂₄H₂₁In₃N₄O₂₂: Sistema cristalino; cúbico, grupo espacial; P-43n, parámetro de celda; a=22.4567 Å y V=11325 Å³.

Esquema 1. Síntesis solvotermal. 1.1) MOF MIL-127(In) y 1.2) Datos del cristal.

En el desarrollo de la síntesis del MOF MIL-127(Fe) (Esquema 2),⁸ se investigó la estabilidad química y las condiciones de síntesis del material (Esquema 2.1), en la que se propuso una nueva ruta sintética donde el precursor del catión Fe³⁺ es el FeCl₃·6H₂O, este material sintetizado se denominó MIL-127(DMF) (Esquema 2.2). Para el desarrollo de una ruta sintética ecológica, compatible con aplicaciones biomédicas, entre otras, el MOF MIL-127 se preparó con éxito usando isopropanol como solvente. Además, se

estableció un control cuidadoso del tamaño de partícula MIL-127(Fe), lo que condujo a un material policristalino denotado como MIL-127(Fe)/*i*PrOH (Esquema 2.3).⁸



2.1) MOF MIL-127(Fe)/(DMF/HF). a) 0.33 mmol H₄abtc, b) 0.33 mmol Fe(ClO₄)₃·nH₂O, c) 15 mL DMF, d) 100 μL HF 5 M. 2.2) MOF MIL-127(Fe)/(DMF). a) 62 mmol H₄abtc, b) 127 mmol FeCl₃·6H₂O, c) 500 mL DMF. 2.3) MOF MIL-127(Fe)/*i*PrOH. a) 50.8 mmol H₄abtc, b) 101.9 mmol FeCl₃·6H₂O, c) 180 mL *i*PrOH, d) 10 mL NaOH (12.6 M).

Esquema 2. Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe). 2.1) MOF MIL-127(Fe)/(DMF/HF), 2.2.) MOF MIL-127(Fe)/(DMF) y 2.3) MOF MIL-127(Fe)/*i*PrOH.

El MIL-127(Fe) tiene la fórmula molecular Fe₃OX(C₁₆N₂O₈H₆)_{1.5}(H₂O)₃·nH₂O (X=OH) y se encuentra formado por trímeros octaédricos de Fe(III), que comparten un puente μ₃-oxo central y están unidos a seis ligantes H₄abtc (Figura 2)⁸ produciendo un esqueleto tridimensional que muestra una topología *soc* (*square octahedral cubic*) con una microporosidad notable (S_{BET} ~1400 m²/g; V_p ~0.7 cm³/g). Esta estructura, se dice que conduce a dos tipos de poros: un sistema de canales accesibles de ~6 Å y jaulas de ~10 Å, las cuales poseen aperturas de alrededor de 4 Å.⁸

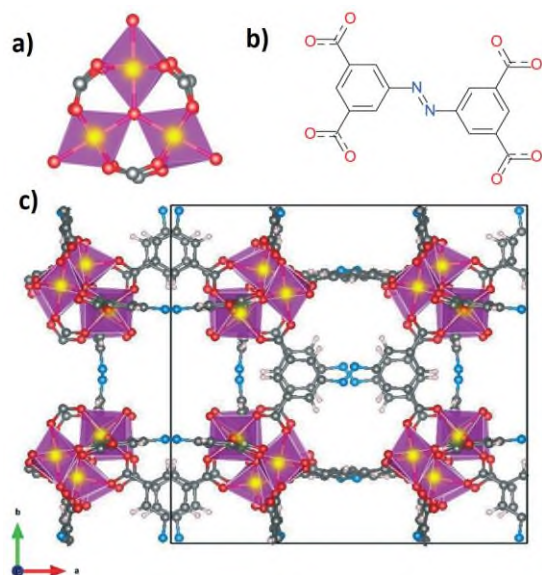


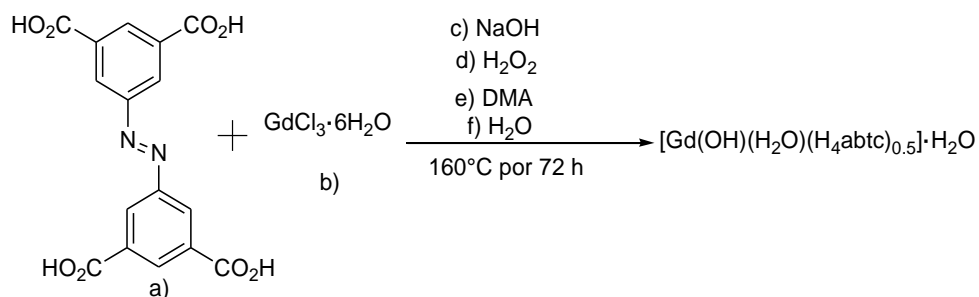
Figura 2. a) Trímero octaédrico de Fe (III), b) H₄abtc, c) MIL-127(Fe) (celda unitaria se encuentra en el cuadro negro). Hierro (III), los trímeros metálicos, hierro, carbono, oxígeno y nitrógeno están representados en poliedros morados, esferas amarillas, grises, rojas y azules y blancas, respectivamente. Tomado de Chevreau *et al.*, 2016.

Se ha propuesto que este MOF posee dos tipos de comportamiento en sus poros: el primer tipo es hidrofílico, porque las moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos se encuentran dentro de las jaulas. El segundo tipo es hidrofóbico, porque las moléculas de agua (huéspedes) ocupan el volumen libre restante en estos canales y forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua coordinada. Mientras que los canales, de aproximadamente un diámetro de 1 nm, están libres de huéspedes tras la síntesis de MIL-127(Fe), lo que podría deberse a un comportamiento hidrofóbico.^{18,19}

Las principales ventajas que tiene específicamente el MIL-127(Fe), en comparación del análogo con In (III), es el bajo costo y la naturaleza amigable con el medio ambiente del Fe (III). Además, presenta una cantidad significativa de sitios insaturados de coordinación (CUS) de hierro como ácido de Lewis, es decir, hasta dos por trímero, lo que puede llevar a la formación de un aducto de coordinación con las moléculas del disolvente en los CUS del hierro localizados en el borde de las ventanas lo que es útil en la catálisis heterogénea.^{8,18}

Además de la síntesis del MOF MIL-127(Fe), se ha realizado la síntesis solvotermal del MOF que contiene el catión trivalente de gadolinio cuya fórmula es [Gd(OH)(H₂O)

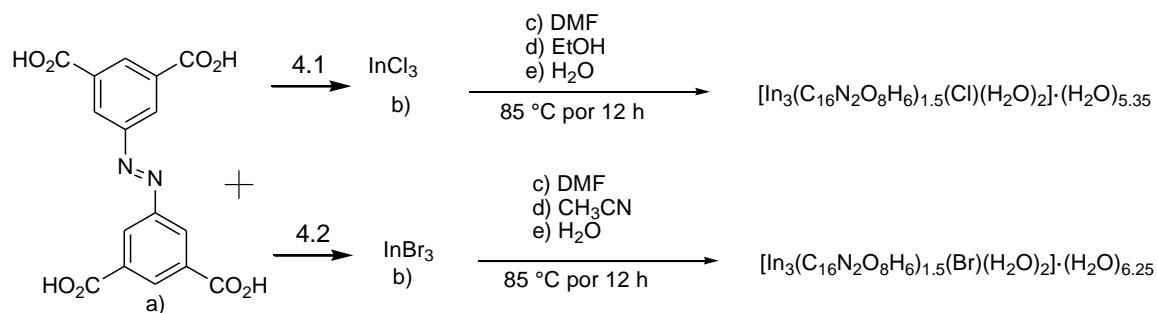
$(\text{H}_4\text{abtc})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Esquema 3).²⁰ Este es el primer complejo basado en lantánidos que incluye el ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico.²⁰



3.1) MOF $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_4\text{abtc})_{0.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. a) 0.1 mmol H_4abtc , b) 0.2 mmol $\text{GdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c) 10 μL NaOH (4 M), d) 500 μL H_2O_2 , e) 2 mL DMA, f) 4 mL H_2O . 3.2) Datos del cristal $\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_7\text{Gd}$: Sistema cristalino; triclinico, parámetro de celda; $a = 4.5054 \text{ \AA}$, $b = 10.3354 \text{ \AA}$, $c = 10.8017 \text{ \AA}$, $\alpha = 77.933$, $\beta = 79.230$, $\gamma = 83.148(5)$ y $V = 481.52 \text{ \AA}^3$.

Esquema 3. Síntesis solvotermal. 3.1) MOF $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_4\text{abtc})_{0.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 3.2) Datos del cristal.

En un estudio de materiales isoestructurales del MOF-soc-In (Esquema 4),²¹ obtenidos por síntesis solvotermal se confirmó que estas estructuras poseen prometedoras características con capacidad de almacenamiento de hidrógeno (H_2) (Figura 3). Por lo tanto, los MOF con topología soc pueden verse como una plataforma prototípica ideal para examinar el impacto de las interacciones H_2 -MOF a través de estudios sistemáticos de adsorción de gases.²¹



4.1) Síntesis del MOF–soc-In. a) 0.068 mmol H₄abtc, b) 0.14 mmol InCl₃, c) 1 mL DMF, d) 1 mL EtOH, e) 0.5 mL H₂O. 4.2) Síntesis del MOF–soc-In. a) 0.067 mmol H₄abtc, b) 0.14 mmol InBr₃, c) 1 mL DMF, d) 1 mL CH₃CN, e) 0.5 mL H₂O. 4.3) Datos del cristal MOF–soc-In. Sistema cristalino; cúbico, P-43n (218), parámetro de celda; a = 22.4530 Å, y V = 481.52 Å³.

Esquema 4. Síntesis solvotermal. 4.1 y 4.2) MOF–soc-In, 4.3) Datos del MOF–soc-In

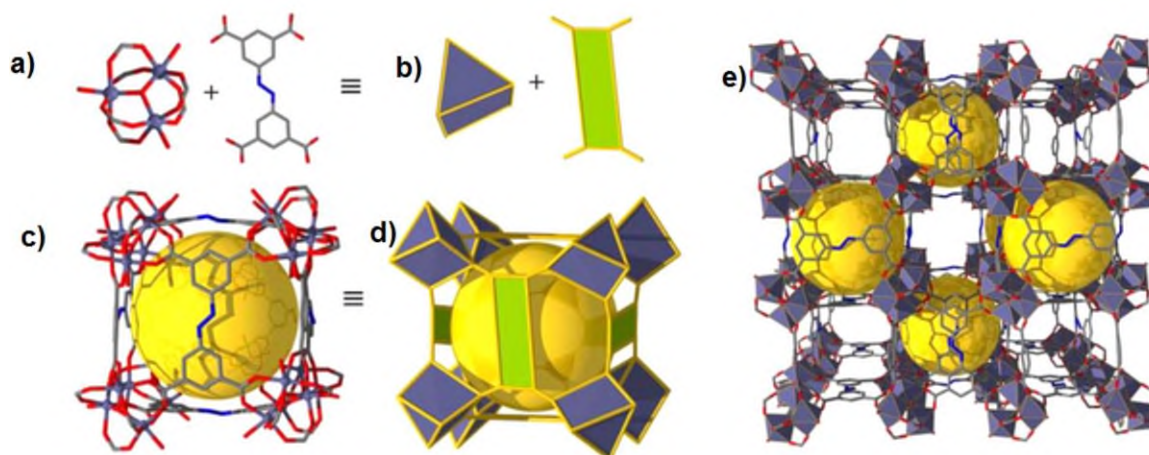


Figura 3. Estructura cristalina del MOF–soc-In. a) $[\text{In}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{C-})_6]$ y el ligante orgánico H₄abtc desprotonado, b) Los nodos inorgánicos y orgánicos, c) representación de la jaula, d) jaula poliédrica y e) MOF mostrado los dos tipos de canales que se cruzan. Tomado de Cairns *et al.*, 2016.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Química de coordinación

En 1913, Alfred Werner, de la Universidad de Zurich, recibió el Premio Nobel de Química, "en reconocimiento a su trabajo sobre la vinculación de los átomos en moléculas mediante el cual ha arrojado nuevos temas sobre los anteriores investigadores y ha abierto nuevos campos de investigación especialmente en química inorgánica",²² con sus descubrimientos condujo al surgimiento de un nuevo campo que se denominó química de coordinación. Los compuestos de coordinación también se conocen como complejos de coordinación o simplemente complejos. La característica esencial de los compuestos de coordinación es que los enlaces de coordinación se forman entre donadores de pares de electrones, conocidos como ligandos, y aceptores de pares de electrones, los átomos o iones metálicos. El número de pares de electrones donados al metal se conoce como su número de coordinación.²²

3.1.1. Compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación con estructuras infinitas han sido intensamente estudiados, en particular, los compuestos con estructuras básicas construidas a partir de iones metálicos y/o ligandos empleados como bloques conectores, los llamados polímeros de coordinación. La frase, "polímeros de la coordinación" apareció en los años 60 y fue revisada en 1964.¹¹ Los polímeros de coordinación fueron predecesores de los MOF.¹⁴ A partir de 1990 el interés en el área de Esqueleto Metal-orgánico/Polímeros de Coordinación Poroso (MOF/PCP) (Figura 4) se ha intensificado lo cual ha acelerado las investigaciones en este campo de la química.¹⁴

¿Qué constituye un compuesto de coordinación? La IUPAC a partir de 2005 da la siguiente definición: Un "Compuesto de coordinación" es cualquier compuesto que contiene una entidad de coordinación. Una entidad de coordinación es un ion o molécula neutra que está compuesta por un átomo central, usualmente el de un metal, el cual está unido a un conjunto circundante de átomos o grupos de átomos, cada uno de los cuales es llamado un ligando.¹

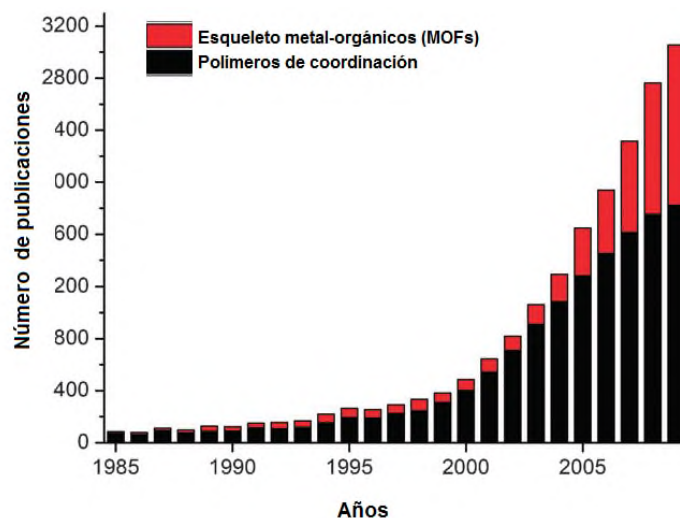


Figura 4. Número de trabajos por año (desde 1985) que utilizan el concepto "esqueletos metal-orgánico", "MOF" o el término "polímero de coordinación". Tomado de Janiak *et al.*, 2010.

Debido a este avance, se requirió reunir a una serie de expertos para que dieran las recomendaciones de nomenclatura que clasificaran todos estos polímeros, redes y MOFs reportados de acuerdo con ciertos criterios. Esta clasificación se describe a continuación enfocada a polímeros, redes y redes de coordinación porosas.¹

3.1.2. Polímero y polímero de coordinación (CP)

El término "polímero" se empleó por primera vez en 1883 por Berzelius para describir cualquier compuesto formado consistentemente en múltiples unidades de un bloque de construcción básico. "Polímero de coordinación" se utilizó por primera vez por Shibata en 1916 para describir dímeros y trímeros de diversos nitratos de amonio de cobalto (II) y se tuvo un uso continuo en la literatura científica desde los años cincuenta, por lo que la primera publicación revisada y publicada fue en 1964. También se tomaron a los "polímeros organometálicos" por lo que se realizó una revisión en 1981.¹

En términos de nomenclatura estricta, se aprobó por la IUPAC la terminología polímero de coordinación, pero sólo incluyendo polímeros en 1D (de cadena recta, Figura 5),²³ y no en 2D o 3D.¹

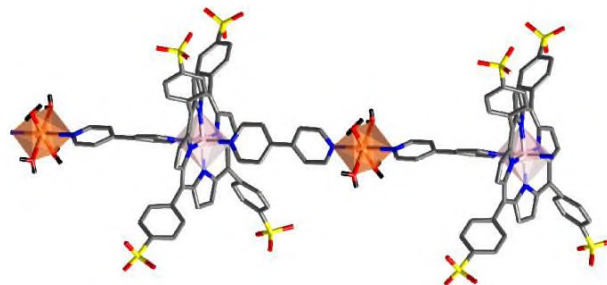


Figura 5. Polímero de coordinación 1D. Tomado de Fidalgo *et al.*, 2013.

3.2. Red sólida de coordinación

"Redes de coordinación", el MOF-5 se describe como un ejemplo de una red de coordinación, también conocida como esqueleto metal-orgánico. Muchos de ellos son porosos. Para evitar la confusión con el término "coordinación" se propuso un término genérico que describa a los polímeros de coordinación (2D y 3D), en "red sólida de coordinación" de acuerdo a O'Keeffe *et al.*¹ El término red sólida de coordinación puede entonces verse como en un compromiso: la nomenclatura IUPAC puede ser adherida incluso si se evita el polímero de coordinación. Por lo tanto, los esqueletos metal-orgánicos serán una subclase de red sólida de coordinación, que a su vez es una subclase de polímero de coordinación. Una clasificación alternativa que evita la introducción de nuevos términos es adoptar una definición inclusiva muy amplia de un esqueleto metal-orgánico como: "cualquier sistema que forma una red en 2D o 3D con ligando que contiene carbono de un puente mononuclear, polinucleares o entidades de coordinación 1D". En este caso, se define como un compuesto de coordinación extendido a través de la repetición de sus unidades estructurales en 2D o 3D. Un ejemplo de esto sería el material laminar $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(1,2,4\text{-triazole})_2]_n$. (Figura 6).^{1, 24}

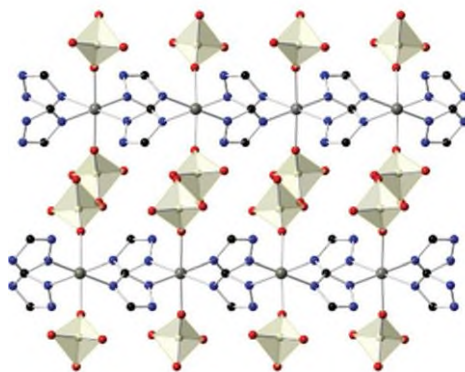


Figura 6. Estructura 2D del compuesto $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(1,2,4\text{-triazole})_2]_n$. Tomado de Itakura *et al.*, 2016.

3.3. Esqueletos Metal-Orgánicos (MOFs)

Los esqueletos metal-orgánicos (MOFs), también conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCPs), emergen como una clase de materiales microporosos cristalinos muy prometedores promovidos por el uso de un conjunto de principios bien establecidos de química de coordinación. Una gran cantidad de esfuerzos en investigación durante las últimas dos décadas se han dirigido principalmente a la preparación de nuevas estructuras MOF y a la exploración de sus diversas aplicaciones. Sin embargo, los MOFs presentan algunos puntos débiles tales como una pobre estabilidad química que impide el uso de su potencial total.²⁵

Los esqueletos metal-orgánicos (MOFs) son una clase emergente de materiales porosos construidos a partir de nodos que contienen metal (también conocidos como unidades de construcción secundarias, o SBUs) y ligantes orgánicos.²⁶ Un ejemplo clásico es el MOF-5 (Figura 7).²⁷

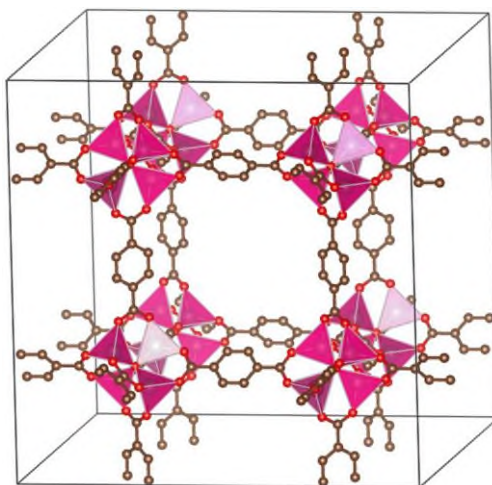


Figura 7. Estructura cristalina del compuesto MOF-5. Tomado de Huong *et al.*, 2016.

3.3.1. Elevada versatilidad estructural

La propiedad más importante de esta clase de materiales es la gran variedad de metales y ligantes orgánicos que pueden ser utilizados en la formación de estas estructuras, aunado a la diversidad de posibles modos de coordinación que se pueden obtener (Figura 8).^{28, 29}

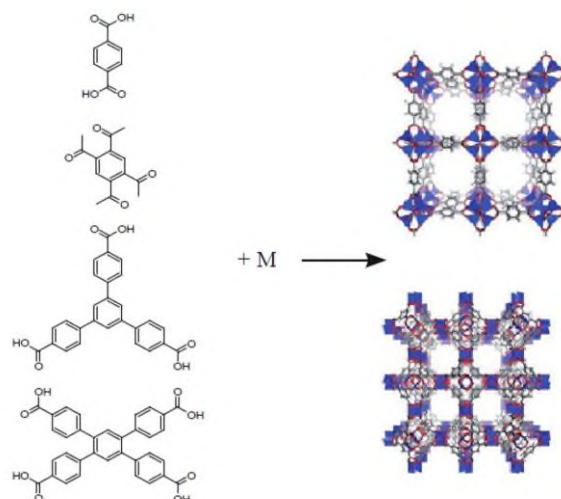


Figura 8. Versatilidad en la composición química de los materiales MOF. Tomado de Orcajo *et al.*, 2012.

3.3.2. Naturaleza del ligante orgánico

Se nombra ligante a cualquier ion o molécula unida y enlazada directamente a un ion metálico. Los tipos más frecuentes de ligantes son iones negativos monoatómicos, poliatómicos y/o moléculas neutras polares. Hay dos aspectos principales que se deben destacar los cuales son:

- Aspecto estructural, entendemos cuales y cuántos son los átomos donadores del ligante y como se unen al ion metálico.
- Aspecto electrónico, los ligantes son generalmente moléculas o iones con átomos de los elementos no metálicos de la tabla periódica que actúan como donadores de electrones.

Los grupos ligantes que se utilizan con mayor frecuencia para construir los MOFs son los ácidos carboxílicos y compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno que actúan como átomos donadores.³⁰

3.3.3. Elevadas superficies específicas y volúmenes de poro

La mayoría de los MOFs presentan estructuras abiertas que pueden llegar a alcanzar superficies específicas, estimadas según el método BET, de hasta 6240 m²/g o volúmenes de poro de 3-60 cm³/g. Se denomina superficie específica a la relación entre el área superficial total y la masa del sólido.

En general, existe una relación proporcional entre la superficie específica de un material poroso y su capacidad de almacenamiento de metano en condiciones de saturación. La saturación es la concentración máxima permitida en condiciones estándar de presión y temperatura. La metodología más común para evaluar la capacidad de almacenamiento de un gas en un material es a partir de la medición de la adsorción volumétrica y gravimétrica. La capacidad volumétrica describe típicamente mediciones de variación de la presión con referencia a un volumen fijo conocido. La gravimetría mide directamente la masa de gas adsorbido por las estructuras metal-orgánicas.³¹

3.3.4. Tamaños de poro

Regularmente la estrategia de diseño de los MOFs contempla el control del tamaño de poro. Estos se toman en cuenta de acuerdo con la aplicación final que se dé a estos materiales. La presencia de poros grandes ayuda a aumentar la capacidad de adsorción con respecto a moléculas voluminosas. Sin embargo, poros pequeños aumentan la interacción molecular por efecto del confinamiento.²⁹

3.3.5. Centros metálicos expuestos

Algunos MOFs debido a su naturaleza química y a como son sintetizados, llegan a tener moléculas (solvente) coordinadas a los cúmulos metálicos que se pueden extraer sin que se destruya la estructura. La salida de estas moléculas lleva a un cambio en el número de coordinación de los metales y los deja expuestos para una posterior interacción con otras moléculas huésped que pueden ser adsorbatos o reactivos. A estos cationes metálicos se les llama “centros metálicos insaturados de coordinación” o, “centros metálicos expuestos”, y también pueden encontrarse como grupos metálicos coordinados al ligante orgánico, pero sin pertenecer a los centros inorgánicos de la

estructura. En cualquiera de los casos, estos centros suelen presentar energías de interacción elevadas con las moléculas huésped, en comparación con las de los centros no expuestos de similar composición.³²

Un centro metálico usado es el Fe (III), que forma complejos a partir de sales precursoras como el FeCl₃ anhidro, el cual forma cristales higroscópicos de color verde oscuro o negro.³³ Estos compuestos presentan usualmente la coordinación octaédrica (Figura 9).³³ Ejemplos de complejos simples son:

- Octaédrico de alto espín: [Fe(CN)₆]³⁺, [FeF₆]³⁻, [Fe(ox)₃]³⁻, [Fe(acac)₃].
- Octaédrico de bajo espín: [Fe(CN)₆]³⁻, [Fe(bby)₃]³⁺, [Fe(phen)₃]³⁺, [Fe(en)₃]³⁺
- Coordinación 7: [Fe(EDTA)(H₂O)].

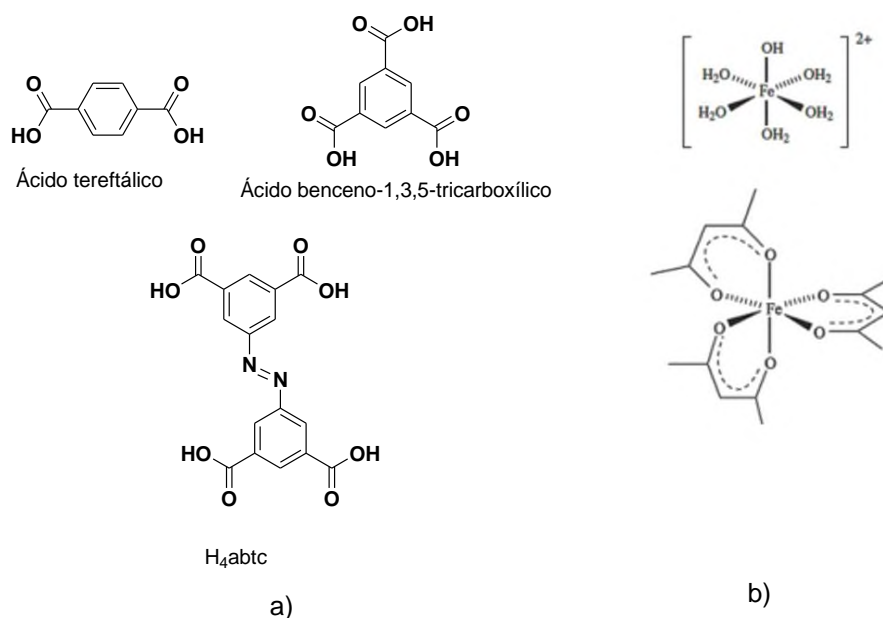


Figura 9. Coordinación del Fe (III): a) ligando polidentado, b) coordinación octaédrica.

Otra estructura de coordinación descrita para este catión son los complejos de trímero de hierro centrados en el puente (μ -oxo), con la unidad [Fe₃(μ -O)(C₁₆H₁₀N₂O₈)·nH₂O] (Figura 10),³⁴ donde el H₂O es un ligando monodentado neutro, y C₁₆H₁₀N₂O₈ es un ligante polidentado (H₄abtc).

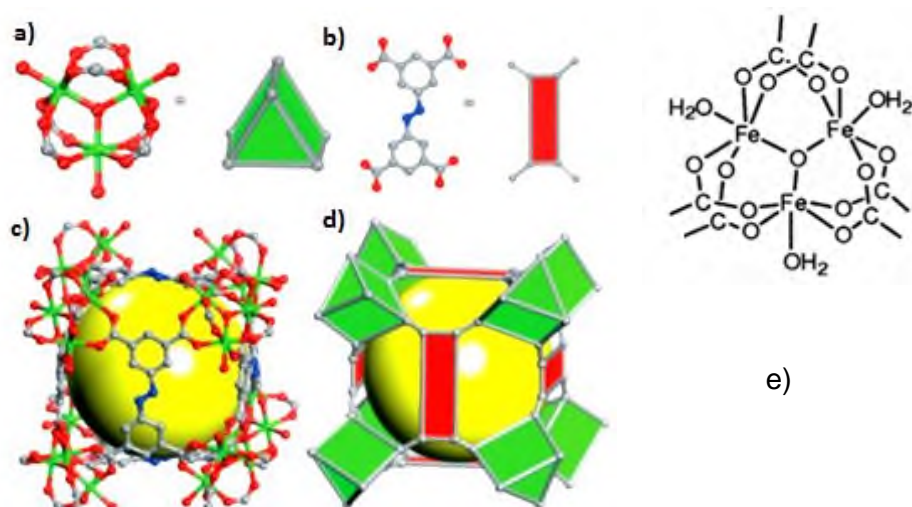


Figura 10. a) Estructura del trímero de Indio centrados en el puente (μ -oxo), $[\text{In}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, que puede verse como un clúster que conecta a 6 sitios, además tiene una geometría de un prisma triangular, b) Ligante orgánico (H_4abtc), que puede verse como un nodo que conecta a 4 sitios del prisma triangular, c) enrejado metal-orgánico, d) representaciones poliédricas de la jaula y e) trímero de hierro. Tomado de Dai *et al.*, 2007.

Para distinguir entre los ligantes que satisfacen el índice de coordinación del Fe (III), se debe conocer que se requieren al menos seis átomos donadores, o ligandos con 6 o más átomos donadores (Figura 10), que en principio satisfacen el índice de coordinación del Fe (III). Es de esperar, que el ligante (H_4abtc) cumple con el número de átomos donadores de pares de electrones, por lo tanto, cumple con el índice de coordinación del Fe (III).

3.3.6. Interpenetración de la estructura

La interpenetración de la estructura consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente entrecruzadas debido a un intercrecimiento de las redes, sin que exista enlace químico alguno entre ellas y sin que exista un cambio aparente en la estructura del material (Figura 11).²⁹ Esta propiedad es exclusiva de algunos MOFs de muy baja densidad de red, por tratarse de materiales más huecos que porosos. Por poro entendemos un volumen hueco delimitado por paredes del material, mientras que un hueco carece de paredes. En el caso de los MOFs los efectos de los poros son: aumento de la estabilidad térmica y mecánica del material (esta es la mayor limitante en

el uso de muchos MOFs) y el otro es el de subdividir los “poros” del material no interpenetrado en “poros” más pequeños que incrementan la energía de interacción con los adsorbatos y/o que discriminan a ciertas moléculas por tamaño.³⁵

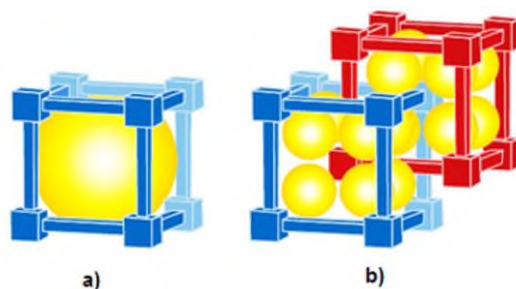


Figura 11. Estructura de un MOF; a) No interpenetrado b) Interpenetrado. Tomado de Orcajo *et al.*, 2010.

3.3.7. Flexibilidad de la estructura

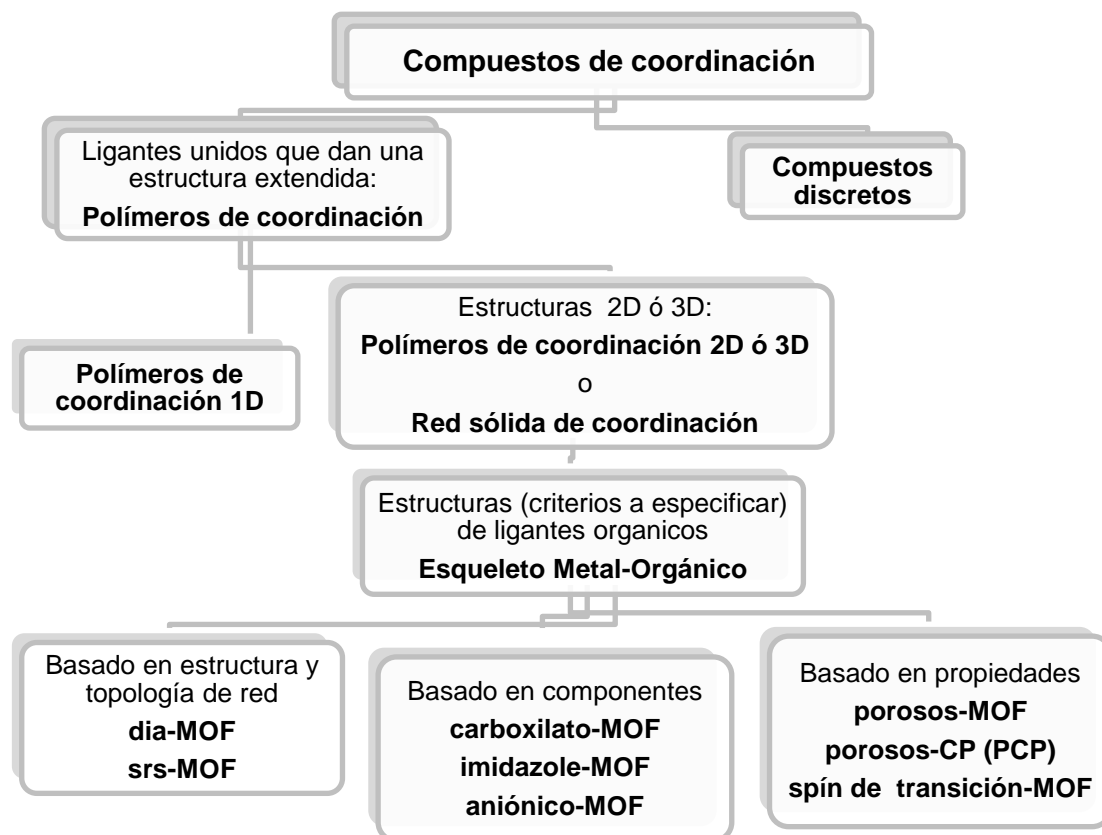
Algunos MOFs presentan la propiedad de tener una estructura flexible. El así denominado fenómeno “breathing” confiere a este tipo de materiales la capacidad de hincharse y deshincharse de forma que la red puede sufrir considerables cambios estructurales reversibles por la presencia/ausencia de una molécula huésped. Contrastando las propiedades antes mencionadas, estas hacen de los MOFs materiales particularmente atractivos para el almacenamiento de gases, aunque es importante subrayar su baja estabilidad térmica e hidrotérmica. Sin embargo, el conocimiento de los factores que contribuyen a su estabilidad ha logrado que sea solo cuestión de elegir los MOFs más estables ya conocidos o de diseñarlos atendiendo no sólo a criterios de adsorción sino también a la estabilidad mínima requerida para su correspondiente aplicación.¹⁰

3.4. Polímero de coordinación versus MOF

"MOF" es ahora un término ampliamente empleado. Además, tiene la ventaja de estar cerca de una autodefinition. Así, mientras que el "polímero de coordinación" y el "polímero de coordinación poroso" pueden ser fáciles de entender para los químicos, para los investigadores en disciplinas estrechamente relacionadas, como los físicos, los biólogos e incluso los bioquímicos, la química de coordinación es en su mayoría un tema desconocido. También se emplea otros términos genéricos tales como "materiales híbridos inorgánicos-orgánicos".¹

3.5. Una jerarquía de la química de coordinación

El profesor O'Keeffe propuso una jerarquía provisional basada en discusiones (Esquema 5).¹ Sin embargo, éstas no deben considerarse como proposiciones finales de este proyecto de la IUPAC. Por ejemplo, hay una pregunta de si un CP necesita haber sido caracterizado cristalográficamente, o si incluso puede ser amorfo. Otro punto es el término PCPs, polímeros de coordinación porosos, en principio, estos podrían estar basados en ligandos inorgánicos y por lo tanto no ser una subcategoría de los MOF.¹



Esquema 5. Una jerarquía tentativa de los polímeros de la coordinación y de los esqueletos metal-orgánicos. Los códigos de topología de tres letras según O'Keeffe. Tomado de Batten *et al.*, 2012.

3.6. Aplicaciones de los MOFs

Absorción y almacenamiento de gases. Los MOFs cumplen con la capacidad de adsorción/captura de gases como por ejemplo el CO₂ que es una de las mayores preocupaciones ambientales en la actualidad.³ Las ventajas de que tengan una

naturaleza porosa con estructuras que presentan grandes superficies y cavidades conduce a arquitecturas versátiles y aplicaciones prometedoras como el intercambio iónico, la adsorción con especial énfasis en hidrógeno y otros procesos de separación y almacenamiento de gas, liberación controlada de fármacos, tecnología de sensores, catálisis heterogénea, huéspedes para coloides o nanopartículas metálicas, para reacciones de polimerización (derivados de acetileno, estírenos y radicales), luminiscencia, óptica no lineal, magnetismo y, transformación de calor incluyendo aplicaciones de refrigeración a través de la separación y adsorción reversible del agua.³⁶

3.7. Métodos de síntesis

Existen varios métodos para la síntesis de MOFs en los que se destacan los siguientes: método solvotermal, difusión lenta, sonoquímica, síntesis electroquímica, molienda, microondas⁸ y método de ultrasonido.³⁷

3.7.1. Síntesis solvotermal

La síntesis hidrotermal engloba una serie de técnicas en las cuales las reacciones químicas se llevan a cabo a presiones y temperaturas mayores que las condiciones ambientales, 25 °C y 1 atm. Por debajo de 100 °C, se denomina síntesis solvotermal clásica, mientras que en términos generales, por encima de 100 °C se le considera síntesis hidrotermal. Esta técnica consiste en calentar un líquido, en un recipiente cerrado, por encima de su punto de ebullición (Figura 12),³⁸ lo cual genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). Los parámetros físico-químicos que afectan a este tipo de síntesis son entre otros el orden de adición de los reactivos, el tiempo y temperatura de agitación de la misma, la concentración de los reactivos, la estequiometría, la cantidad y el tipo de disolvente utilizado y el pH, además de las condiciones ambientales del laboratorio.³⁹

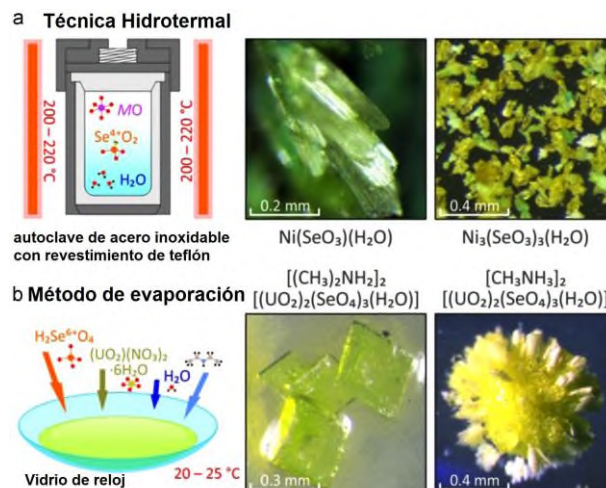


Figura 12. Imágenes por microscopía óptica de los cristales. a) Técnicas hidrotermales y b) método de evaporación. Tomado de Kovrugin *et al.*, 2017.

Una de las técnicas no convencionales que permite la obtención de MOFs es por el método de síntesis solvotermal asistida por microondas, la cual permite sintetizar cristales de estructura metal-orgánica de alta calidad a menores tiempos comparado con la técnica de calentamiento por convección. Las propiedades de los cristales producidos por el proceso asistido por microondas son de la misma calidad que las producidas por el proceso solvotermal estándar, pero la síntesis es mucho más rápida. Aunque el método de microondas generalmente no puede producir cristales con un tamaño lo suficientemente grande como para un solo análisis de rayos X.⁴⁰ Las ventajas sobre otros métodos de síntesis incluyen: menor consumo de energía, estequiometría controlada, interacciones aceleradas entre especies, mayor poder de disolución y transporte de reactivos, mejor control de la morfología y un rendimiento de reacción cercano al 100% en condiciones óptimas.

3.7.1.1. Autoclaves y recipientes de reacción para la síntesis hidrotermal

Las autoclaves sirven para proteger los recintos de reacción de las condiciones extremas de presión y temperatura implicadas en los procesos hidrotermales. Con cierta frecuencia las autoclaves también asumen el papel de recintos de reacción.

Una autoclave ideal para síntesis hidrotermal tiene las siguientes características:

- Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.

- Fácil de montar y desmontar.
- Tener suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas con ilimitada capacidad para alcanzar las temperaturas y presiones requeridas.

Las autoclaves son los recipientes más comúnmente utilizados para la síntesis solvotermal. Las condiciones de operaciones son por debajo de 700 °C y 3 kbar. Dependiendo de las condiciones de trabajo, autoclaves pueden ser muy distintas (tipo de aleación, diseño, espesor de la pared, encamisado interno o no), pueden a su vez ser introducidas por completo o parcialmente en el horno, pueden estar conectados a un sistema externo de control de presión, etc. Si el recipiente es independiente la presión será determinada por el grado de llenado y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso (presión “autógena”). Si el recipiente es una autoclave con control externo de la presión se puede llegar a presiones más elevadas llenando completamente la autoclave y comprimiéndolo previamente antes de comenzar el calentamiento. En este caso la aleación más utilizada es el inconel y las paredes de la autoclave son muy gruesas; el cierre suele ser “cono sobre cono” en un ángulo muy preciso. Un problema adicional es la resistencia química de las aleaciones en las condiciones de síntesis. Para evitar su corrosión se suele realizar la síntesis solvotermal en un tubo de metal noble (normalmente oro) que se introduce previamente con los reactivos, de modo que el líquido circundante actúa sólo como transmisor de la presión; otra alternativa es colocar un forro interno de metal noble para todo el espacio interno de la autoclave (“encamisado”). Si la síntesis es en condiciones subcríticas, a temperaturas moderadas (<200 °C), pueden utilizarse en lugar de autoclaves, ampollas de vidrio convenientemente soldadas, o mejor aún, autoclaves encamisados en teflón (Figura 13).⁴¹

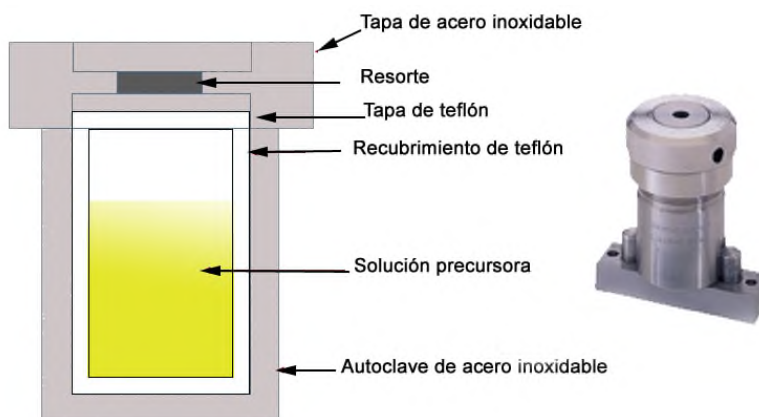


Figura 13. Diagrama esquemático de la autoclave utilizada en la síntesis solvotermal/hidrotermal.

3.7.2. Síntesis por evaporación lenta

La síntesis por evaporación lenta quizás sea la técnica menos utilizada en la obtención de MOFs pese a su sencillez metodológica y al ahorro energético que conlleva el método. Los compuestos obtenidos se pueden cristalizar en apenas varios minutos, aunque lo más habitual son síntesis que requieren desde días hasta semanas o incluso meses. El procedimiento consiste en disolver los reactivos en uno o varios disolventes bajo agitación constante y, en muchas ocasiones a temperatura superiores a la ambiente, para mejorar la solubilidad. La disolución resultante se filtra y vierte en un vaso cristizador cubriéndolo parcialmente para reducir la tasa de evaporación del disolvente, intentando controlar la sobresaturación en el sistema, con objeto de conseguir el estado de nucleación y posterior crecimiento cristalino. Los parámetros que afectan a este tipo de síntesis son los mismos que para la síntesis hidrotermal.⁴²

Dada la naturaleza de los MOFs, una propiedad esencial a evaluar es la porosidad que tienen. La próxima sección trata de la definición, clasificación y caracterización de los materiales porosos.

3.8. Materiales porosos

Estos materiales jerárquicamente porosos son una excitante nueva frontera para la investigación de materiales (Figura 14).⁴³ Para una variedad de compuestos ahora es posible realizar simultáneamente las ventajas proporcionadas por el de tamaño de poros múltiples.¹

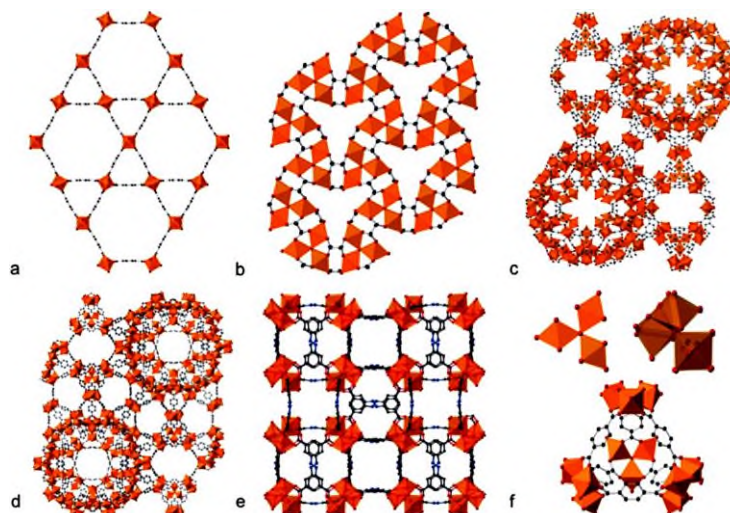


Figura 14. Topologías de Fe-MOF: a) MIL-68, b) MIL-88A, c) MIL-100, d) MIL-101, e) MIL-127 y f) la configuración trímeros de Fe. Tomado de Wezendonk *et al.*, 2017.

3.8.1. Clasificación

Para una caracterización adecuada de los materiales porosos, varias propiedades estructurales deben ser esclarecidas, como la geometría o forma de los poros, el tamaño de apertura del poro o la funcionalidad de la superficie dentro de los poros.⁴⁴ Dentro de los parámetros, tamaño y la forma del poro podría considerarse los más importantes ya que, según el tamaño de la apertura de los poros, los materiales porosos se clasifican.⁴⁵

- Microporosos (diámetro de apertura de menos de 2 nm)
- Mesoporosos (diámetro de apertura de 2- 50 nm)
- Macroporosos (diámetro de apertura mayor a 50 nm)

Cabe mencionar que existen otras clasificaciones de esta clase de materiales ya sea por su origen, composición, ruta sintética, etc.

3.8.2. Jerarquía de los MOFs a partir de su arquitectura

La jerarquía de las arquitecturas de los MOFs de acuerdo a su estructura puede categorizarse en cuatro dimensiones (Figura 15).⁴⁶

- a) Arquitecturas de dimensión cero (0D) incluyendo cápsulas huecas o microesferas.
- b) Arquitecturas unidimensionales (1D) como nanorods o nanofibras.
- c) Arquitecturas bidimensionales (2D) caracterizadas como películas delgadas, membranas o patrones.
- d) Arquitecturas tridimensionales (3D) que consisten en sistemas continuos y extendidos.

Todos estos tipos de superestructuras están diseñados para enriquecer el tremendo rendimiento material derivado de la microporosidad inherente de los MOF y pueden mejorar su rendimiento en una variedad de aplicaciones mediante la selección de superestructuras de la dimensionalidad apropiada.⁴⁶

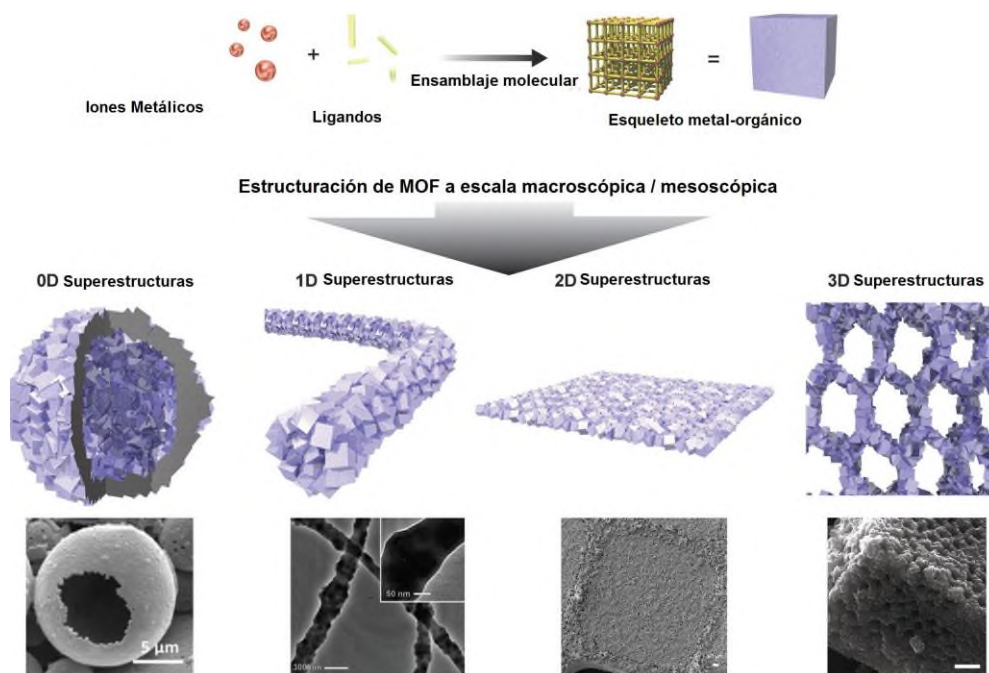


Figura 15. Ilustración conceptual de la estructuración de MOFs en las escalas microscópicas/mesoscópicas. Tomado de Furukawa *et al.*, 2014.

3.9. Moléculas anfifílicas

Una estructura anfifílica es cuando posee una doble afinidad polar-no polar (Figura 16);⁴⁷ es decir, en la presencia en una misma molécula de dos o más grupos con propiedades antagónicas respecto de un mismo disolvente. La parte polar posee afinidad por los disolventes polares, en particular por el agua, y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario, el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica. Cuando las moléculas anfifílicas son disueltas en agua, se establecen distintas interacciones débiles entre sus partes y las moléculas de agua: la cabeza polar forma puentes de hidrógeno con el agua mientras que la interacción entre la cola hidrocarbonada y las moléculas de agua es del tipo dipolo-dipolo inducido, es decir conviven en la mezcla interacciones de magnitudes muy diferentes. Como la interacción tipo puente de hidrógeno es mucho más fuerte (o favorable) que la dipolo-dipolo inducido, se dice que la cabeza polar del anfifilo es hidrofílica mientras que la cola hidrocarbonada es hidrofóbica.⁴⁸

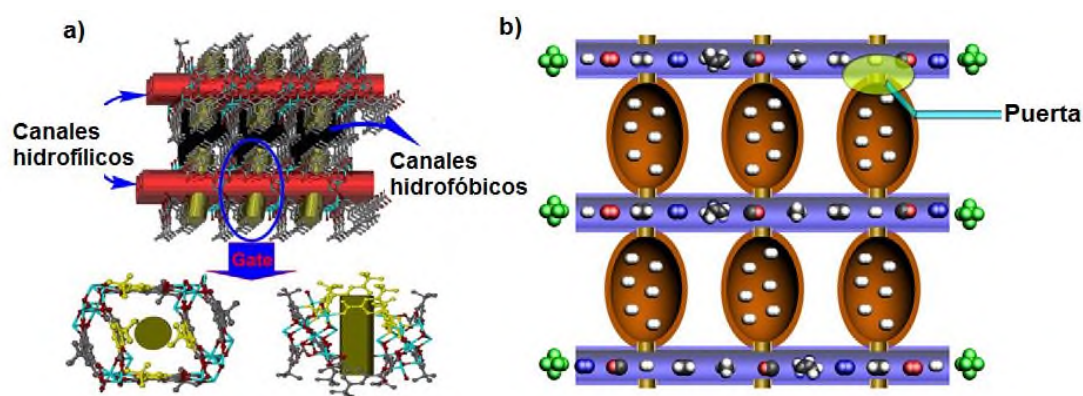


Figura 16. Representación de una estructura anfifílica. Tomado de Kuppler *et al.*, 2009.

4. JUSTIFICACIÓN

Algunos grupos de investigación han discutido que el sistema MIL-127(Fe), presenta un comportamiento anfílico de poros ya que los canales presentan naturaleza hidrofílica, mientras que las jaulas una naturaleza hidrofóbica. Con base a estos argumentos en este trabajo se planteó efectuar un estudio sistemático de síntesis y realizar la determinación de la estructura del MIL-127(Fe), para evaluar el comportamiento y la accesibilidad de dichas cajas hidrofóbicas, la cual sólo puede estimarse por DRX de monocristal.

5. HIPÓTESIS

La síntesis por el método solvotermal permitirá obtener monocristales del MOFs MIL-127 (Fe) para analizar la naturaleza de las cajas hidrofóbicas del esqueleto metal-orgánico, además de conocer sus propiedades fisicoquímicas, morfología y el grupo espacial al que pertenece mediante la difracción de rayos X monocristal.

6. OBJETIVOS

6.1. Objetivo General

Establecer las condiciones de síntesis del MOF MIL-12(Fe) y realizar un estudio estructural del esqueleto metal-orgánico obtenido mediante DRX de polvo y monocristal.

6.2. Objetivos Específicos.

- Realizar la síntesis del ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H₄abtc).
- Caracterizar el ligante Ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H₄abtc).
- Realizar un estudio sistemático para la síntesis del esqueleto Metal-Orgánico MIL-127(Fe) con una cristalinidad necesaria para realizar los estudios de monocristal.

7. METODOLOGÍA

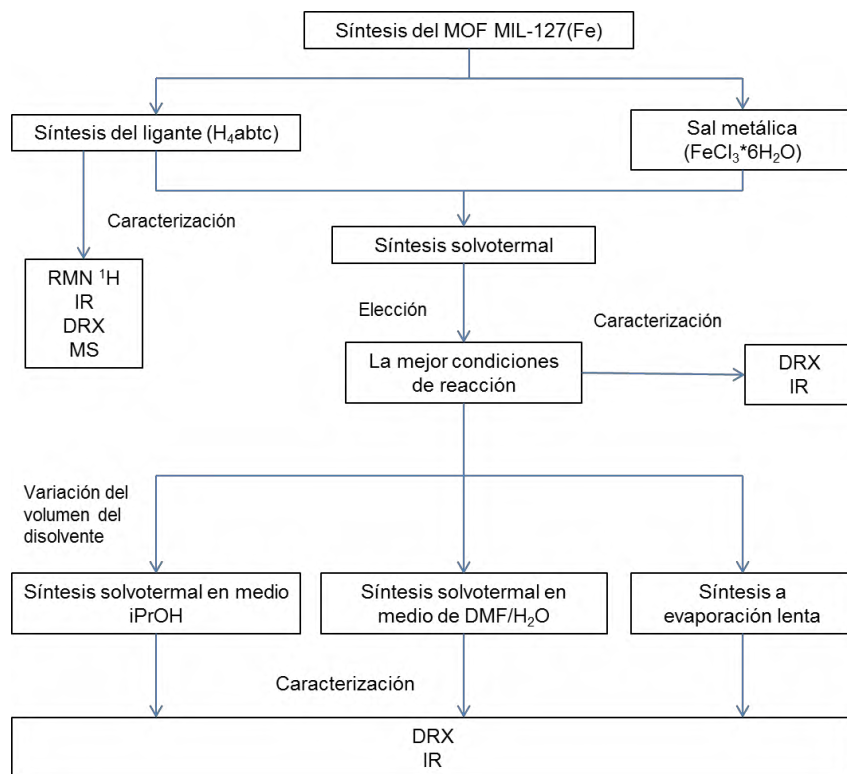
El trabajo se realizó en el laboratorio de la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec y en el laboratorio de materiales avanzados y nanotecnología de la UNAM, lo cual consistió en la síntesis del ligante H_4abtc y el MOF MIL-127(Fe) mediante síntesis solvotermal utilizando diferentes disolventes. Los diferentes productos obtenidos se caracterizaron por los métodos tradicionales en ciencia de materiales en la que se buscó la obtención de un monocristal que permitiera realizar el estudio de difracción de rayos X. Los métodos sintéticos que se han reportado para la síntesis de MOF MIL-127(Fe) han sido solvotermal y microondas.⁸

A través de estos antecedentes se tuvieron un mejor marco de referencia acerca de los tópicos de esta tesis, que comprende el estudio comparativo de dos métodos de síntesis reportados en la literatura del esqueleto metal-orgánico MIL-127(Fe) (archivo DAT proporcionado por el grupo de trabajo del Dr. Alfonso Ramón García M.) para determinar cuál de ellos presentan mejores propiedades de porosidad, así como el más viable para su escalamiento.

En el presente trabajo se describe la síntesis del ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H_4abtc), con la metodología desarrollada por Ameerunisha y Zacharias.⁴⁹ El ligante H_4abtc es rígido, su esqueleto orgánico contiene cuatro grupos carboxilos que se desprotonan parcial o completamente adoptando varios modos de unión con un catión metálico para la obtención de los esqueletos metal-orgánico (MOF).

Para la síntesis del esqueleto metal-orgánico denominado MOF MIL-127(Fe), se empleó la metodología descrita por Hubert Chevreau⁸ empleando síntesis solvotermal.

La estrategia para la obtención del MOF MIL-127(Fe) inicia con la síntesis del ligante (Esquema 6), el cual es la materia prima principal en la obtención del MOF, posteriormente se llevó a cabo la síntesis solvotermal en medio básico. En el primer bloque de síntesis solvotermal se eligieron las condiciones que dieron un material con similitud con el MOF descrito, posteriormente se realizó la síntesis solvotermal variando la concentración, además se implementó la síntesis solvotermal en DMF/ H_2O y se efectuó la síntesis a evaporación lenta.



Esquema 6. Proceso en la obtención del MOF MIL-127(Fe).

La caracterización estructural del ligante (H_4abtc) se realizó mediante espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas y difracción de rayos X en polvo (DRX). La caracterización de los materiales obtenidos de la síntesis (HVA01 a HVA15), se efectuó por difracción de rayos X y espectroscopia de Infrarrojo.

7.1. Reactivos y Equipos

Reactivos (*Nombre; Fórmula; Marca; Pureza; MM; CAS; Lote; Masa/Volumen total*):

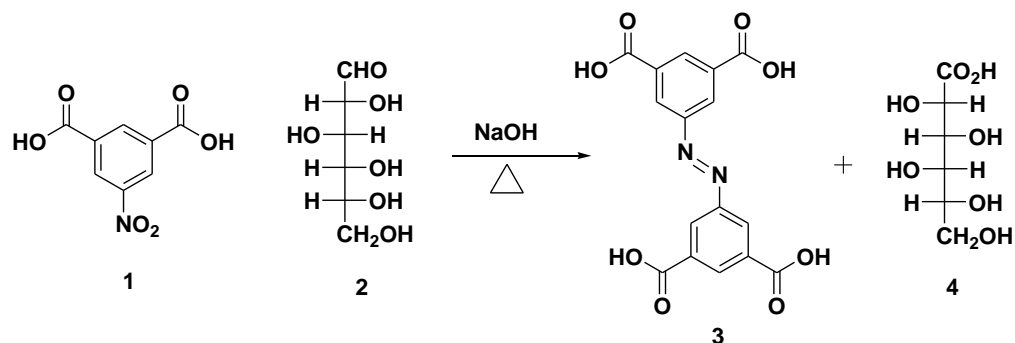
- Hidróxido de sodio; NaOH; Meyer; ACS (99%); 40 g/mol; 1310-73-2; L0613241; 1 kg.
- Ácido 5-nitroisoftálico; C_8H_5NO ; Sigma Aldrich; 98% 211.13 g/mol; 618-88-2; MKBS4414V; 100 g.
- Glucosa; $C_6H_{12}O_6$; Farmacia París; 180.06 g/mol; 50-99-7; 20150819; 1 kg.

- Ácido clorhídrico; HCl; J.T. Baker; 36.5-38%; 36.45 g/mol; 7647-01-01-0; P42C01; 2.5 L.
- Isopropanol; C₃H₈O; J.T. Baker; 99.97%; 60.10 g/mol; 67-63-0; 9084-05: 2.5 L.
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado; FeCl₃·6H₂O; Sigma Aldrich; ≥ 98%; 270.30 g/mol; 10025-77-1; MKBN3994V; 250 g.
- Agua destilada; H₂O; 18.02 g/mol.
- *N, N*-dimetilformamida anhidro; C₃H₇NO; Sigma Aldrich; 99.8 %; 73.09 g/mol; 68-12-2; 227056; 1 L

Equipos:

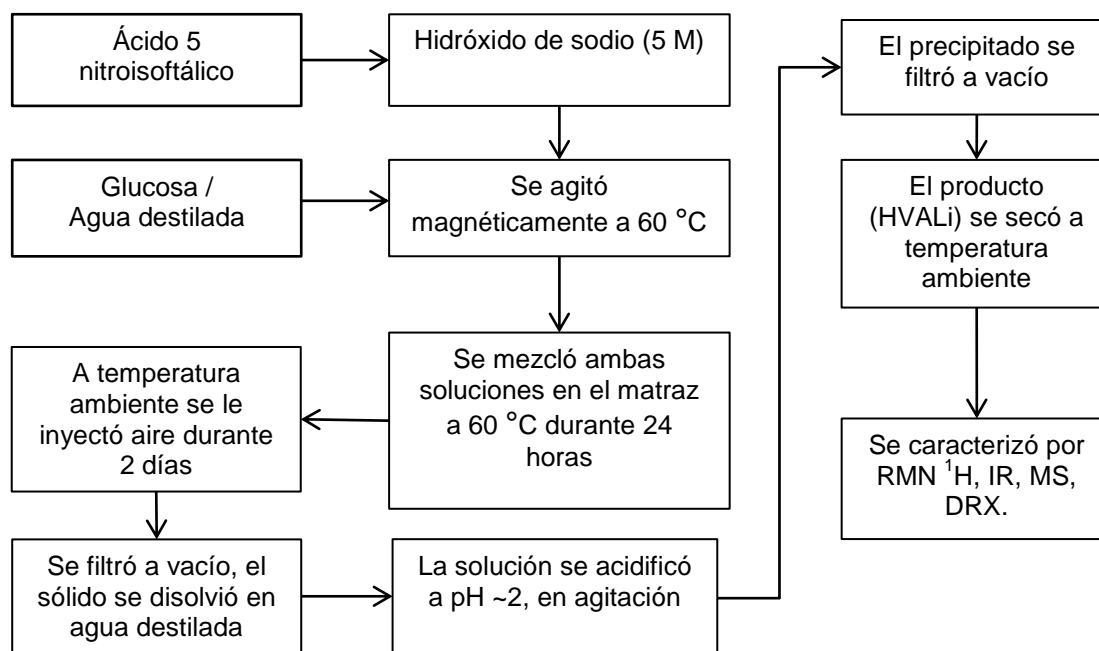
- Equipo de Resonancia Magnética Nuclear MR marca Varian, con un campo magnético de 9.4 Tesla. El archivo FID fue analizado con el programa Mnova de Mestrelab Research.
- Espectrómetro de Masas marca Agilent con la técnica ESI(-)-TOF.
- Difractómetro de rayos X D8 Advance, marca Bruker AXAS con fuente de radiación CuK α (1.5406) a 40 kV y 30 mA, bajo las siguientes condiciones de medición: 4^o-50^o en 2 θ , tamaño de paso de 0.01^o, tiempo de colecta de 2 s por paso.
- Espectrofotómetro (FTIR/ATR); Perkin Elmer Spectrum.
- Horno micro-procesados de convección forzada, marca Binder.
- Reactor de digestión ácida (Autoclave de síntesis Hidrotermal/solvotermal). revestido de teflón.

7.2. Síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobencentetrecarboxílico (H₄abtc)



Esquema 7. Síntesis de ligante. 1) Ácido 5-nitroisoftálico, 2) D-glucosa, 3) H₄abtc, 4) D-ácido glucónico

En un matraz bola de dos bocas con agitación magnética se disolvieron 6.3215 g (30 mmol) de ácido 5-nitroisoftálico en 83 mL de NaOH_(ac) 5 M, la mezcla se calentó a 60 °C. Paralelamente, en un vaso de precipitado se disolvieron 33.3012 g (200 mmol) de glucosa en 30 mL de agua destilada y se calentó a 60 °C. En el siguiente paso, la disolución de glucosa se adicionó cuidadosamente al matraz que contiene la mezcla de ácido 5-nitroisoftálico en NaOH, lo que provocó un cambio de coloración rosa a café oscuro. El sistema de reacción se cerró y se dejó por 24 horas a 60 °C. Al término de este período, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se burbujeó con aire por 2 días. Durante el avance de la reacción pudo observarse la aparición de un precipitado café claro siendo este el producto de la reacción (Esquema 7, 8). Posteriormente el sólido se filtró al vacío y se transfirió a un vaso de precipitados para redisolverse en 80 mL de agua destilada. La disolución resultante se acidificó hasta un pH de ~2 con HCl al 37% obteniendo un precipitado de color amarillo intenso; el precipitado se filtró a vacío obteniendo un sólido amarillo al cual se le realizó lavados con etanol.⁵⁰ El producto obtenido y denominado por HVALi se dejó secar a temperatura ambiente y se caracterizó en Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia de Infrarrojo, Espectrometría de Masas y Difracción de rayos X.



Esquema 8. Diagrama del proceso de la síntesis del ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H₄abtc).

7.3. Métodos de síntesis del MOF MIL-127(Fe)

En la síntesis del material MOF, se empleó la técnica de síntesis solvotermal que permite el control preciso sobre el tamaño, la distribución de la forma y la cristalinidad. Esta técnica consiste en utilizar un precursor metálico y un ligante orgánico disueltos en un líquido en un recipiente cerrado. El líquido es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es agua; sin embargo, en esta técnica se utilizan disolventes orgánicos. A continuación se describen las síntesis realizadas con la sal metálica (adquirida comercialmente en Sigma Aldrich) y los ligantes (sintetizados en el laboratorio de materiales avanzados y nanotecnología de la UNAM y el laboratorio de la UNPA).

Las reacciones se llevaron a cabo bajo distintas condiciones de reacción, esto con referencia a la estructura, para generar la interacción precisa entre el ion metálico y el ligante. La síntesis del MOF se efectuó por reacción entre la sal metálica (Fe^{3+}) y el ligante H_4abtc (Esquema 8). Los experimentos efectuados (Tabla 1), variaron en sus condiciones de reacción; a) relación Ligante: sal metálica y b) concentración.

7.3.1. Síntesis mediante el método solvotermal

En un vaso de precipitado se añadieron 0.50 mmol (0.1826 g) de ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico suspendido en 2.5 mL de isopropanol y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente, después de 5 minutos se adicionó 0.2 mL de una solución de $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ (12.6 M). Paralelamente, en un vaso de precipitado se disolvieron 1.03 mmol (0.280 g) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1.5 mL de isopropanol a temperatura ambiente. En el siguiente paso, se añadió la solución metálica a la solución del ligando, y la suspensión resultante se agitó magnéticamente por 5 minutos (Tabla 1.a). Posteriormente, la mezcla se transfirió al contenedor de teflón y se colocó en la autoclave, el sistema se cerró y se dejó a 85 °C durante 24 horas de reacción.⁸ Se recuperó un polvo policristalino por filtración, se realizaron los lavados con agua destilada y finalmente con etanol, el material obtenido se secó a temperatura ambiente, posteriormente al horno a 80 °C para eliminar trazas del disolvente, se caracterizó por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (Esquema 9). Para la síntesis

solvothermal en medio DMF/H₂O se empleó la misma metodología,⁵⁰ pero modificando la temperatura y tiempo de reacción (90 °C durante tres días) (Tabla 1.b).

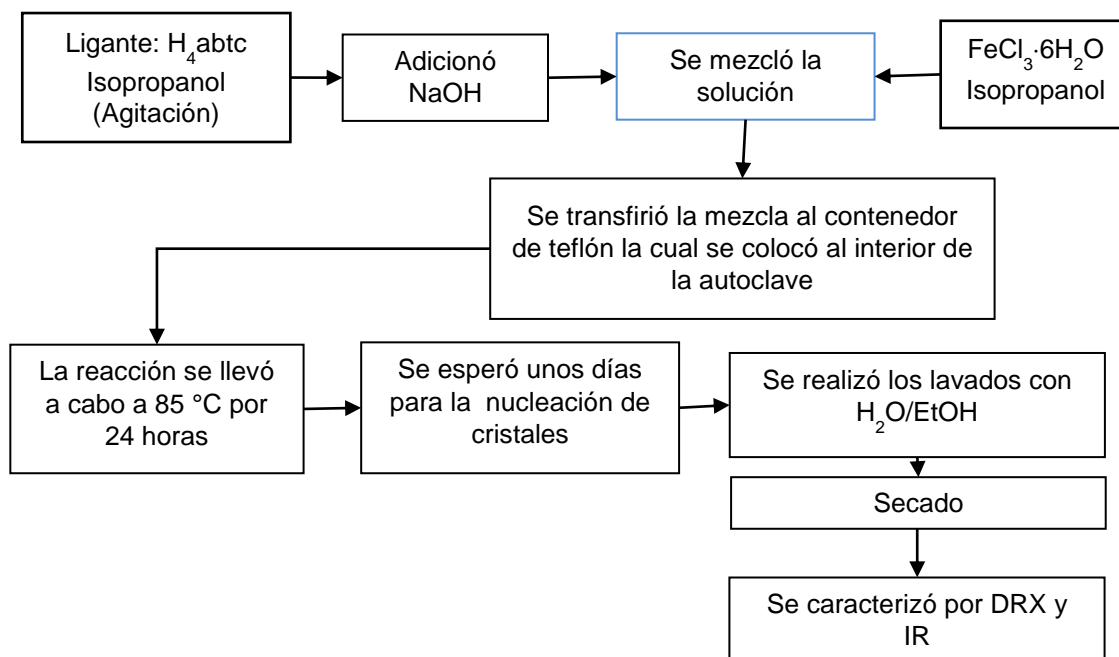
Tabla 1. Condiciones de síntesis solvothermal del MOF MIL-127(Fe)

Ligante:		Ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H ₄ abtc), 358.04 g/mol.						
Sal:		Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ ·6H ₂ O), 270.3 g/mol.						
Clave	Relación		Ligante		Sal		iPrOH	NaOH (12.6 M)
	Ligante: Sal		mg	mmol	mg	mmol	mL	mL
HVA01	1	2	182.2	0.5089	280	1.0359	4	0.2
HVA02	1	4	182.2	0.5089	560	2.0718	4	0.2
HVA03	2	1	364.4	1.0178	140	0.5179	6	0.4
HVA04	1	8	182.6	0.5100	1120	4.1435	9.2	0.2
HVA05	1	4	182.2	0.5089	559.6	2.0703	9.3	0.2
HVA06	3	8	273.3	0.7633	560	2.0718	10.4	0.3
HVA07	1	2	182.2	0.5089	280	1.0359	15	0.2
HVA08	1	4	182.2	0.5089	560	2.0718	15	0.2
HVA09	3	8	273.3	0.7633	560	2.0718	15	0.2

a) Síntesis en medio de iPrOH

Temperatura a 90 °C por 3 días							
Clave	Relación		Ligante		Sal		DMF/H₂O
	Ligante: Sal		mg	mmol	mg	mmol	mL
HVA10	1	5	35.8	0.1001	135.2	0.5002	7.5/7.5
HVA11	2	1	72.0	0.2011	27.0	0.0999	7.5/7.5
HVA12	1	1	71.6	0.2000	54.6	0.2020	7.5/7.5
HVA13	1	2	35.8	0.1000	54.6	0.2020	7.5/7.5

b) Síntesis en medio de (DMF/H₂O)



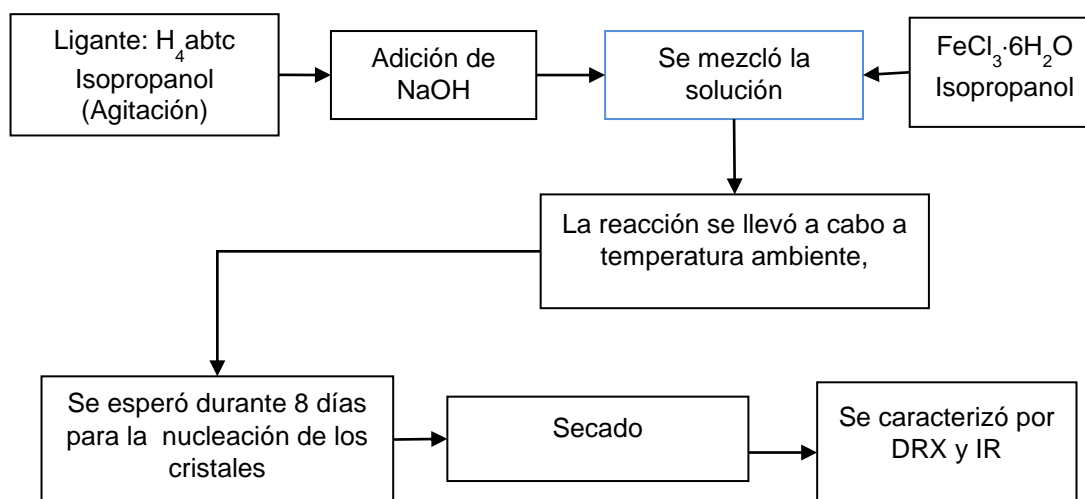
Esquema 9. Diagrama del proceso de metodología de la síntesis solvotermal MIL-127(Fe).

7.3.2. Síntesis mediante el método evaporación lenta

En un vaso de precipitado se añadió 0.51 mmol (182.2 mg) de ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico suspendido en 7 mL de isopropanol y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente, después de 5 minutos se adicionó 0.2 mL de una solución de NaOH_(ac) (12.6 M). Paralelamente, en un vaso de precipitado se disolvieron 2.07 mmol (280 mg) de FeCl₃·6H₂O en 3 mL de isopropanol a temperatura ambiente (Tabla 2). En el siguiente paso, se añadió la solución metálica a la solución del ligando, y la suspensión resultante se agitó magnéticamente durante 10 minutos. La mezcla resultante se dejó evaporar lentamente a temperatura y presión ambiental durante 8 días. El material obtenido se caracterizó por difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (Esquema 10).

Tabla 2. Síntesis a temperatura ambiente

Ligante:	Ácido 3,3',5,5' azobencentetracarboxílico (H ₄ abtc), 358.04 g/mol							
Sal:	Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ ·6H ₂ O), 270.3 g/mol							
Temperatura ambiente por 8 días								
Clave	Relación		Ligante		Sal		iPrOH	NaOH (12.6 M)
	Ligante:	Sal	mg	mmol	mg	mmol	mL	mL
HVA14	1	2	182.2	0.5089	280.0	1.0359	10	0.2
HVA15	1	1	71.6	0.2049	54.1	0.2000	10	0.2

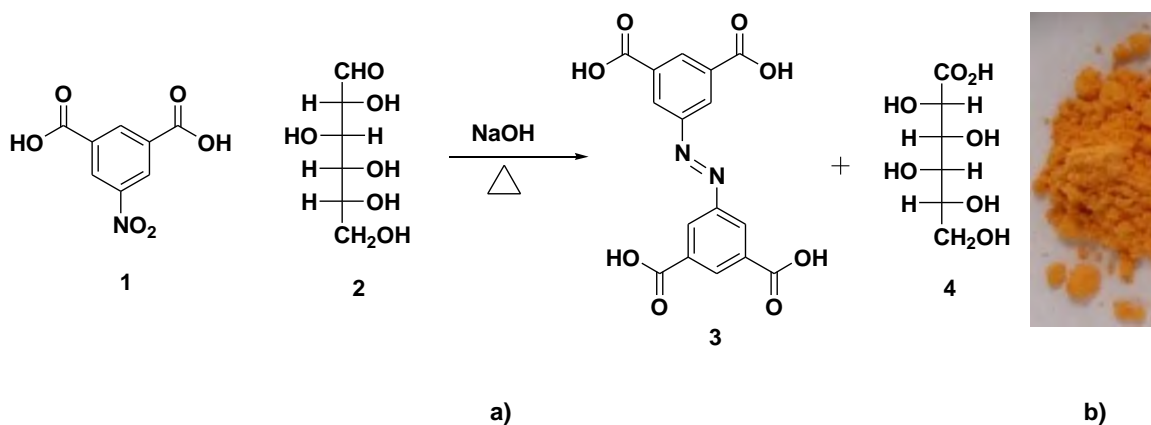


Esquema 10. Diagrama del proceso de metodología de la síntesis solvotermal MIL-127(Fe).

8. RESULTADOS

8.1. Síntesis del ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H₄abtc)

La síntesis del ligante (Esquema 11a), se realizó empleando D-glucosa (**2**) como agente reductor del grupo nitro perteneciente al ácido 5-nitroisoftálico (**1**) en medio básico para obtener el azobenceno (**3**) funcionalizado con grupos carboxilos y el D-ácido glucónico (**4**). Se obtuvieron 2.9630 g del ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (**3**) como un polvo de color amarillo intenso (Esquema 11b) con un rendimiento del 55%.



Esquema 11. Síntesis de ligante H₄abtc: a) Reacción de síntesis, b) Producto.

8.1.1. Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de RMN de ¹H del ligante ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H₄abtc) (Figura 17), se observa un multiplete en 8.58 ppm, que corresponde al protón 4 que se encuentra acoplado con los protones 2 y 6 que presentan un desplazamiento de 8.55 ppm con una multiplicidad de doble ($J= 1$ Hz). Además, se observan dos señales con una intensidad más baja que las enunciadas anteriormente; un multiplete en 8.19 ppm y una señal doble en 7.61 ppm ($J= 1$ Hz), ambos grupos de señales guardan una relación de proporcionalidad en porcentaje de 98.8 % y 1.2 %.

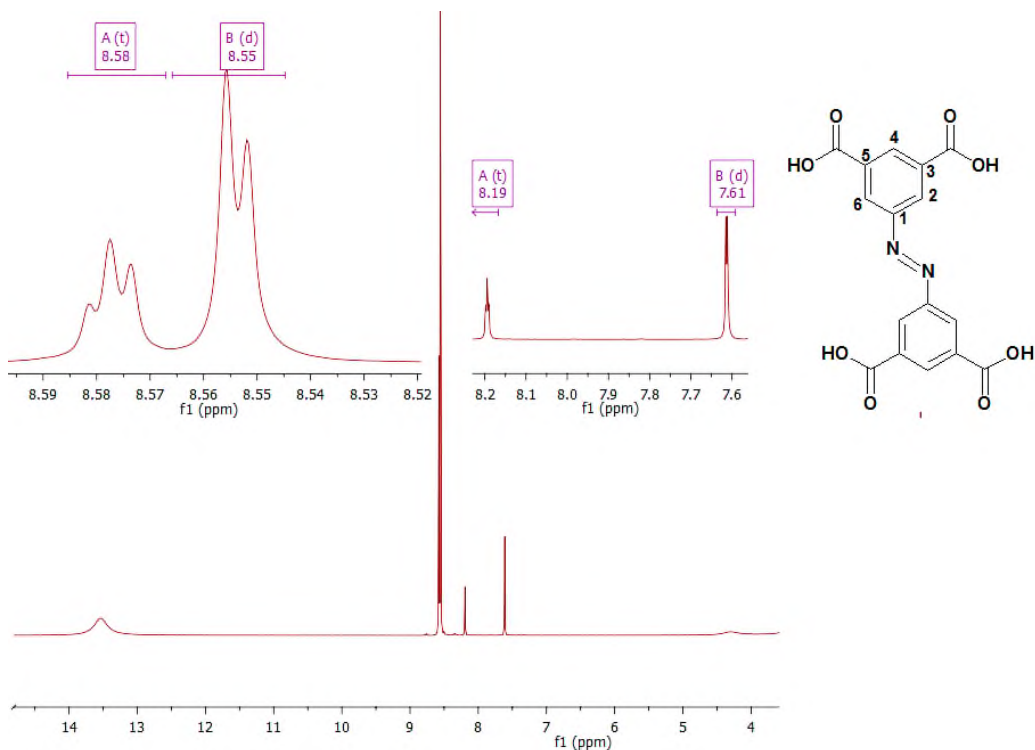
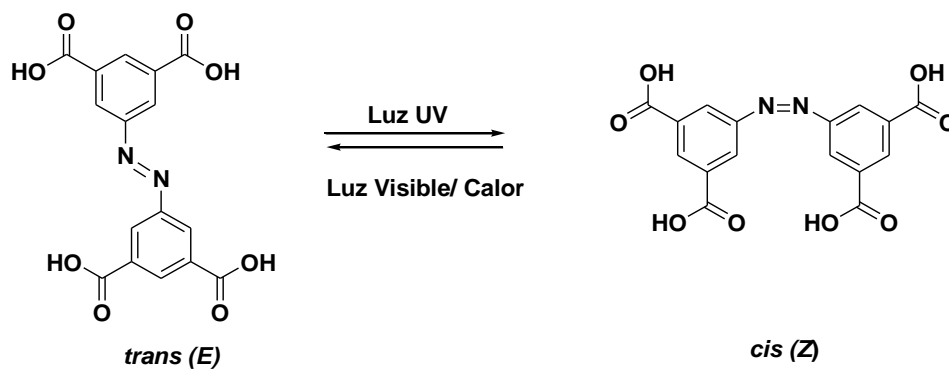


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H de H_4abtc .

El azobenceno existe en dos formas diferentes (Esquema 12), *cis* (*Z*) y *trans* (*E*), que pueden interconvertirse tanto térmica como fotoquímicamente, los dos isómeros exhiben bandas de absorción identificables en la región visible.⁵¹ El isómero (*Z*) es el menos estable debido a que los anillos aromáticos tiene una repulsión estérica dando preferencia a la formación del compuesto (*E*)⁵² por lo tanto este isómero se encuentra mayoritariamente en el producto de síntesis.



Esquema 12. Estructuras de las formas *E* y *Z* del azobenceno con las posibles rutas de isomerización de $E \rightarrow Z$ y $Z \rightarrow E$.

8.1.2. Caracterización por Infrarrojo

Se realizó la espectroscopia infrarroja a la muestra sintetizada (HVALi) y a la muestra de referencia (H₄abtc) con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en la estructura.

En el espectro infrarrojo para ambas muestras (Figura 18) se observaron bandas de absorción en 3500-2400 cm⁻¹, correspondientes a la vibración de tensión del enlace O-H, del grupo carboxilo y al estiramiento del enlace C-H del anillo aromático. De igual forma se observó la absorción en 1697 cm⁻¹ que está asociada a la vibración de tensión del carbonilo (C=O) y en 1590 cm⁻¹ se observó la absorción asociada a la vibración de reflexión debido al balanceo del carbonilo (O-C=O). Además, se presentaron absorciones en: 1460–1450 cm⁻¹ correspondientes al grupo azo (-N=N-); 1360-1250 cm⁻¹ asociada al estiramiento (φ-N), por el incremento en el carácter del doble enlace del anillo aromático-nitrógeno; 1225-950 cm⁻¹ asociada a las flexiones en el plano, estas señales son solo complementarias del estiramiento de los enlaces del anillo aromático, (C-C, C-N, C-O); 908 cm⁻¹ asociado al enlace O-H del carbonilo y las bandas en 760, 683 cm⁻¹ las cuales están asociadas al grado de sustitución del anillo aromático (1,3,5).⁵³

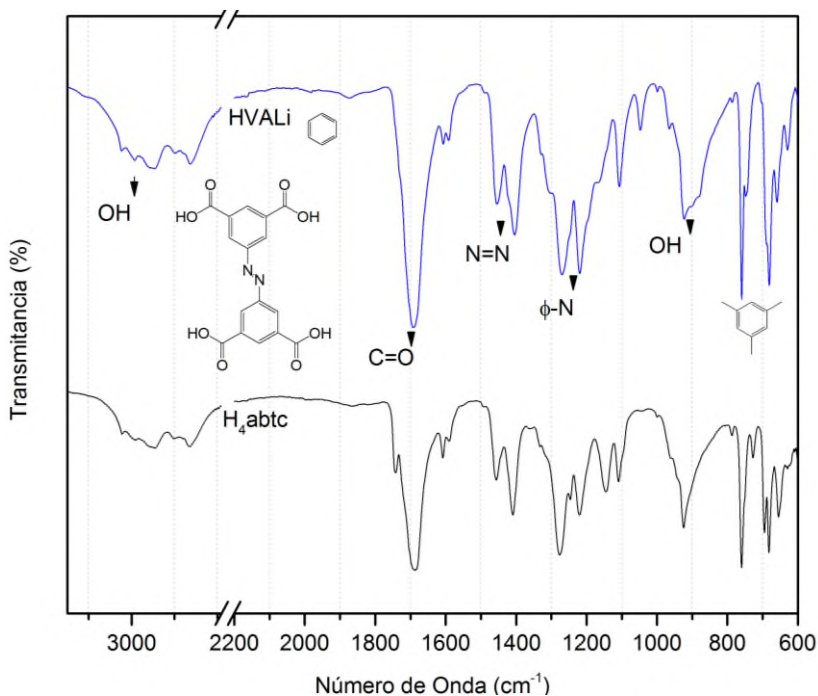


Figura 18. Espectro de infrarrojo del ligante ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H₄abtc).

Al comparar los espectros de IR para verificar la obtención del ligante H₄abtc, se aprecia que las bandas de absorción corresponden al compuesto de interés (Figura 18), observando coincidencia en las señales de absorción, en donde el ligante de referencia es identificado como H₄abtc mientras que el ligante sintetizado en el laboratorio es identificado como HVALi.

8.1.3. Caracterización por Espectrometría de Masas

En el análisis de la estructura por MS en modo ESI(-) del ligante H₄abtc (Figura 19), se identificó un ion molecular cuya m/z 357.0367 corresponde a la masa molecular del ligante H₄abtc, además se observó un ion que corresponde al aducto con sodio (m/z 379.0179). Por otra parte, se observaron dos iones: m/z 180.0701 que corresponde con un producto de fragmentación del ion molecular y m/z 716.0820 que corresponde con el ion [2M-H]⁻ (Tabla 3).

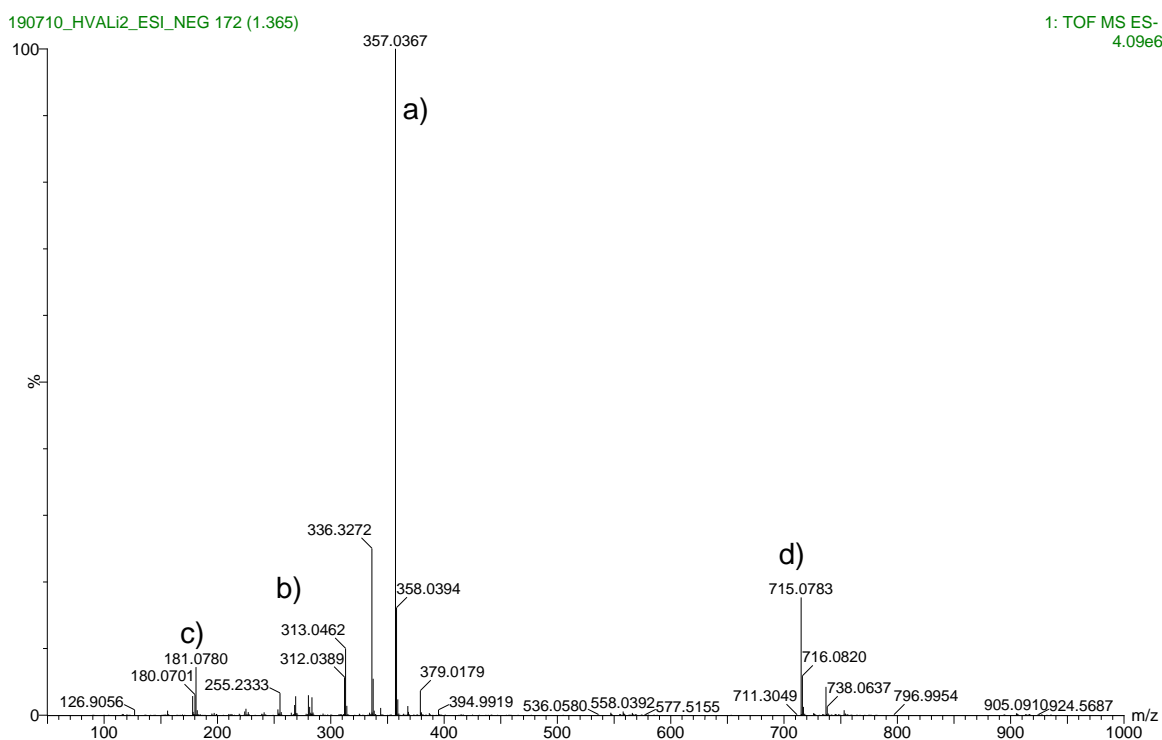
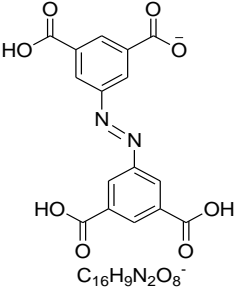
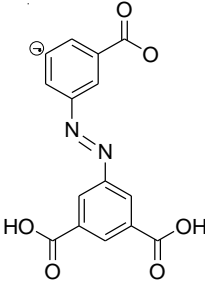
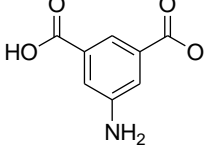
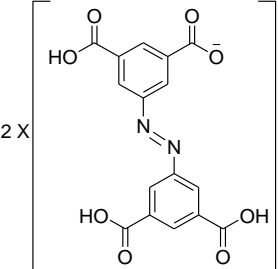


Figura 19. Espectro de masas del H₄abtc (ventana espectral: 50-1000 Da).

Tabla 3. Iones observados mediante ESI-MS (-) del compuesto H₄abtc.

 <p>$C_{16}H_9N_2O_8^-$</p> <p>$[M-H]^- = 357.0367$</p> <p>a)</p>	 <p>$C_{15}H_9N_2O_6^-$</p> <p>$[M-CO_2H]^- = 313.0462$</p> <p>b)</p>
 <p>$C_8H_6NO_4^-$</p> <p>$[M-H]^- = 180.0701$</p> <p>c)</p>	 <p>$C_{32}H_{18}N_4O_{16}^-$</p> <p>$[2M-H]^- = 715.0783$</p> <p>d)</p>

8.1.4. Caracterización por Difracción de rayos X de polvos

En la caracterización del ligante mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos, se corroboró el cambio de las fases cristalinas de la materia prima (ácido 5-nitroisoftálico) con respecto al producto de la síntesis para la obtención del ligante (H₄abtc). En el difractograma obtenido (Figura 20) se pueden apreciar el patrón de difracción (picos) correspondiente al ácido 5-nitroisoftálico en la cual se aprecian 2 picos con intensidades muy elevadas ubicadas en la posición de 2θ correspondientes a 24° y 28°, dichos picos definidos no se observan en el producto (ligante). De esta manera se confirma la conversión de la materia prima al compuesto de interés que corresponde al ligante (H₄abtc).

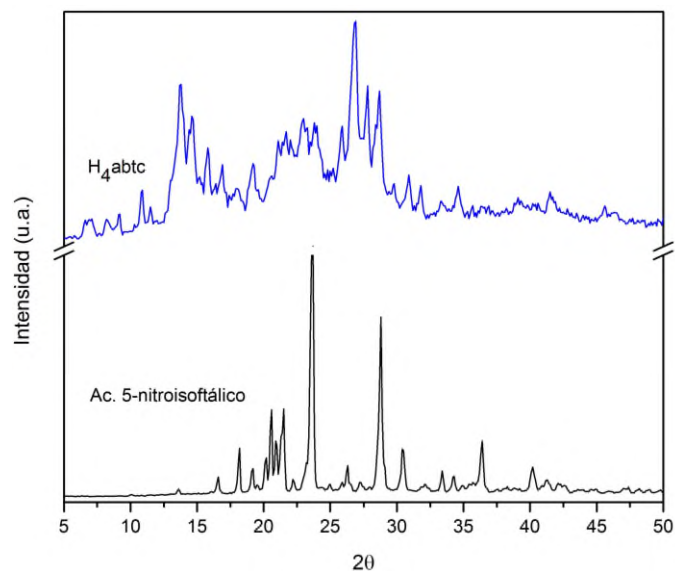


Figura 20. Comparación de los difractogramas de la materia prima versus ligante.

8.2. Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe)

En esta sección se llevó a cabo la síntesis empleando el ligante (H_4abtc) y la sal metálica de cloruro férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) para la obtención del MOF MIL-127(Fe). La síntesis del MOF MIL-127(Fe) se efectuó mediante el método solvotermal descrito por Hubert Chevreau a $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas de reacción.⁸ Para la elección de la mejor condición de reacción en medio básico para la obtención del MOF MIL-127(Fe), se probaron diferentes relaciones estequiométricas (Tabla 4) entre el ligante; ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H_4abtc) y la sal metálica; cloruro férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) en isopropanol.

Tabla 4. Concentraciones para la síntesis del MIL-127 (Fe).

Ligante:		Ácido 3,3',5,5'-azobentetracarboxílico (H ₄ abtc), 358.04 g/mol.								
Sal:		Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ ·6H ₂ O), 270.3 g/mol.								
Clave	Relación		Ligante		Sal		iPrOH	NaOH (12.6 M)	Producto	Rendimiento
	Ligante:	Sal	mg	mmol	mg	mmol				
HVA01	1	2	182.2	0.5089	280.0	1.0359	4.0	0.2	163.7	40.8
HVA02	1	4	182.2	0.5089	560.0	2.0718	4.0	0.2	184.0	35.4
HVA03	2	1	364.4	1.0178	140.0	0.5179	6.0	0.4	240.4	46.2
HVA04	1	8	182.6	0.5100	1120.0	4.1435	9.2	0.2	362.2	69.6
HVA05	1	4	182.2	0.5089	559.6	2.0703	9.3	0.2	373.0	71.7
HVA06	3	8	273.3	0.7633	560.0	2.0718	10.4	0.3	503.0	96.7

Los materiales obtenidos en la síntesis solvotermal (Figura 21), fueron productos en polvos. Los productos HVA01, HVA02 y HVA03 presentaron una tonalidad de color naranja-amarillo, en donde el producto HVA03 presentó un color más amarillo que los demás, este color se le atribuye a un menor contenido de la sal metálica empleada en las condiciones para su obtención. Por otra parte, los materiales HVA04, HVA05 y HVA06 presentaron una tonalidad naranja que se incrementó a un naranja óxido, este color depende de la cantidad de sal metálica empleada en las condiciones iniciales de reacción.



a) HVA01 b) HVA02 c) HVA03



d) HVA04 e) HVA05 f) HVA06

Figura 21. Materiales sintetizados (HVA01 a HVA06).

8.2.1. Caracterización por Difracción de Rayos X de polvos

Los difractogramas se adquirieron a temperatura ambiente mediante la utilización de equipos de rayos X de polvos y están expresados como intensidad (unidades arbitrarias) en función de 2θ (grados), para la obtención de los parámetros de celda.

En los difractogramas de los productos sintetizados (HVA01 a HVA06) se observaron semejanzas de los picos de difracción con el patrón de referencia MIL-127, en el producto HVA03 se observó la variación en un pico (Figura 22), que difiere al patrón de referencia MIL-127(Fe) en la posición de 26° .

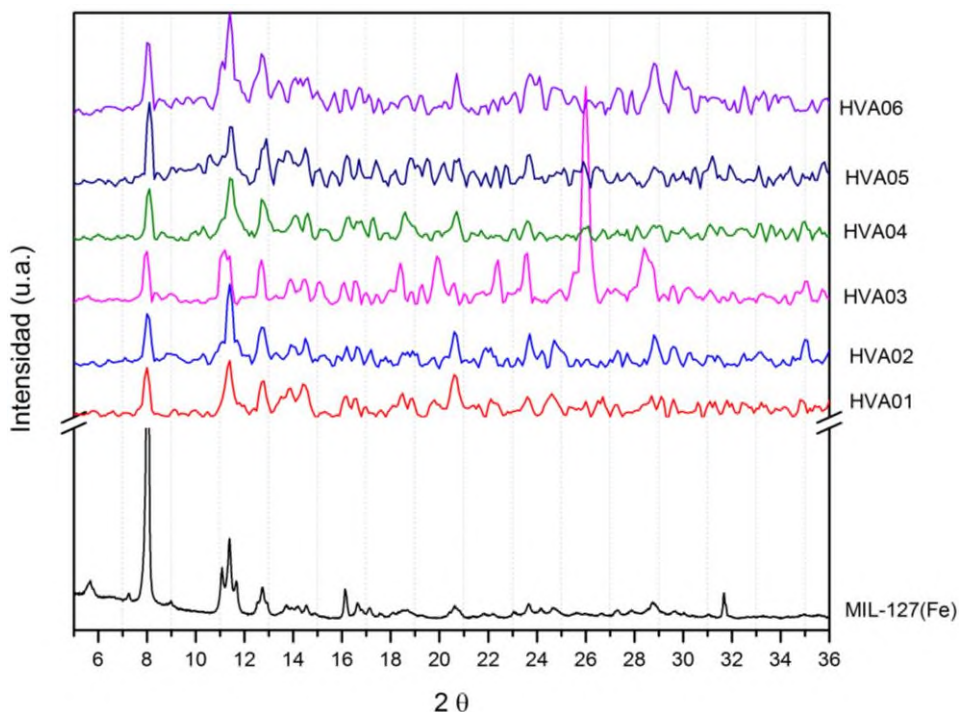


Figura 22. Comparación de los patrones de difracción MIL-127(Fe).

8.2.2. Caracterización por Infrarrojo

Se realizó la espectroscopia infrarroja a las muestras sintetizadas (HVA01 a HVA06) y a la muestra de referencia MIL-127(Fe) con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en la estructura.

En el espectro infrarrojo para las muestras (Figura 23) se observaron bandas de absorción en $3500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la vibración de tensión del enlace O-H, del grupo carboxilo y al estiramiento del enlace C-H del anillo aromático. De igual manera se observó la absorción en 1625 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del carbonilo (C=O); además, se observan las absorciones en: $1448\text{-}1371\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo azo (-N=N-); 1270 y 1235 cm^{-1} asociada al estiramiento ($\phi\text{-N}$), por el incremento en el carácter del doble enlace del anillo aromático-nitrógeno. También se observaron bandas en: 775 y 716 cm^{-1} que son absorciones asociadas al grado de sustitución del anillo aromático (1,3,5). Además en 680 , 650 y 622 cm^{-1} absorciones asociadas al enlace $\mu\text{-oxo}$ (Fe_3O).

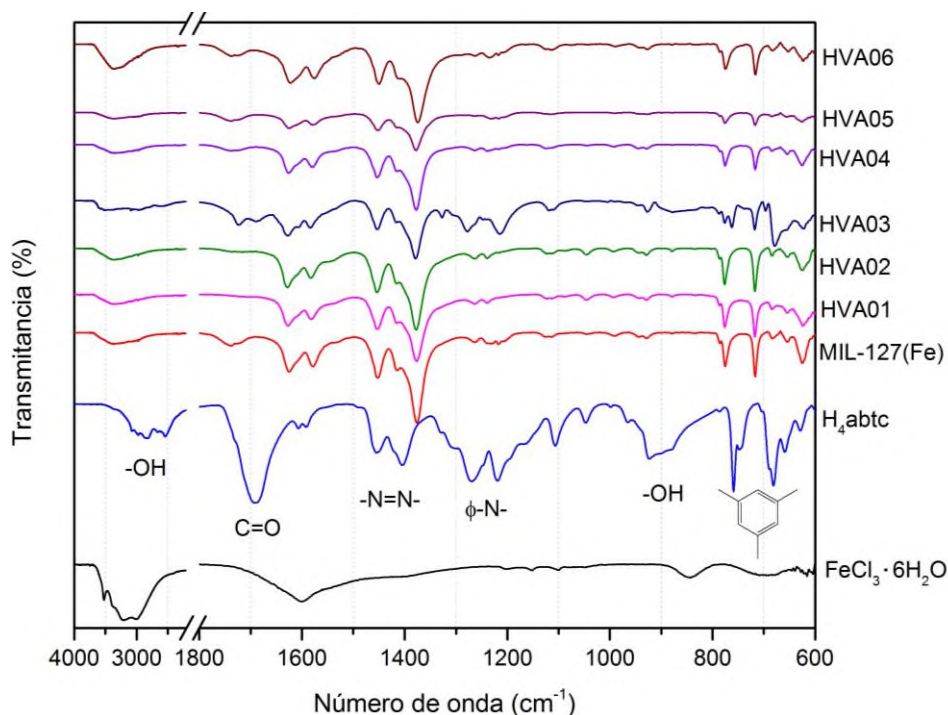


Figura 23. Espectros de infrarrojo de los productos HVA01 a HVA06.

En el espectro del producto HVA03 se observa en 1750 cm^{-1} una banda de absorción que difiere al material de interés, por lo que en el análisis de correspondencia de similitud de los materiales sintetizados, en la que se empleó la técnica de difracción de rayos X y de la espectroscopia de infrarrojo se observó que el producto HVA03 es diferente al MOF MIL-127(Fe). Por tal motivo se eligieron los productos con mayor similitud al MOF MIL-127(Fe), que correspondieron a HVA01, HVA02 y HVA06 (Figura 24).

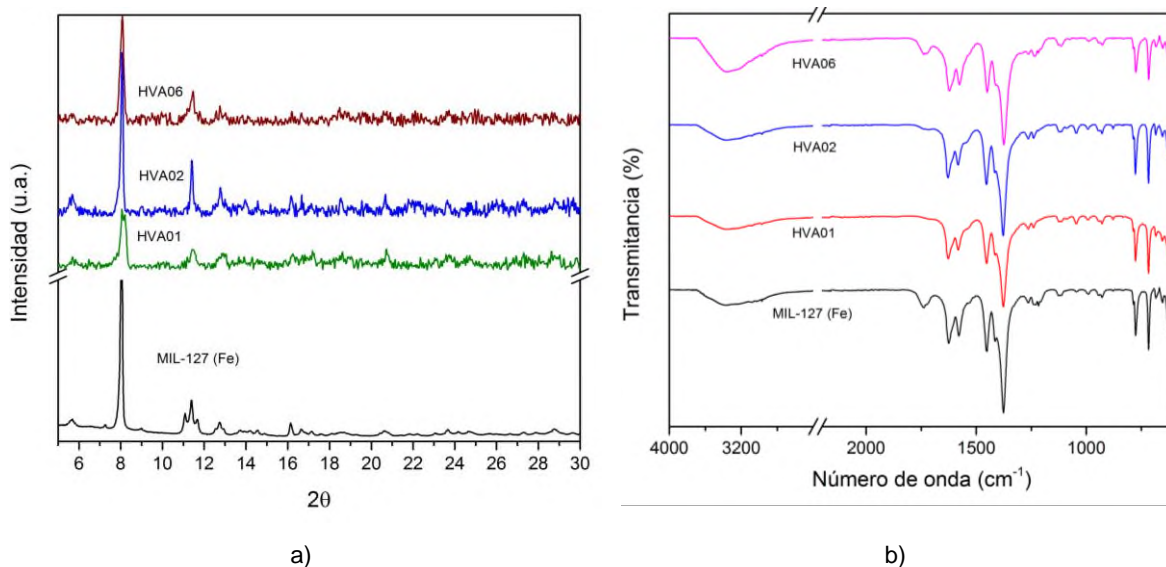


Figura 24. Comparación de los productos obtenidos de síntesis. a) Difractogramas, b) Espectros de infrarrojo.

8.3. Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe) en medio *i*PrOH

La síntesis del MOF MIL-127 (Fe) en isopropanol como disolvente de reacción se realizó empleando las relaciones estequiométricas elegidas con base a las condiciones empleadas para los experimentos HVA01, HVA02, y HVA06. En esta etapa la variable de la reacción es la relación del volumen del disolvente (Tabla 4 vs Tabla 5), con el fin de incrementar la presión interna del sistema al aumentar el volumen del disolvente empleado y así obtener los cristales del MOF MIL-127(Fe).

Tabla 5. Síntesis solvotermal utilizando isopropanol como disolvente

Ligante:	Ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H ₄ abtc), 358.04 g/mol									
Sal:	Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ ·6H ₂ O), 270.3 g/mol									
Temperatura a 85 °C por 24 horas										
Clave	Relación		Ligante		Sal		<i>i</i> PrOH	NaOH (12.5 M)	Producto	Rendimiento
	Ligante:	Sal	mg	mmol	mg	mmol				
HVA07	1	2	182.2	0.5089	280	1.0359	15	0.2	329.5	82.1
HVA08	1	4	182.2	0.5089	560	2.0718	15	0.2	399.2	99.5
HVA09	3	8	273.3	0.7633	560	2.0718	15	0.2	432.8	71.9

Los productos HVA07 a HVA09 obtenidos por síntesis solvotermal (Figura 25), son polvos con tonalidad naranja, la misma tonalidad observada en los productos HVA04 a HVA06. En ningún caso se obtuvo un monocristal como producto de reacción.

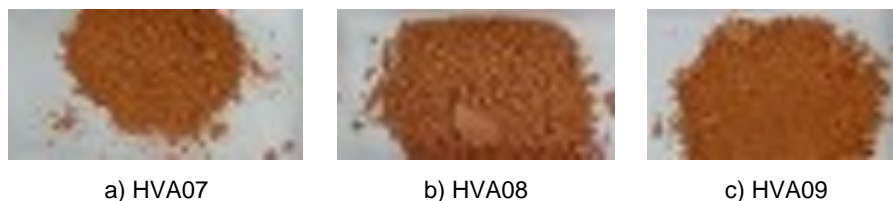


Figura 25. Materiales sintetizados (HVA07 a HVA09).

8.3.1. Caracterización por Difracción de rayos X de polvos

De los difractogramas de los materiales sintetizados (Tabla 4), se compararon con respecto al patrón estándar MOF MIL-127(Fe) (Figura 26). De todas las muestras analizadas (HVA07 a HVA09) el producto HVA09 es el que tuvo mayor similitud al patrón de difracción de material ya descrito, en el cual se observaron las señales 2θ correspondientes a la posición de 7.9° , 11.4° , 12.8° , que corresponde a las señales del MIL-127(Fe).

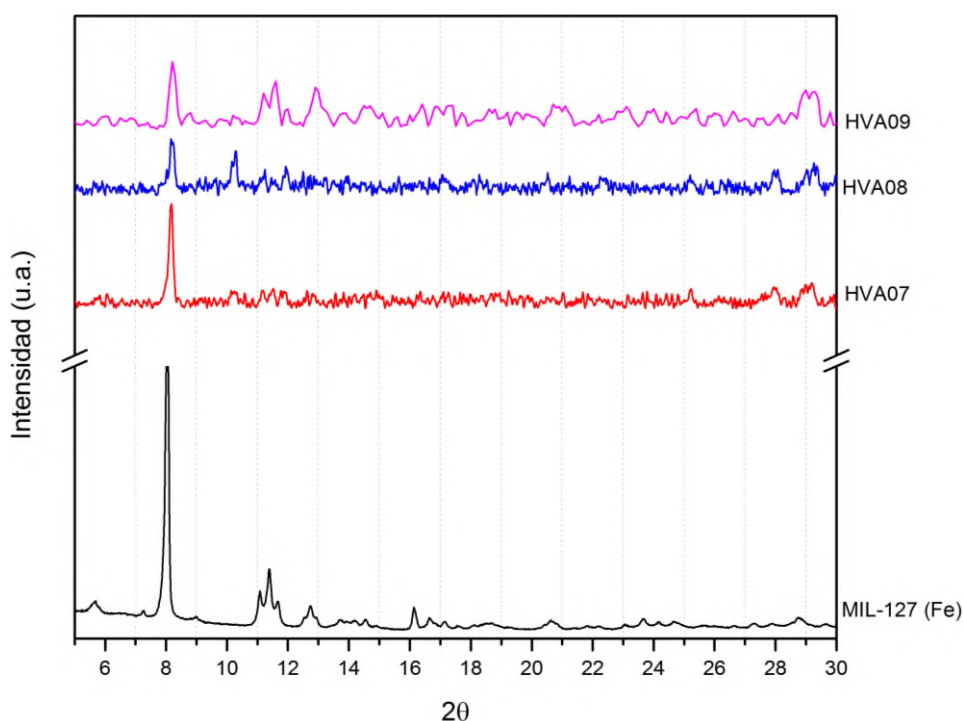


Figura 26. Difractogramas de rayos X de polvos.

8.3.2. Caracterización por Infrarrojo

Se realizó la espectroscopia infrarroja a los materiales sintetizados (HVA07 a HVA09) y a la muestra de referencia MIL-127(Fe) con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en la estructura.

En el espectro infrarrojo para las muestras (Figura 27) se observaron bandas de absorción que correspondientes a las señales identificadas en la sección 8.2.2.

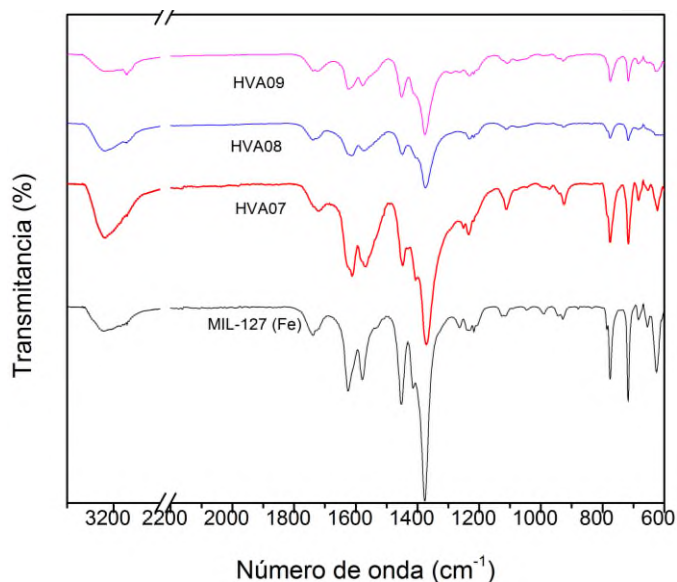


Figura 27. Espectros de Infrarrojo de los productos de reacción (HVA07 a HVA09).

Los resultados de los espectros de infrarrojo y los difractogramas de rayos X (Figura 26 y 27), mostraron que los materiales obtenidos (HVA07 a HVA09) presentaron parcial similitud con el MOF descrito, sin embargo no se obtuvieron monocristales en las condiciones de reacción ensayadas. La siguiente modificación del proceso de síntesis consistió en el remplazo del disolvente de reacción, empleando *N,N*-dimetilformamida (DMF) y agua destilada (H₂O) para la obtención del MOF MIL-127(Fe).

8.4. Síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe) en medio DMF/H₂O

Para la síntesis del MOF MIL-127 (Fe) se empleó la metodología de Shi-Yuan *et al.*⁵⁰ Donde se modificó la relación estequiométrica y el disolvente para la obtención de cristales del MOF MIL-127(Fe) (Tabla 6). Estas variaciones consistieron en la

modificación de la relación estequiométrica; a) Ligante:sal, 1:5, en donde la sal metálica se encontró en exceso, b) Ligante:sal, (2:1), en donde el ligante se encontró en exceso, c) Ligante:sal, (1:1), en donde el ligante y la sal metálica estuvieron en relación equimolar. Además, se empleó el sistema de *N,N*-dimetilformamida (DMF)/agua destilada (H₂O) como disolvente de la reacción.

Tabla 6. Síntesis solvotermal utilizando DMF/H₂O como disolvente.

Ligante:	Ácido 3,3',5,5'-azobencentetracarboxílico (H ₄ abtc), 358.04 g/mol								
Sal:	Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ ·6H ₂ O), 270.3 g/mol								
Temperatura a 90 °C por 3 días									
Clave	Relación		Ligante		Sal		DMF/H ₂ O	Producto	Rendimiento
	Ligante:	Sal	mg	mmol	mg	mmol	mL	mg	(%)
HVA10	1	5	35.8	0.1	135.2	0.5	7.5/7.5	46.0	58.4
HVA11	2	1	72.0	0.2	27.0	0.1	7.5/7.5	65.2	41.4
HVA12	1	1	71.6	0.2	54.6	0.2	7.5/7.5	24.0	15.2
HVA13	1	2	35.8	0.1	54.6	0.2	7.5/7.5	44.6	56.6

Los productos obtenidos en la síntesis (HVA10 a HVA13) presentaron una variación en la tonalidad del color naranja (Figura 28), el incremento de la tonalidad naranja fue de acuerdo al siguiente orden HVA11, HVA12, HVA13, HVA10, lo cual coincide con el incremento de los equivalentes de la sal metálica. Todos los productos obtenidos fueron sólidos policristalinos y en ningún caso se observaron monocristales a simple vista.



Figura 28. Materiales sintetizados (HVA10 a HVA13).

8.4.1. Caracterización por Difracción de rayos X de polvos

En el análisis de los difractogramas obtenidos (Figura 29), se observó que los 3 productos de reacción coincidieron con las señales de reflexión en las posiciones de 7.9° y 11.4° , correspondientes a las posiciones de difracción del MOF MIL-127(Fe), siendo el producto HVA10 el que más se asemeja al patrón de difracción. Mientras en el producto HVA11 no corresponde a los patrones de referencia MOF-127(Fe) por lo que al compararse los difractogramas de manera individual con la materia prima (Figura 30), se observó que la gran mayoría de las señales coinciden con el ligante y algunas de ellas solapan a las del producto formado.

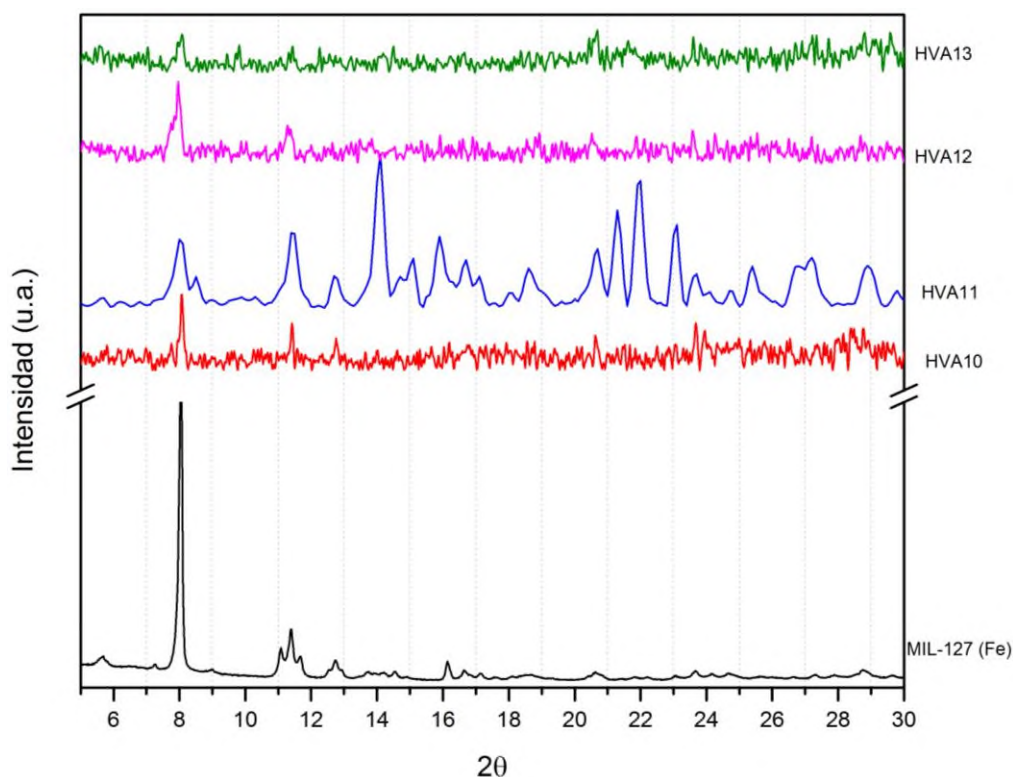


Figura 29. Difractogramas de los materiales sintetizado: HVA10 a HVA13.

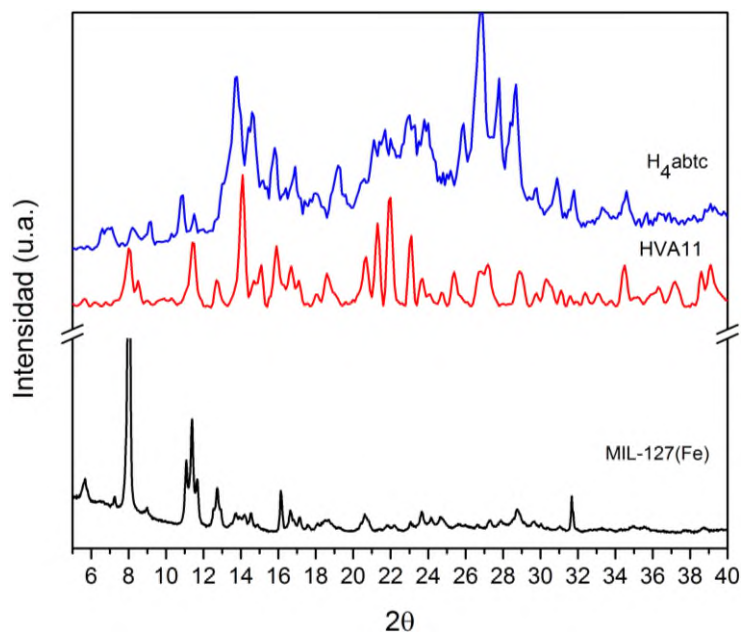


Figura 30. Comparación del patrón de difracción del experimento HVA11.

8.4.2. Caracterización por Infrarrojo

Se realizó la espectroscopia infrarroja a los materiales sintetizados (HVA10 a 13) y a la muestra de referencia MIL-127(Fe) con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en la estructura.

En el espectro infrarrojo para las muestras (Figura 31) se observaron bandas de absorción que correspondientes a las señales identificadas en la sección 8.2.2. Además, cabe mencionar que no se observó trazas del DMF ya que este presenta bandas de absorción en la región de 3000 cm^{-1} , pero se observa que el espectro del producto HVA11 es diferente en la banda de absorción de 1740 cm^{-1} versus MOF MIL-127(Fe), además se confirmó la diferencia de dicho producto (HVA11) a partir del difractograma (Figura 30), en donde se corroboró que aún se encuentra presente el ligante (H_4abtc) sin reaccionar.

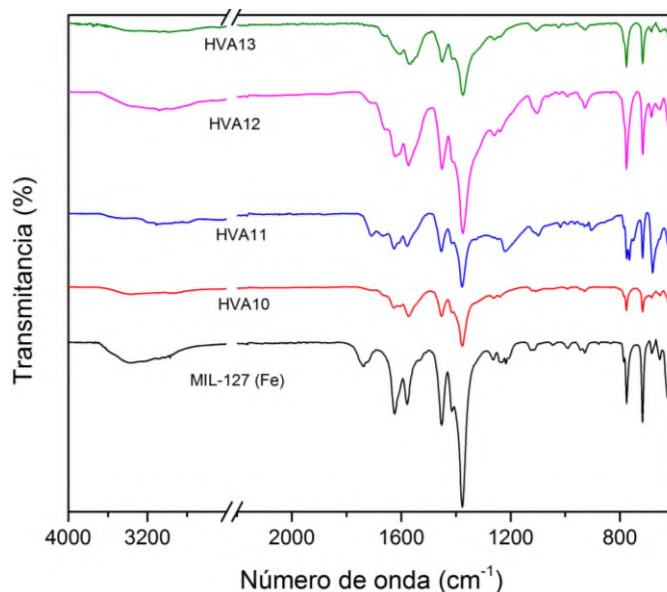


Figura 31. Espectros de Infrarrojo de los materiales sintetizados en medio de DMF/H₂O.

8.5. Síntesis a evaporación lenta del MOF MIL-127(Fe)

A diferencia de las síntesis anteriores, en donde se empleó la autoclave para llevar a cabo la síntesis del MOF, la cual involucró presión interna del sistema generado por el disolvente al ser sometido a temperatura que se aproxima a su punto de ebullición para la obtención del MOF MIL-127(Fe), en este método se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente donde la evaporación del disolvente fue a presión atmosférica (Tabla 7).

Tabla 7. Síntesis a temperatura ambiente

Ligante:		Ácido 3,3',5,5' azobencentetracarboxílico (H ₄ abtc), 358.04 g/mol								
Sal:		Cloruro férrico hexahidratado (FeCl ₃ ·6H ₂ O), 270.3 g/mol								
Temperatura ambiente por 8 días										
Clave	Relación		Ligante		Sal		<i>i</i> PrOH	NaOH (12.5 M)	Producto	Rendimiento
	Ligante:	Sal	mg	mmol	mg	mmol	mL	mL	mg	(%)
HVA14	1	2	182.2	0.5089	280.0	1.0359	10	0.2	522.0	-
HVA15	1	1	71.6	0.2049	54.0	0.2000	10	0.2	354.5	-

Los productos obtenidos (HVA14 a 15) presentaron una tonalidad de color naranja muy semejantes entre sí (Figura 32), pero a diferencia de la síntesis solvotermal, el producto

HVA14 presentó pequeños cristalitas de color vino, que se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

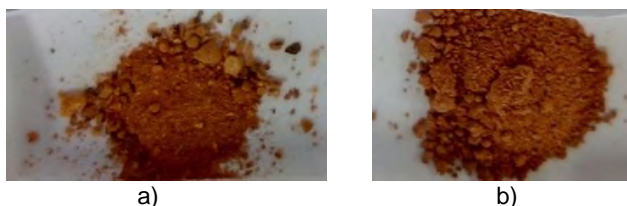


Figura 32. Materiales sintetizados: a) HVA14 b) HVA15.

8.5.1. Caracterización por Difracción de rayos X de polvos

Para la verificación de los materiales sintetizados, se caracterizaron los productos HVA14 y HVA15 mediante la difracción de rayos X de polvos, en la se observaron las señales correspondientes a la materia prima en el producto HVA15, a diferencia del producto HVA14 (Figura 33) donde se pueden apreciar claramente picos bien definidos correspondientes a la formación de pequeños cristales de FeCl_3 . La observación a mayores valores de 2θ , de 5 a 90 permitió apreciar las señales (Figura 34),⁵⁴ bien definidas de los cristalitas que corresponden a la formación de los cristales de la materia prima (FeCl_3).

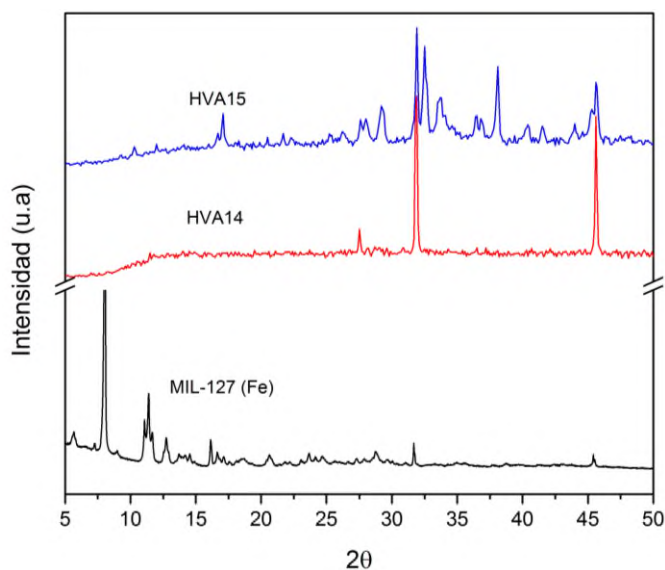


Figura 33. Difractogramas de los materiales sintetizados: HVA14 y HVA15.

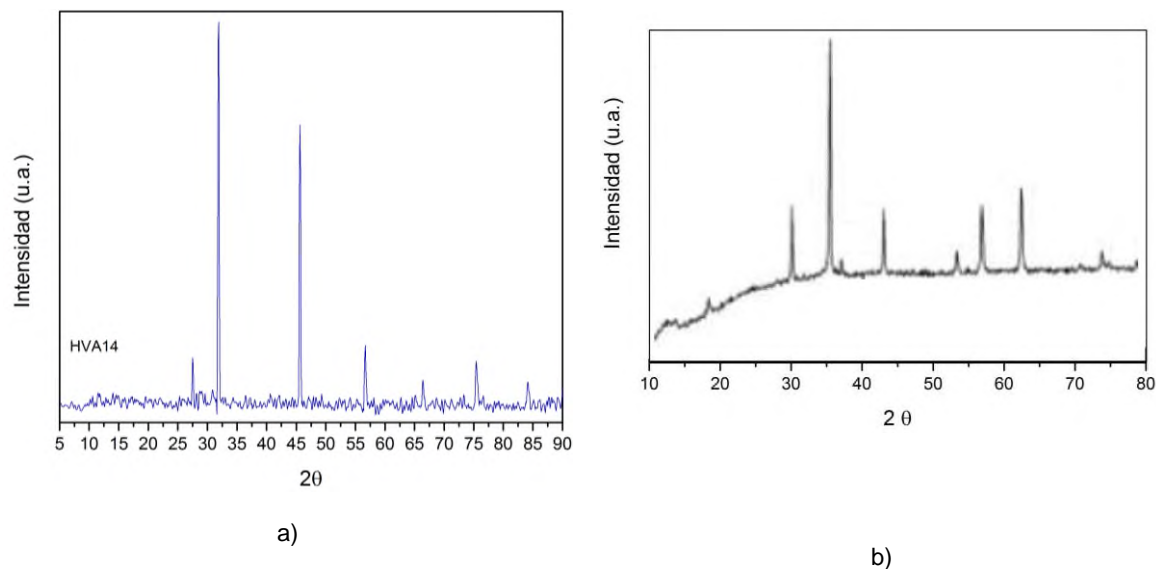


Figura 34. Difractogramas: a) HVA14 y b) FeCl_3 (Tomado de Jin *et al.*, 2018).

8.5.2. Caracterización por Infrarrojo

Se realizó la espectroscopia infrarroja a los materiales sintetizados (HVA14 y HVA15) y a la muestra de referencia MIL-127(Fe) con la finalidad de identificar los grupos funcionales presentes en la estructura.

En el espectro infrarrojo para la muestra (Figura 35) se observaron para las muestras bandas de absorción en $3500\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la vibración de tensión del enlace O-H, del grupo carboxilo y al estiramiento del enlace C-H del anillo aromático. De igual manera se observaron señales de absorción en 1640, 1630, 1610, 1592, 1490, 1460, 1430, 1396, 1020 y 850 cm^{-1} las cuales son bandas de absorción que difieren al producto de interés.

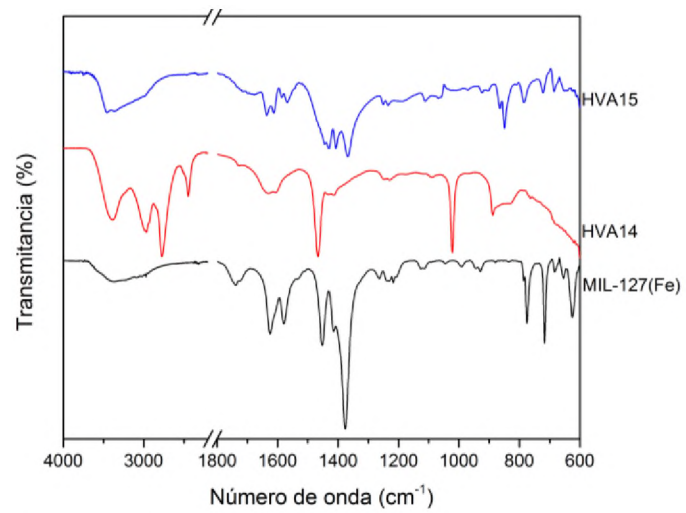


Figura 35. Comparación del espectro de IR del material HVA15.

9. CONCLUSIONES

En este estudio de condiciones de síntesis del esqueleto Metal-Orgánico MIL-127(Fe) solo se obtuvieron productos policristalinos que no fueron óptimos para realizar estudios de monocristal.

Para la obtención de MOF MIL-127(Fe), primeramente fue necesario realizar la síntesis del ligante H₄abtc.

- La síntesis del ligante ácido 3,3',5,5'-azobecentetracarboxílico se realizó empleando D-glucosa como agente reductor del grupo nitro perteneciente al ácido 5-nitroisoftálico en medio básico para obtener el azobenceno funcionalizado, con un rendimiento del 55%.
- El compuesto H₄abtc se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear ¹H, espectroscopia de infrarrojo, Espectrometría de Masas, Difracción de rayos X, corroborando su estructura y su masa molecular de *m/z* 357.0367.
- En la elección de las mejores condiciones de síntesis solvotermal del MOF MIL-127(Fe), utilizando el isopropanol como disolvente de reacción, se obtuvieron resultados favorables en los productos HVA01 (ligante:sal, 1:2), HVA02 (ligante:sal, 1:4) y HV06 (ligante:sal, 3:8).
- En la modificación de las condiciones de la reacción (Tabla 1) variando la concentración de los reactivos precursores en la síntesis solvotermal. El producto de esta reacción HVA09 (ligante:sal, 3:8) presentó la similitud parcial con el MOF MIL-127.
- Los productos HVA10 (ligante:sal, 1:5), HVA12 (ligante:sal, 1:1), y HVA13 (ligante:sal, 1:2), obtenidos con DMF mediante síntesis solvotermal son los que presentaron similitud parcial con el MOF MIL-127(Fe).
- Para los materiales sintetizados por el método solvotermal la mejor ruta de síntesis del material fue usando el disolvente *i*PrOH de acuerdo a los patrones de difracción.
- Los productos HVA14 (ligante:sal, 1:2) y HVA15 (ligante:sal 1:1) sintetizados a partir de la evaporación lenta confirmaron que no es una técnica precisa para la obtención del MOF ya que ningún producto presentó similitud con el MOF MIL-127(Fe).

10. REFERENCIAS

- (1) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia M. J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J.: Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- (2) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T. H.; Long, J. R.: Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 724-781.
- (3) Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C.: Metal–organic frameworks for separations. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 869-932.
- (4) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés, X. F.: Metal organic framework catalysis: Quo vadis? *ACS Catalysis* **2013**, *4*, 361-378.
- (5) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.: Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials* **2010**, *9*, 172-178.
- (6) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G.: A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chemistry A European Journal* **2004**, *10*, 1373-1382.
- (7) Petkovich, N. D.; Stein, A.: Controlling macro-and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3721-3739.
- (8) Chevreau, H.; Permyakova, A.; Nouar, F.; Fabry, P.; Livage, C.; Ragon, F.; Garcia-Marquez, A.; Devic, T.; Steunou, N.; Serre, C.: Synthesis of the biocompatible and highly stable MIL-127 (Fe): from large scale synthesis to particle size control. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4094-4101.
- (9) Quin, L. D.: A case for August Wilhelm Hofmann as the originator of the field of organophosphorus chemistry. *Heteroatom Chemistry* **2013**, *24*, 243-251.
- (10) Férey, G.: Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191-214.

- (11) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I.: Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International* **2004**, *43*, 2334-2375.
- (12) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M.: Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553-8557.
- (13) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.: Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- (14) Janiak, C.; Vieth, J. K.: MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2366-2388.
- (15) Millange, F.; Serre, C.; Férey, G.: Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr III hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr III (OH)·{O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x. *Chemical Communications* **2002**, 822-823.
- (16) Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G.: Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6774-6780.
- (17) Horcajada, P.; Chevreau, H.; Heurtaux, D.; Benyettou, F.; Salles, F.; Devic, T.; Garcia-Marquez, A.; Yu, C.; Lavrard, H.; Dutson, C. L.; Magnier, E.; Maurin, G.; Elkaïm, E.; Serre, C.: Extended and functionalized porous iron(III) tri- or dicarboxylates with MIL-100/101 topologies. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 6872-6874.
- (18) Liu, Y.; Eubank, J. F.; Cairns, A. J.; Eckert, J.; Kravtsov, V. C.; Luebke, R.; Eddaoudi, M.: Assembly of metal-organic frameworks (MOFs) based on indium-trimer building blocks: a porous MOF with soc topology and high hydrogen storage. *Angewandte Chemie International* **2007**, *46*, 3278-3283.
- (19) Möllmer, J.; Celer, E. B.; Luebke, R.; Cairns, A. J.; Staudt, R.; Eddaoudi, M.; Thommes, M.: Insights on adsorption characterization of metal-organic frameworks: a benchmark study on the novel soc-MOF. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129*, 345-353.

- (20) Zhang, S.; Duan, E.; Cheng, P.: An exceptionally stable 3D Gd III-organic framework for use as a magnetocaloric refrigerant. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 7157-7162.
- (21) Cairns, A. J.; Eckert, J.; Wojtas, L.; Thommes, M.; Wallacher, D.; Georgiev, P. A.; Forster, P. M.; Belmabkhout, Y.; Ollivier, J.; Eddaoudi, M.: Gaining insights on the H₂-sorbent interactions: Robust soc-MOF platform as a case study. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 7353-7361.
- (22) Constable, E. C.; Housecroft, C. E.: Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 1429-1439.
- (23) Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M.-K.; Arriortua, M. I.: Thermal stability and crystallochemical analysis for Co II-based coordination polymers with TPP and TPPS porphyrins. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4181-4188.
- (24) Itakura, T.; Horike, S.; Inukai, M.; Kitagawa, S.: Freeze-drying synthesis of an amorphous Zn²⁺ complex and its transformation to a 2-D coordination framework in the solid state. *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 4127-4131.
- (25) Zhu, Q. L.; Xu, Q.: Metal-organic framework composites. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5468-5512.
- (26) Zhou, H. C.; Kitagawa, S.: Metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5415-5418.
- (27) Huong, T. T. T.; Thanh, P. N.; Son, D. N.: Metal-organic frameworks: state of the art material for gas capture and storage. *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics* **2016**, *32*, 67-85.
- (28) Long, J. R.; Yaghi, O. M.: The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1213-1214.
- (29) Orcajo, M. G.; Echavarría Botas, A. J.; Calleja, G.; Sánchez, M. S.: Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno. *Real Sociedad Española de Química*, **2012**, *108*, 13-20.
- (30) Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S.; Tome, J.; Cavaleiro, S. J.; Rocha, J.: Ligand design for functional metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1088-1110.
- (31) Sing, K. S.; Everett, D. H.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.: International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis* reporting physisorption data for gas/solid

- systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- (32) Han, S. S.; Mendoza C, J. L.; Goddard III, W. A.: Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal–organic frameworks and covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1460-1476.
- (33) Sharpe, A. G.; Housecroft, C. E.: d-Block metal chemistry: The first row metals. Inorganic Chemistry. *Pearson*, United Kingdom **2005**; pp 617-624.
- (34) Dai, J. X.; Wu, F. H.; Rothenberger, A.; Zhang, Q. F.: Synthesis and structures of μ_3 -oxo-centered mixed-valent trinuclear iron complexes with 1-methylimidazole ligands. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2007**, *62*, 1117-1122.
- (35) Batten, S. R.; Robson, R.: Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement. *Angewandte Chemie International* **1998**, *37*, 1460-1494.
- (36) Li, S.; Huo, F.: Metal–organic framework composites: from fundamentals to applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 7482-7501.
- (37) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.: Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5896-5912.
- (38) Kovrugin, V. M.; Colmont, M.; Siidra, O. I.; Gurzhiy, V. V.; Krivovichev, S. V.; Mentré, O.: Pathways for synthesis of new selenium-containing oxo-compounds: chemical vapor transport reactions, hydrothermal techniques and evaporation method. *Journal of Crystal Growth* **2017**, *457*, 307-313.
- (39) Byrappa, K.; Yoshimura, M.: A Technology for crystal growth and materials processing. Handbook of hydrothermal technology. *William Andrew*, United States **2001**, pp 82-151.
- (40) Ni, Z.; Masel, R. I.: Rapid production of metal–organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12394-12395.
- (41) Sanchez-Dominguez, M.; Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Solans, C.; Boutonnet, M.: Synthesis of CeO_2 , ZrO_2 , $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, and TiO_2 nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. *Catalysis Today* **2010**, *158*, 35-43.
- (42) Cubillas, P.; Anderson, M. W.: Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. *John Wiley and Sons*, United Kingdom **2010**, pp 1-55.

- (43) Wezendonk, T. A.; Warringa, Q. S.; Santos, V. P.; Chojecki, A.; Ruitenbeek, M.; Meima, G.; Makkee, M.; Kapteijn, F.; Gascon, J.: Structural and elemental influence from various MOFs on the performance of Fe@C catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Faraday discussions* **2017**, *197*, 225-242.
- (44) Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K.: Design and preparation of porous polymers. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 3959-4015.
- (45) Yang, X. Y.; Chen, L. H.; Li, Y.; Rooke, J. C.; Sanchez, C.; Su, B. L.: Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 481-558.
- (46) Furukawa, S.; Reboul, J.; Diring, S.; Sumida, K.; Kitagawa, S.: Structuring of metal–organic frameworks at the mesoscopic/macrosopic scale. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5700-5734.
- (47) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q. R.; Li, J. R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H. C.: Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 3042-3066.
- (48) Garritz, A.; Garritz, A. R.; Silva, L. G.; Vázquez, M. A.: Interacciones débiles. Química universitaria. *Pearson*, México **2005**; pp 499-519.
- (49) Ameerunisha, S.; Zacharias, P. S.: Characterization of simple photoresponsive systems and their applications to metal ion transport. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **1995**, *2*, 1679-1682.
- (50) Zhang, S. Y.; Zhang, X.; Li, H.; Niu, Z.; Shi, W.; Cheng, P.: Dual-functionalized metal–organic frameworks constructed from hexatopic ligand for selective CO₂ adsorption. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 2310-2314.
- (51) Samanta, M.; Krishna, V. S. R.; Bandyopadhyay, S.: A photoresponsive glycosidase mimic. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 10577-10579.
- (52) Conti, I.; Garavelli, M.; Orlandi, G.: The different photoisomerization efficiency of azobenzene in the lowest $n\pi^*$ and $\pi\pi^*$ singlets: the role of a phantom state. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5216-5230.
- (53) Stuart, B. H.: Organic Molecules. Espectroscopía Infrarroja: Fundamentos y Aplicaciones. *John Wiley and Sons*, United States **2004**; pp 74-93.
- (54) Jin, L.; Liu, F.; Zhang, J.: The synthesis and characterization of sucrose modified magnetite. *Topics in chemical and material engineering*, **2018**, *1*, 164-166.

