



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA**

**ESTUDIO DE MOF's BASADOS EN LIGANDOS DEL TIPO  
PIRIDINCARBOHIDRACIDAS DERIVADAS DE ACILPIRAZOLONAS  
COMO POTENCIALES ADSORBENTES DE COLORANTES**

**POR  
GERARDO GUSTAVO RIPOLL RASCHEYA**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Magíster en Ciencias mención Química.

Profesor guía: Dr. Claudio A. Jiménez Águila

Profesor co-guía: Dr. Bruno F. Urbano Cantillana

Agosto 2021  
Concepción, Chile.

© Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



## Agradecimientos

Primeramente, agradecer a mi familia y amigos que han estado conmigo durante todo este proceso, ayudándome a motivarme y desestresarme cuando hacía falta. También un agradecimiento especial a mis profesores guías el Dr. Claudio Jiménez y el Dr. Bruno Urbano, de quienes he aprendido mucho y me han guiado con paciencia por esta etapa, además del Dr. Julio Belmar que siempre ha estado para dar una mano con la mejor de las actitudes. También agradecer a Karin, secretaria de postgrado, por su amable carácter, preocupación y prontitud en la entrega de información y respuestas.

Muchas gracias a mis compañeros de laboratorio por ser como son, permitiendo crear un ambiente grato, en el cual dieran ganas de ir a trabajar alegremente y a la gente de los laboratorios de química inorgánica y organometálica y de investigación de materiales macromoleculares, quienes siempre prestaron su ayuda con la mejor de las voluntades cuando se requirió.

Agradecer a todo el personal técnico, quienes hicieron posible la realización de diversos análisis para la obtención de datos, en especial a la Sra. Mónica Uribe en PDRX por su gran disposición y amabilidad.

Agradecer a la Universidad de Concepción por proporcionar la beca de Postgrado y a los proyectos FONDECYT N° 1150747 y VRID “Nuevos Materiales para la Adsorción Activa de CO<sub>2</sub>: Polímeros de Coordinación tipo “Pillared”” por el

financiamiento otorgado, sin el cual este trabajo no se podría haber llevado a cabo.



## Tabla de Contenidos

Índice de tablas.....	VII
Índice de figuras.....	VIII
Resumen .....	XII
Abstract.....	XIII
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Polímeros de coordinación .....	1
1.1.2. Metal-organic frameworks.....	6
1.2. Pirazolonas como conector orgánico en MOFs .....	10
1.3. Colorantes y contaminación.....	13
1.3.1. Tratamiento de aguas coloreadas.....	16
2. Hipótesis.....	25
3. Objetivos .....	25
3.1. Objetivo General.....	25
3.2. Objetivos específicos.....	25
4. Metodología.....	27
4.1. Técnicas de caracterización .....	27
4.2. Trabajo experimental .....	30
4.2.1. Síntesis de Ligando .....	30
4.2.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona <b>(1)</b> .....	30
4.2.1.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona <b>(2)</b> .....	31
4.2.1.3. Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona <b>(3n)</b> .....	32
4.2.1.3.1. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona <b>(3a)</b> .....	34
4.2.1.3.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona <b>(3b)</b> .....	35
4.2.1.3.3. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona <b>(3c)</b> .....	36
4.2.1.4. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4- il)alquilidén]isonicotinoil hidrazonas <b>(4n)</b> .....	37
4.2.1.4.1. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4- il)(fenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona <b>(4a)</b> .....	38
4.2.1.4.2. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4- nitrofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona <b>(4b)</b> .....	39

4.2.1.4.3.	Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona ( <b>4c</b> ).....	40
4.2.2.	Síntesis de Polímeros de Coordinación .....	41
4.2.2.1.	Síntesis de <b>MOF-4a</b> .....	42
4.2.2.2.	Síntesis de <b>MOF-4b</b> .....	43
4.2.2.3.	Síntesis de <b>MOF-4c</b> .....	43
4.2.3.	Cinética de adsorción de colorantes .....	44
4.2.4.	Isoterma de adsorción de colorantes .....	45
5.	Resultados y discusión.....	47
5.1.	Síntesis y caracterización de los ligandos .....	47
5.1.1.	Síntesis de 3-metil-5-pirazolona ( <b>1</b> ) .....	48
5.1.2.	Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>2</b> ) .....	51
5.1.3.	4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>3n</b> ) .....	56
5.1.4.	N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)alquilidén] isonicotinoil hidrazonas ( <b>4n</b> ).....	61
5.2.	Síntesis y Caracterización de MOFs.....	67
5.2.1.	Caracterización espectroscópica y térmica de MOFs .....	68
5.2.2.	Caracterización estructural de MOFs.....	71
5.2.3.	Caracterización textural de MOFs.....	81
5.2.4.	Estabilidad de los MOFs .....	82
5.3.	Adsorción de colorantes .....	83
5.3.1.	Cinética de adsorción .....	84
5.3.2.	Isotermas de adsorción.....	91
6.	Conclusión.....	96
7.	Bibliografía .....	99
8.	Anexo .....	108

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.1:</b> Colorante no fijado. ....	15
<b>Tabla 4.1:</b> Información cristalográfica de <b>MOF-4c</b> .....	44
<b>Tabla 5.1:</b> Esfera de coordinación de Zn (II) para <b>MOF-4c</b> .....	73
<b>Tabla 5.2:</b> Información textural de MOFs .....	81
<b>Tabla 5.3:</b> Parámetros de modelos de cinética de adsorción.....	89
<b>Tabla 5.4:</b> Parámetros de modelos de isothermas de adsorción.....	94



## Índice de figuras

<b>Figura 1.1:</b> Efecto de la geometría y flexibilidad en la estructura del polímero de coordinación resultante (imagen modificada).....	4
<b>Figura 1.2:</b> Aplicaciones de MOFs (imagen modificada).....	7
<b>Figura 1.3:</b> a) Estructura UiO-66; b) modificación post-sintética UiO-66-NH <sub>2</sub> . ....	8
<b>Figura 1.4:</b> Síntesis de Knorr para pirazolonas (elaboración propia). ....	10
<b>Figura 1.5:</b> Ejemplos de complejos con derivados de pirazolonas como ligandos (imagen modificada).....	11
<b>Figura 1.6:</b> Carbohidracida derivada de pirazolona como ligando (elaboración propia).....	12
<b>Figura 1.7:</b> Ligandos propuestos (elaboración propia).....	13
<b>Figura 1.8:</b> Técnicas de separación y degradación en tratamiento de aguas (imagen modificada).....	16
<b>Figura 1.9:</b> Ejemplos de MOFs y sus características texturales (imagen modificada).....	19
<b>Figura 1.10:</b> a) Interacción MOF-colorante; b) cinética de adsorción de martius yellow (imagen modificada).....	22
<b>Figura 5.1:</b> Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (elaboración propia). ....	30
<b>Figura 5.2:</b> Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (elaboración propia).....	31
<b>Figura 5.3:</b> Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>3n</b> ) (elaboración propia).....	32
<b>Figura 5.4:</b> Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)alquiliden] nicotinoil hidrazonas ( <b>4n</b> ) (elaboración propia).....	37
<b>Figura 5.5:</b> Síntesis general de los <b>MOF-4n</b> (elaboración propia). ....	41
<b>Figura 5.6:</b> Ruta sintética de los ligandos (elaboración propia).....	47
<b>Figura 5.7:</b> Tautómeros de <b>1</b> (imagen modificada).....	48
<b>Figura 5.8:</b> Espectro FT-IR de 3-metil-5-pirazolona ( <b>1</b> ) (elaboración propia). ...	49
<b>Figura 5.9:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de 3-metil-5-pirazolona ( <b>1</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	51
<b>Figura 5.10:</b> Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>2</b> ) (elaboración propia).....	53
<b>Figura 5.11:</b> Tautómeros de <b>2</b> (imagen modificada). ....	53
<b>Figura 5.12:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de 1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>2</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	55

<b>Figura 5.13:</b> Tautómeros de <b>3n</b> (imagen modificada).	57
<b>Figura 5.14:</b> Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona ( <b>3a</b> ) (elaboración propia).	58
<b>Figura 5.15:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona ( <b>3a</b> ) en cloroformo (elaboración propia).	59
<b>Figura 5.16:</b> Espectro FT-IR de <b>4c</b> (elaboración propia).	62
<b>Figura 5.17:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de <b>4a</b> en cloroformo (elaboración propia).	63
<b>Figura 5.18:</b> Comparación de FT-IR entre ligando libre ( <b>4b</b> ) y coordinado ( <b>MOF-4b</b> ) (elaboración propia).	69
<b>Figura 5.19:</b> TGA comparativo entre <b>4c</b> (azul), <b>MOF-4c</b> as-synthesized (naranja) y <b>MOF-4c</b> activado (gris) (elaboración propia).	70
<b>Figura 5.20:</b> Coordinación del ion metálico y ligado en MOF (operación de simetría: (a) <b>2+x, 3-y, z</b> ; (b) <b>2+x, 4-y, 0.5+z</b> ; (c) <b>3-x, 1+y, 0.5+z</b> ) (elaboración propia).	72
<b>Figura 5.21:</b> Estructura de <b>4c</b> en <b>MOF-4c</b> (elaboración propia).	74
<b>Figura 5.22:</b> Agregado triangular, a) vista superior; b) vista lateral. Operaciones de simetría: (a) <b>2+x, 3-y, z</b> ; (b) <b>2+x, 4-y, 0.5+z</b> ; (c) <b>3-x, 1+y, 0.5+z</b> ; (d) <b>x, -1+y, 0.5+z</b> ; (e) <b>3-x, 1+y, z</b> (elaboración propia).	76
<b>Figura 5.23:</b> a) Coordinación entre agregados triangulares; b) Unión de tres constructos A (elaboración propia).	77
<b>Figura 5.24:</b> a) tetraedro Zinc; b) propagación de constructo A en el plano ac (elaboración propia).	79
<b>Figura 5.25:</b> a) Crecimiento en plano ab; b) representación de esferas (elaboración propia).	79
<b>Figura 5.26:</b> Difractogramas de rayos x de polvo comparativos para los tres MOFs y el difractograma simulado para el <b>MOF-4c</b> (elaboración propia).	80
<b>Figura 5.27:</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para MOFs (elaboración propia).	82
<b>Figura 5.28:</b> Difractogramas de rayos x de polvo para MOF 3 en diferentes condiciones. Escalado as-synthesized: reacción escalada a 5 g; Activación: tras lavados con acetona y evacuación con calor y vacío; Agua: tras 72 horas en agitación en agua (elaboración propia).	83
<b>Figura 5.29:</b> Estructuras de colorantes ensayados y dependencia del pH (elaboración propia).	84
<b>Figura 5.30:</b> Cinética de adsorción de azul de metileno y anaranjado de metileno con a) <b>MOF-4b</b> ; b) <b>MOF-4c</b> (elaboración propia).	85

<b>Figura 5.31:</b> Interacciones grupo nitro – grupo nitro. ....	86
<b>Figura 5.32:</b> Ajuste a modelo de pseudo-primer orden a) <b>MOF-4b</b> ; b) <b>MOF-4c</b> ; ajuste a modelo de pseudo-segundo orden c) <b>MOF-4b</b> ; d) <b>MOF-4c</b> (elaboración propia).....	90
<b>Figura 5.33:</b> Isoterma de adsorción de azul de metileno y anaranjado de metileno con a) <b>MOF-4b</b> ; b) <b>MOF-4c</b> (elaboración propia). ....	91
<b>Figura 5.34:</b> Ajuste a modelo de Langmuir a) <b>MOF-4b</b> ; b) <b>MOF-4c</b> ; ajuste a modelo de Freundlich c) <b>MOF-4b</b> ; d) <b>MOF-4c</b> (elaboración propia).....	94
<b>Figura 8.1:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de 1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>2</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	108
<b>Figura 8.2:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de 1-butil-3-metil-5-pirazolona ( <b>2</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	109
<b>Figura 8.3:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona ( <b>3b</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	110
<b>Figura 8.4:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona ( <b>3c</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	111
<b>Figura 8.5:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona ( <b>3a</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	112
<b>Figura 8.6:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona ( <b>3b</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	113
<b>Figura 8.7:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona ( <b>3c</b> ) en cloroformo (elaboración propia).....	114
<b>Figura 8.8:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de N'-[1-(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)etiliden]isonicotinoil hidrazona en dimetilsulfoxido (elaboración propia). ....	115
<b>Figura 8.9:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de <b>4b</b> en dimetilsulfoxido (elaboración propia). ....	116
<b>Figura 8.10:</b> Espectro RMN <sup>1</sup> H de <b>4c</b> en cloroformo (elaboración propia).....	117
<b>Figura 8.11:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de <b>4a</b> en cloroformo (elaboración propia). ....	118
<b>Figura 8.12:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de <b>4b</b> en dimetilsulfoxido (elaboración propia). ....	119
<b>Figura 8.13:</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C de <b>4c</b> en cloroformo (elaboración propia). ....	120
<b>Figura 8.14:</b> Comparación de FT-IR entre ligando libre ( <b>4a</b> ) y coordinado ( <b>MOF-4a</b> ) (elaboración propia). ....	121
<b>Figura 8.15:</b> Comparación de FT-IR entre ligando libre ( <b>4c</b> ) y coordinado ( <b>MOF-4c</b> ) (elaboración propia). ....	122
<b>Figura 8.16:</b> TGA comparativo entre <b>4a</b> (azul), <b>MOF-4a</b> as-synthesized (naranja) y <b>MOF-4a</b> activado (gris) (elaboración propia). ....	123

**Figura 8.17:** TGA comparativo entre **4b** (azul), **MOF-4b** as-synthesized (naranja) y **MOF-4b** activado (gris) (elaboración propia). ..... 124

**Figura 8.18:** Difractogramas de rayos x de polvo para **MOF-4a** en diferentes condiciones. **MOF-4a:** cantidades descritas en metodología; Escalado as-synthesized: reacción escalada a 5 g; Activación: tras lavados con acetona y evacuación con calor y vacío; Agua: tras 72 horas en agitación en agua (elaboración propia)..... 125

**Figura 8.19:** Difractogramas de rayos x de polvo para **MOF-4b** en diferentes condiciones. Escalado as-synthesized: reacción escalada a 5 g; Activación: tras lavados con acetona y evacuación con calor y vacío; Agua: tras 72 horas en agitación en agua (elaboración propia). ..... 126



## Resumen

En este trabajo se sintetizaron tres nuevos ligandos derivados de pirazolona (**4a**, **4b** y **4c**) a partir de reactivos comerciales simples y de bajo costo. A partir de estos ligandos se sintetizaron tres MOFs de Zn(II) (**MOF-4a**, **MOF-4b** y **MOF-4c**) usando la técnica de síntesis solvotermal. Los **MOF-4b** y **MOF-4c** resultaron ser isoestructurales y los tres comparten características texturales similares ( $S_{\text{BET}}$  en torno a los  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro aproximado de  $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$  y tamaño de poro de  $2.28 \text{ nm}$ ). Se estudiaron las capacidades de adsorción de los colorantes azul de metileno y anaranjado de metilo de los **MOF-4b** y **MOF-4c** en soluciones acuosas. Se observó una cinética de adsorción de pseudo primer orden para el caso de **MOF-4c** y una cinética de pseudo segundo orden en el caso del **MOF-4b**. Ambos MOFs se ajustan al modelo de isoterma de Langmuir, el **MOF-4b** tuvo una capacidad de adsorción máxima de  $18.10$  y  $21.51 \text{ mg/g}$  para azul de metileno y anaranjado de metilo, respectivamente, mientras que el **MOF-4c** tuvo una capacidad de adsorción máxima de  $40.71$  y  $22.37 \text{ mg/g}$  para azul de metileno y anaranjado de metilo, respectivamente. Estos resultados permitieron establecer una relación estructura-capacidad de adsorción, de tal modo que la presencia del grupo metoxilo (dador de densidad electrónica) favoreció la afinidad hacia el colorante catiónico azul de metileno más de lo que lo hizo el grupo nitro (sustractor de densidad electrónica).

## Abstract

Three new pyrazolone derivatives ligands (**4a**, **4b** and **4c**) were synthesized from commercial low-cost reagents. With the solvothermal synthesis technique three MOFs (**MOF-4a**, **MOF-4b** and **MOF-4c**) were synthesized from the pyrazolone derivatives ligands and Zn(II). **MOF-4b** and **MOF-4c** were isostructural and the three MOFs share similar textural features ( $S_{\text{BET}}$  around 800 m<sup>2</sup>/g, approximate pore volume of 0.46 cm<sup>3</sup>/g and pore size of 2.28 nm). **MOF-4b** and **MOF-4c** adsorption capacities were studied for methylene blue and methyl orange. A pseudo-first order kinetic was observed for **MOF-4c** with both dyes and a pseudo-second order kinetic was observed for **MOF-4b** with both dyes. Both MOFs adjust to the Langmuir isotherm model. **MOF-4b** had a maximum adsorption capacity of 18.10 and 21.51 mg/g for methylene blue and orange methyl. **MOF-4c** had a maximum adsorption capacity of 40.71 and 22.37 mg/g for methylene blue and orange methyl. These results let us make a relation structure-adsorption capacity, so that the presence of the methoxy group (electron density donor) favored the affinity towards the cationic dye methylene blue more than the nitro group (electron density withdrawing).

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Polímeros de coordinación

Un polímero de coordinación, término acuñado por Robson y Hoskins en la década de 1980,<sup>1</sup> es un arreglo supramolecular virtualmente infinito en estado sólido, el cual se forma a partir de iones metálicos conectados por ligandos, mediante enlaces de coordinación en al menos una dirección del espacio.<sup>2</sup> La propagación de este enlace de coordinación en el espacio es una de las clasificaciones más frecuentes e importantes para estos compuestos, dividiéndose en monodimensional (1D), bidimensional (2D) o tridimensional (3D).<sup>3</sup> Otras maneras de clasificar a estos compuestos es por su naturaleza amorfa o cristalina, o por su composición, existiendo los netamente inorgánicos ( $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>, Azul de Prusia (Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>)) o una combinación metal-orgánico.<sup>4</sup> También, otro tipo de clasificación se basa en la presencia o ausencia de porosidad (cavidades o vacíos dentro del continuo de la estructura), en caso de poseer porosidad existen dos casos, tener porosidad permanente (“estructuras abiertas”) o tener porosidad potencial o dinámica (“estructuras cerradas”). Esta última hace referencia a estructuras que en determinadas condiciones no presentan porosidad, pero que al recibir un estímulo (temperatura, presión, radiación, moléculas huésped, entre otros) cambiarán su disposición y darán paso a estructuras porosas (fenómeno que puede ser reversible).<sup>3</sup>

### 1.1.1. Entidades de coordinación: ion metálico y ligando

Al momento de seleccionar las unidades de coordinación lo más común es una combinación entre un catión de un metal de transición (no excluyendo otros metales) y un ligando orgánico (no excluyendo ligandos inorgánicos u organometálicos). De los más usados por parte de los cationes se encuentran: Zn(II), Cu(II), Fe(III), y Zr(IV), mientras que por parte de los ligandos orgánicos se encuentran: el ácido tereftálico, el ácido trimésico y el 2-metilimidazol.<sup>5</sup>

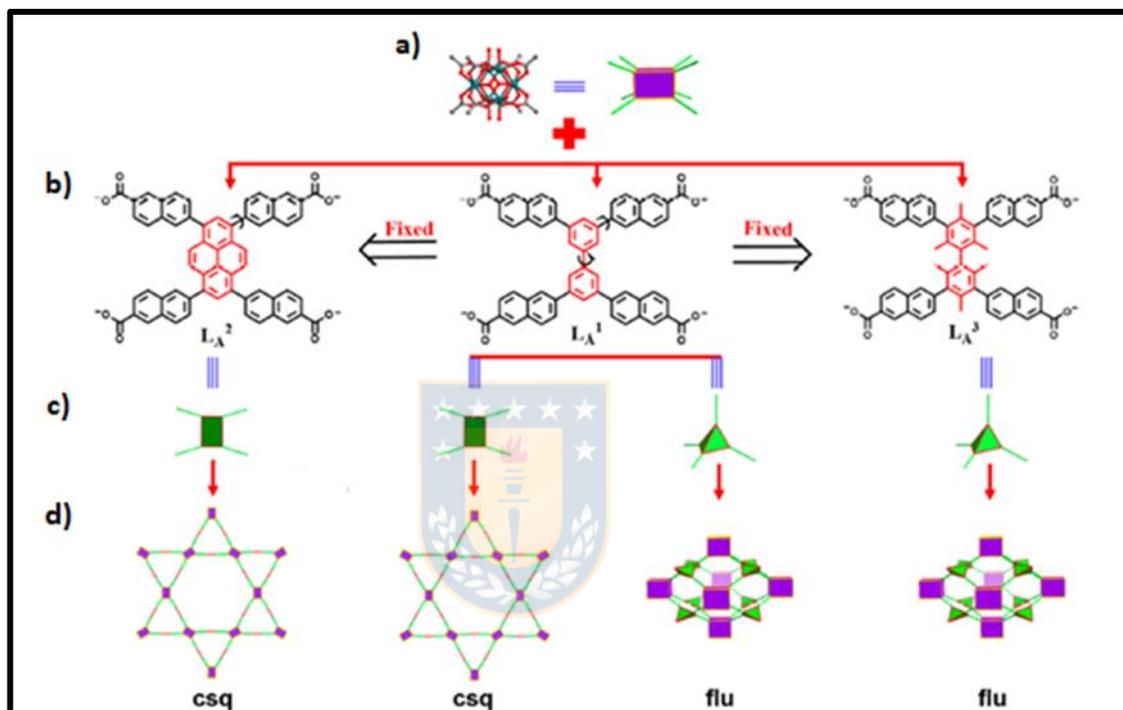
Para la elección del ion metálico a utilizar es necesario tener en cuenta los modos de coordinación que puede presentar, pues un mismo ligando permite generar diferentes estructuras al variar el ion metálico,<sup>6</sup> además, es importante tener en cuenta su química de coordinación, ya que metales de alta valencia como Zr(IV), Cr(III), Al(III), Fe(III), entre otros, tienden a formar *clusters* y coordinar con ligandos oxigenados, como carboxilatos, además de presentar una mayor resistencia a medios ácidos que polímeros de coordinación con metales de baja valencia como Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Ag(I), entre otros. Estos metales de baja valencia tienden a coordinar con ligandos nitrogenados, como azolatos, además de presentar en general una mayor estabilidad a la humedad y a medios básicos que los polímeros de coordinación con metales de alta valencia.<sup>7</sup> En resumen, el ion metálico elegido condicionará la estructura generada, la afinidad hacia determinados ligandos y su estabilidad química. Sumado a lo anterior están las posibles propiedades que puede transferir el ion metálico al polímero de

coordinación sintetizado a partir de él, como por ejemplo vanadio (V), titanio (IV) y hierro (III) pueden conferir fotoactividad, actividad redox, actividad catalítica, entre otras.<sup>8</sup> Otra propiedad interesante de algunos polímeros de coordinación se debe a los sitio de coordinación insaturados (CUS por sus siglas en inglés) en el ion metálico, que son muy útiles en la adsorción de gases, en catálisis, sensores, entre otros.<sup>9</sup>

Para que una molécula sea un conector en un polímero de coordinación deben cumplir con dos características fundamentales, ser politópico y potencialmente divergente. Un ligando politópico posee al menos dos sitios de coordinación, que corresponden a átomos o grupos de átomos con pares de electrones sin compartir (base de Lewis), estos permiten al ligando formar un enlace de coordinación con el ion metálico (ácido de Lewis),<sup>7</sup> los sitios de coordinación más usados son ácidos carboxílicos e imidazoles.<sup>5</sup> Por otro lado, un ligando divergente puede coordinar a más de una entidad de coordinación, formando arreglos 1D, 2D o 3D, y no converger, formando arreglos supramoleculares 0D.

Como ya se ha señalado, cambios en la estructura supramolecular se pueden obtener al variar el modo de coordinación y geometría del ion metálico; del mismo modo variaciones en la geometría y el modo de coordinación del ligando tendrán influencia en la estructura resultante, dado que, al conectar los iones metálicos el ligando define la longitud y forma de estas conexiones.<sup>10, 11</sup> Esto se ve reflejado en el siguiente ejemplo, en la figura 1.1 se presentan tres ligandos

similares (fila “b” de la figura), que presentan modos de coordinación diferentes (fila “c” de la figura), dando como resultados diferentes redes de coordinación (“csq” y “flu” en fila “d” de la figura) al coordinar el mismo *cluster* de zirconio ( $Zr_6^8$ ).



**Figura 1.1:** Efecto de la geometría y flexibilidad en la estructura del polímero de coordinación resultante (imagen modificada).<sup>11</sup>

Se puede ver que  $L_A^2$  y  $L_A^3$  tienen una conformación fija, lo que define un único modo conformacional y determina un arreglo cristalino (“csq” y “flu” respectivamente).  $L_A^1$  posee flexibilidad atribuida por la rotación del enlace central, que le permite alternar entre dos modos de coordinación (los de  $L_A^2$  y  $L_A^3$ ), es decir, que aumentar la flexibilidad de un ligando hace tiene como consecuencia que este pueda adoptar diferentes conformaciones, lo que produce

potencialmente un mayor número de estructuras factibles.<sup>11, 12</sup> Esta multiplicidad de modos de coordinación no se limita solo al esqueleto del ligando, también se puede presentar en el sitio de coordinación, como es el caso de los carboxilatos.<sup>12</sup> En resumen una mayor flexibilidad aumenta los posibles modos de coordinación del ligando, haciendo que este pueda formar más estructuras distintas, pero a la vez dificultar la predicción de la estructura resultante.

Otro aspecto destacable asociado con la flexibilidad del ligando es como afecta la estabilidad del polímero de coordinación, tanto química, térmica, como mecánica; de tal manera que un ligando más rígido en general hace a estos más estables.<sup>11</sup> Por esta razón varios de los ligandos empleados frecuentemente corresponden a ácidos carboxílicos soportados en sistemas aromáticos, pues el anillo de benceno aporta rigidez y por ende estabilidad, mientras que los grupos ácidos poseen una buena capacidad de coordinación con iones metálicos y varios modos de coordinación (que confieren cierta flexibilidad).<sup>12</sup> La presencia y tipo de grupos funcionales presentes en el ligando es de suma importancia, pues otorgan diferentes afinidades hacia moléculas huésped, por ejemplo, la incorporación de grupos polares ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{RCONR}'$ , etc) ha demostrado favorecer la adsorción de  $\text{CO}_2$ .<sup>13</sup> Ahmed y colaboradores estudiaron el MIL-125- $\text{NH}_3^+$ , para la remoción de compuestos nitrogenados desde combustibles, con muy buenos resultados.<sup>14</sup> Chung y colaboradores estudiaron la actividad catalítica del UIO-66- $\text{SO}_3\text{H}$ , donde el grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  intervenía directamente en el mecanismo propuesto.<sup>15</sup>

### 1.1.2. Metal-organic frameworks

Los *Metal-organic frameworks* (MOFs) son un tipo de polímeros de coordinación 3D cristalinos,<sup>4</sup> que contienen ligandos orgánicos (moléculas orgánicas neutras o iónicas que coordinan a un metal) o fragmentos organometálicos,<sup>16</sup> que presenta porosidad permanente o porosidad dinámica.<sup>17</sup> Cabe destacar que debido al rápido y multifocal desarrollo de estos materiales no existe un consenso universal de la definición de un MOF, por lo que algunas pueden variar ligeramente de otras.

Los MOFs cuentan con una gran variedad de potenciales aplicaciones (figura 1.2) y una cantidad virtualmente infinita de combinaciones, pues se forman a partir de un ion metálico o un *cluster* metálico y un ligando orgánico, de los cuales existen muchos y se siguen sintetizando nuevos. Esto representa una ventaja importante respecto a otros materiales similares, por ejemplo, zeolitas (muy útiles en intercambio iónico y catálisis), pues al formarse a base de aluminosilicatos y cationes alcalino y alcalino térreos (con posibilidad de ser modificados con otros cationes) presentan una diversidad más limitada en términos comparativos.<sup>18</sup> Además, el tamaño de poro de las zeolita suelen ser del orden de 2 a 10 Å,<sup>18</sup> limitando su uso hacia moléculas de mayores dimensiones que no podrán ingresar a sus poros. Este es el caso de muchos colorantes, que superan el tamaño de poro de las zeolitas en al menos una dimensión, por ejemplo, las

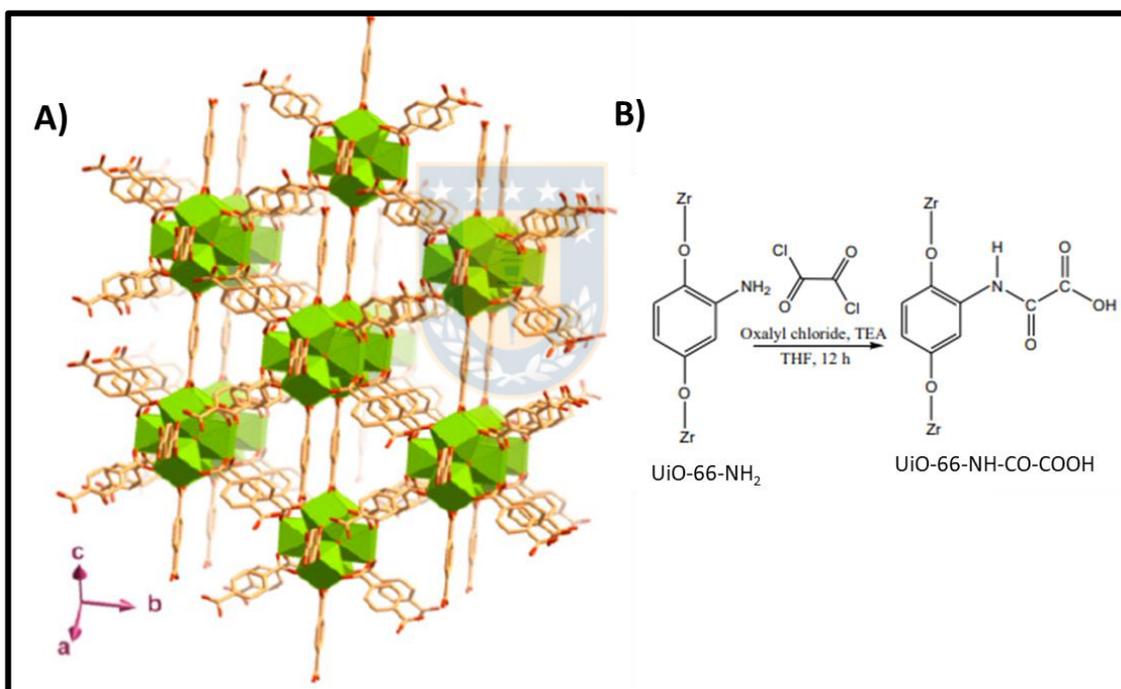
dimensiones del azul de metileno y el anaranjado de metilo son  $13.2 \times 6 \times 1.6 \text{ \AA}^3$  y  $14.2 \times 2.4 \times 3.7 \text{ \AA}^3$ , respectivamente.<sup>19</sup>



**Figura 1.2:** Aplicaciones de MOFs (imagen modificada).<sup>20</sup>

Otro material con el que se compara a los MOFs es el carbón activado (ampliamente utilizado en adsorción), que, al igual que los MOFs pueden presentar diferentes grupos funcionales (COOH, NH<sub>2</sub>, OH, CONH<sub>2</sub>, CO, C=C, etc)<sup>21</sup> sobre una estructura hidrocarbonada. Esta funcionalización puede ser controlada en cierta medida por la fuente del carbón activado, tratamiento térmico y procesos de oxidación,<sup>21, 22</sup> y tamaños muy diversos de poro, pudiendo ser del orden de los 5 Å o valores tan altos como 500 Å,<sup>23, 24</sup> pero tienen la desventaja

de tener una estructura menos regular y dependiente de la fuente de carbón activado. En cuanto a los MOFs estos pueden presentar una gran variedad de tamaño de poros, por ejemplo, el MOF-235, sintetizado a partir de hierro (III) y ácido tereftálico posee un tamaño de poro de 113 Å,<sup>25</sup> mientras que el PCN-5, sintetizado a partir de Ni(II) y un tríacido carboxílico posee un tamaño de poro mucho más reducido de 3.3 Å.<sup>26</sup>



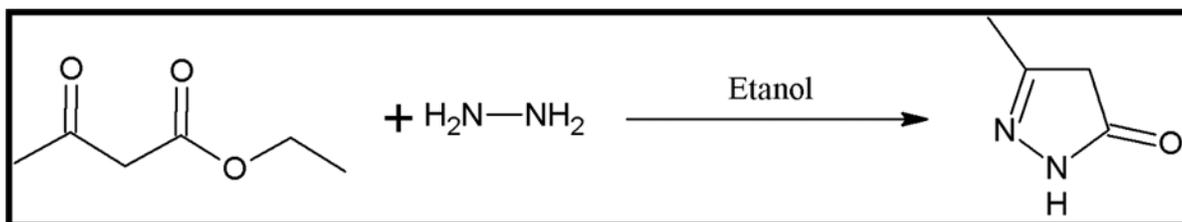
**Figura 1.3:** a) Estructura UiO-66;<sup>27</sup> b) modificación post-sintética UiO-66-NH<sub>2</sub>.<sup>28</sup>

Como se trató en la sección 1.1.1, la introducción de grupos funcionales en los ligandos es una estrategia para mejorar la afinidad hacia moléculas huésped; el trabajo realizado por Sarker y colaboradores es un buen ejemplo del aumento de la afinidad MOF-huésped al modificar el grupo funcional. En este trabajo se

estudió la adsorción de indol y quinolina desde combustible en tres MOFs isoestructurales: UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub> y UiO-66-NH-CO-COOH (ver figura 1.3) y se comparó con carbón activado. Para el caso del indol, que presentó los mejores resultados, el MOF UiO-66-NH-CO-COOH fue el que tuvo la mejor capacidad de adsorción, atribuido a sus propiedades ácido base y de formar enlaces de hidrógeno, al contar con un grupo ácido carboxílico y uno amida, seguido por el MOF UiO-66-NH<sub>2</sub>, que cuenta con solo un grupo NH<sub>2</sub>, seguido del MOF UiO-66, que solo cuenta con los anillos de benceno y finalmente del carbón activado.<sup>28</sup>

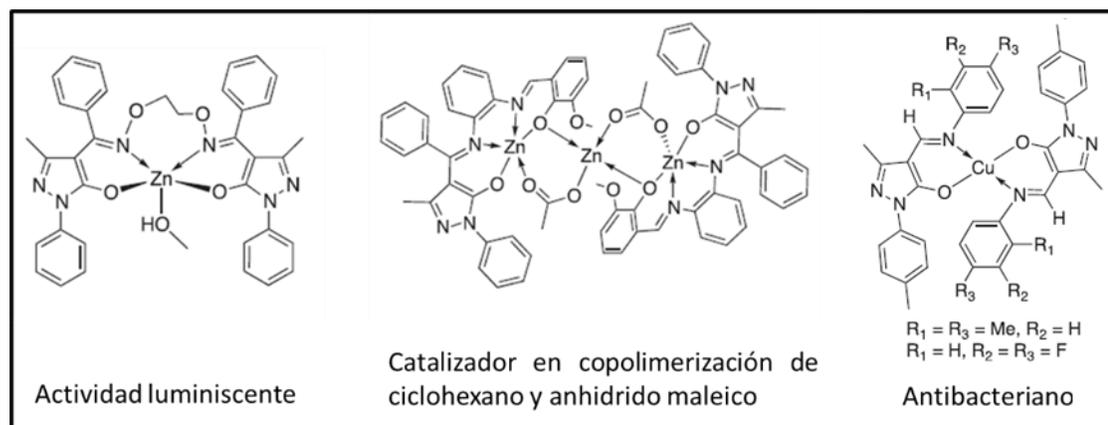
En relación a la incorporación de grupos funcionales en MOFs este ejemplo nos muestra dos aproximaciones, el cambio de ligando y la modificación post-sintética. El caso de cambio de ligando se da, por ejemplo, entre el MOF-UiO-66 (ácido tereftálico) y el MOF-UiO-66-NH<sub>2</sub> (ácido 2-aminotereftálico), que al usar dos ligandos similares permitió conservar la estructura e introducir nuevas interacciones de enlace hidrógeno o ácido-base a través del grupo NH<sub>2</sub>, lo que tuvo un impacto favorable en la capacidad de adsorción hacia los compuestos nitrogenados estudiados. El MOF UiO-66-NH-CO-COOH se obtuvo a través de la modificación post-sintética del MOF-UiO-66-NH<sub>2</sub>, al hacerlo reaccionar con cloruro de oxalilo, permitiendo la introducción del grupo ácido carboxílico, que por su habilidad coordinante, bajo otras condiciones, sería un reto incorporarlo sin interferir en la red. Estas dos aproximaciones muestran cómo es posible modular las interacciones MOF-huésped para una determinada estructura cristalina.

## 1.2. Pirazolonas como conector orgánico en MOFs



**Figura 1.4:** Síntesis de Knorr para pirazolonas (elaboración propia).

La pirazolona es una acilhidrazona en forma de heterociclo de cinco miembros, que fue reportada por primera vez por Ludwig Knorr en 1883, quien la obtuvo mediante la sustitución y condensación de una hidracina con un β-cetoéster.<sup>29</sup> (figura 1.4). Las pirazolonas y algunos de sus derivados como, 4-acil-5-pirazolonas y bases de Schiff, son reconocidas por su capacidad farmacológica, como analgésicos antipiréticos o antiinflamatorios<sup>30</sup> (fenazona, aminofenazona, propifenazona, metamizol, etc); colorantes azoicos sintéticos<sup>31</sup> (tartrazina, naranja B, *mordant red 19*, amarillo 2G) y como ligandos en una amplia variedad de complejos con iones metálicos,<sup>32, 33</sup> con aplicaciones luminiscentes,<sup>34</sup> catalíticas,<sup>35</sup> biológicas,<sup>36</sup> etc. (figura 1.5).



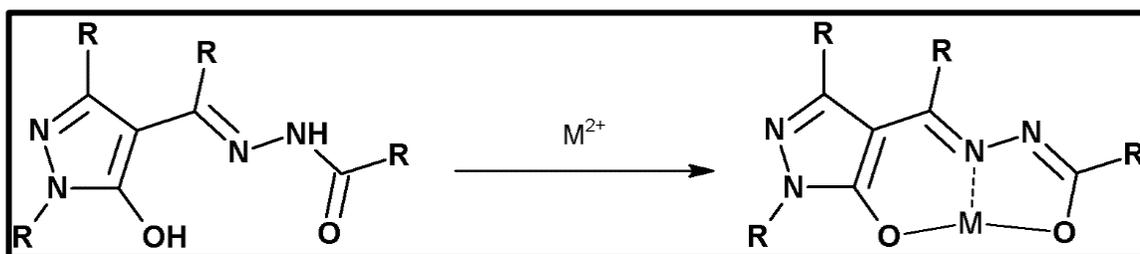
**Figura 1.5:** Ejemplos de complejos con derivados de pirazolonas como ligandos (imagen modificada).<sup>37</sup>

Otro aspecto atractivo del anillo de pirazolona es su versatilidad sintética. La posibilidad de llevar a cabo sustituciones nucleofílicas sobre el N1 y sustituciones electrofílicas aromáticas en el C4 permite incorporar una amplia gama de funcionalizaciones tales como: aminas, alcoholes, fenilos, ácidos carboxílicos y sulfónicos, ésteres, éteres, cadenas alquílicas, halógenos, heterociclos como piridina y tiazol, entre otros.<sup>37</sup> Como se ejemplificó en la sección anterior, la incorporación de grupos funcionales (que no coordinen al ion metálico para formar la red) al ligando son una buena estrategia para establecer interacciones con las moléculas huésped, por lo que la capacidad de introducir de grupos funcionales es una característica deseable los ligandos. Otro aspecto a tener en cuenta al tratar con el anillo de pirazolona y sus derivados es el equilibrio tautomérico, que corresponde a diferentes estructuras en equilibrio, originadas por la migración de un átomo o grupo de átomos, en este caso un átomo de

hidrógeno, haciendo que diferentes tautómeros tengan diferentes grupos funcionales y por ende diferentes interacciones, reactividades y espectros, esto ultimo es muy importante tenerlo presente al momento de analizar sus datos de caracterización.<sup>37</sup>

A pesar de las características antes mencionadas los derivados de pirazolona y su probada habilidad de coordinar iones metálicos, no existen muchos reportes de estas moléculas como ligandos en polímeros de coordinación, siendo la mayoría de polímeros 1D, principalmente con Zn(II), Cu(II) y Cd(II). En la figura 1.6 se muestra una carbohidracida derivada de pirazolona, el ligando más común encontrado en la bibliografía respecto al tema (poco más de 13 artículos).<sup>33, 34, 36,</sup>

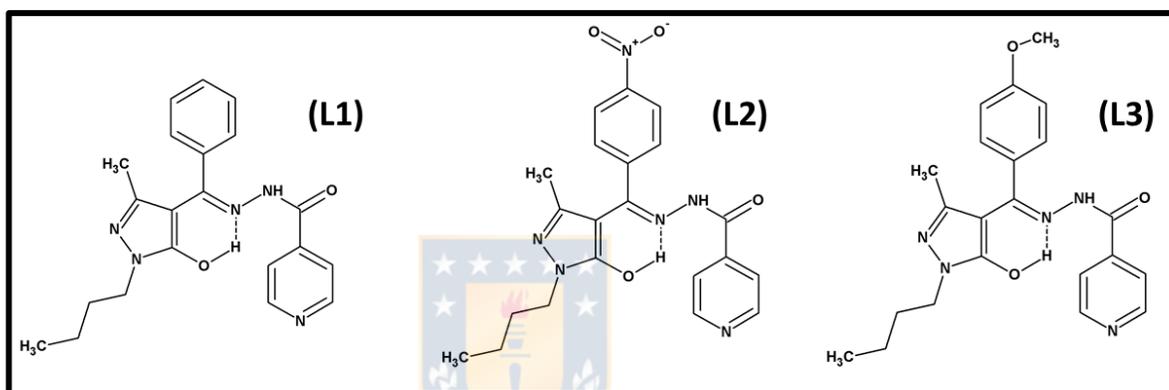
38



**Figura 1.6:** Carbohidracida derivada de pirazolona como ligando (elaboración propia).

Con base en la bibliografía consultada, en esta investigación se utilizarán ligandos carbohidracidas derivadas de pirazolona. En la figura 1.7 se presentan los ligandos propuestos. Se espera que estos ligandos coordinen con la porción central como se muestra en la figura 1.6, con el nitrógeno libre en el anillo de

pirazolona<sup>38</sup> y el nitrógeno anillo de la piridina,<sup>34</sup> siendo estos dos últimos sitios de coordinación los que darán el carácter divergente al ligando, esperando que esta estructura favorezca la formación de un polímero de coordinación de alta dimensionalidad (recordar que los reportes hasta la fecha son principalmente de polímeros 1D y en este trabajo se busca la síntesis de uno 3D).



**Figura 1.7:** Ligandos propuestos (elaboración propia).

### 1.3. Colorantes y contaminación

Los colorantes corresponden a sustancias destinadas a conferir una determinada tonalidad o color a un producto, como por ejemplo a textiles, alimentos, plásticos, cosméticos, papelería, etc.<sup>22</sup> Esto hace a los colorantes una pieza clave en el desplante visual de un sin número de bienes de consumo, por lo que juegan un rol importante en la economía de muchos países,<sup>39, 40</sup> esto viene acompañado de una producción y demanda anual de más de  $7 \times 10^5$  toneladas,<sup>22</sup> con una tendencia sostenida al alza.<sup>40</sup> No obstante, los colorantes tienen un impacto ambiental debido a su capacidad de absorber luz visible, lo que disminuye la

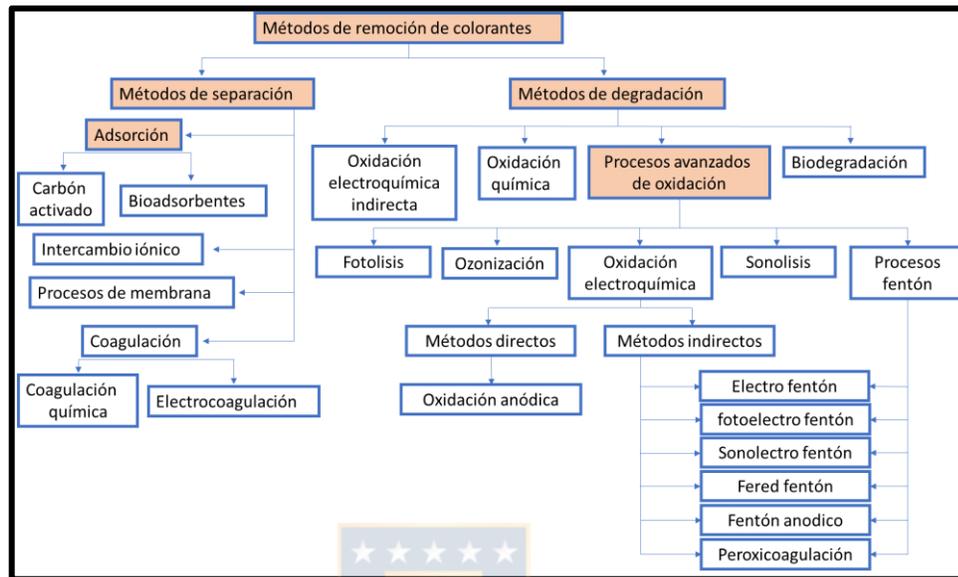
actividad fotosintética de los organismos en cuerpos de agua, perjudicando el equilibrio en el ecosistema.<sup>22, 41</sup> Otro aspecto preocupante de los colorantes es su toxicidad, por ejemplo, Shen y colaboradores encontraron que el violeta básico 14 y el rojo directo 28 poseen un LC<sub>50</sub> (concentración con desenlace letal para el 50% de la muestra) del orden de los µg/mL en larvas de pez cebra, ascendiendo a una mortalidad del 100% con dosis del orden de los mg/mL, ocasionando problemas hepáticos y cardiovasculares.<sup>42</sup> Por otra parte, Sasaki y colaboradores estudiaron diferentes aditivos alimenticios en ratones, llegando a la conclusión que los colorantes tales como floxina, amaranto, eritrosina, tartrazina, entre otros, son los más perjudiciales para la salud debido a su genotoxicidad en el tracto digestivo con dosis entre 10 y 100 mg/kg, y en algunos casos cercana a la dosis diaria recomendada.<sup>43</sup> Los colorantes azoicos son los más usados, pero también de los más peligrosos debido a su toxicidad (actividad carcinogénica y mutagénica principalmente), tanto del colorante como de sus productos de degradación (principalmente aminas aromáticas), perjudicando al sistema endocrino y a órganos como el hígado, riñón y vaso entre otros.<sup>44</sup> En resumen, estos y otros estudios dejan en evidencia el peligro que representa a la salud algunos colorantes.

**Tabla 1.1: Colorante no fijado.<sup>40</sup>**

<b>Fibra</b>	<b>Tipo de colorante</b>	<b>Colorante no fijado (%)</b>
Lana y nailon	Ácidos/ reactivos para lana	7-20
	Pre-metalizado	2-7
Algodón y rayon	Azoicos	5-10
	Reactivos	20-50
	Directos	5-20
	Pigmentos	1
	<i>Vat dye</i>	5-20
	Sulfurados	30-40
Poliéster	Disperso	8-20
Acrílico	Modified basic	2-3

En la tabla 1.1 se informan los porcentajes de diferentes tipos de colorantes no fijados para algunos textiles, que en algunos casos alcanza entre 40 y 50 %, generándose de este modo efluentes cargados de colorantes, que dañaran los cuerpos de agua a los que llegan, ya sea por su toxicidad o por impedir la penetración de la luz. Haciendo una extensa recopilación O'Neill y colaboradores encontraron que la mayoría de los efluentes descargados al medio ambiente poseen concentraciones de colorantes que oscilan entre 10 y 250 mg/L (no excluyendo concentraciones más elevadas) y una coloración de 1000-1500 ADMI,<sup>45</sup> lo que corresponde a soluciones altamente coloreadas.

### 1.3.1. Tratamiento de aguas coloreadas



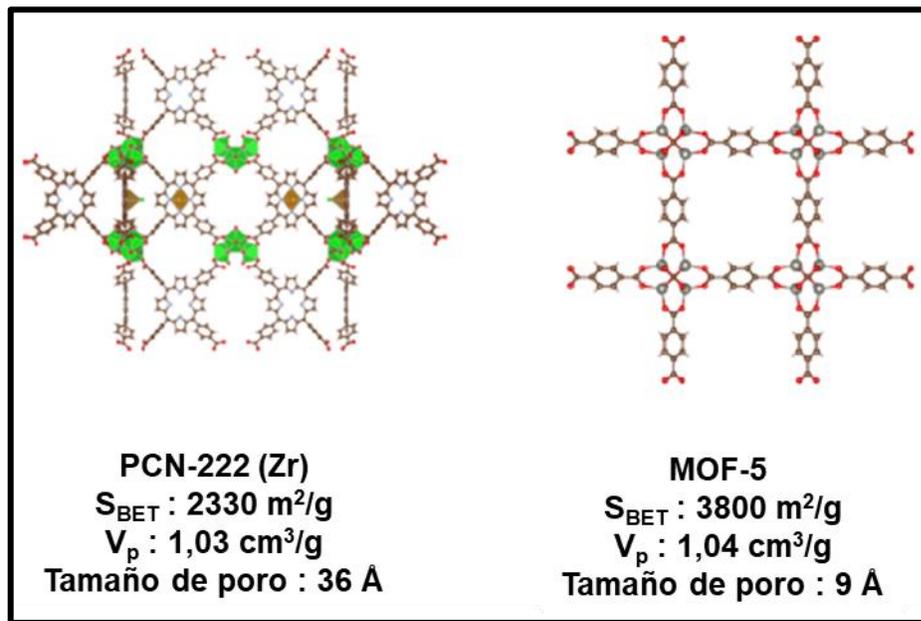
**Figura 1.8:** Técnicas de separación y degradación en tratamiento de aguas (imagen modificada).<sup>46</sup>

El tratamiento de efluentes con colorantes es de suma importancia, pues como se señaló con anterioridad, estos suponen un riesgo tanto para la salud humana como para el ecosistema en concentraciones bajas del orden de los  $\mu\text{g/mL}$ . A grandes rasgos los tratamientos de aguas pueden dividirse en dos métodos (figura 1.8), los métodos de separación (que permiten limpiar el agua a través de la sustracción de los contaminantes) y métodos de degradación (transforman o destruyen el contaminante, idealmente en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  u otra sustancia inocua), estos últimos son los más deseados, al ofrecer la posibilidad de eliminar por completo el contaminante.<sup>46</sup> Estos dos tipos de tratamiento a su vez se puede dividir en tres grandes ramas, tratamientos físicos (filtración, adsorción, etc.),

biológicos (degradación con bacterias, hongos, etc.) y químicos (oxidación, degradación catalítica, etc.). En general los tratamientos de degradación de tipo biológico son los más usados para la materia orgánica, debido a su eficiencia, facilidad de implementación y bajo costo,<sup>47</sup> no obstante la degradación de colorantes presenta complejidades debido a su toxicidad y la de sus productos de degradación.<sup>40, 46, 48</sup> En cuanto a los procesos tradicionales de oxidación estos muchas veces resultan insuficientes para la degradación de colorantes, debido a su resistencia a la oxidación química y oxidación fotoinducida.<sup>40, 47, 49</sup> Una alternativa prometedora dentro de los tratamientos químicos son los procesos de oxidación avanzada (llegando a porcentajes de decoloración del 80-99%), que usan diferentes métodos para generar especies reactivas de oxígeno,<sup>40</sup> no obstante, aun cuando sus resultados son muy alentadores, su uso en grandes volúmenes aún es un desafío, debido a la necesidad de contar con generadores de ozono, radiación, suministro constante de reactivos, catalizadores, personal capacitado, etc.<sup>40, 47</sup>

A diferencia de los métodos de degradación, los métodos de separación no se ven afectados por la toxicidad o la resistencia a la oxidación, por lo que se presentan como una de las principales alternativas para tratar los efluentes contaminados con colorantes. El punto débil de estos métodos es que no destruyen el contaminante, pero son eficientes en la remoción, generando aguas de alta calidad y de fácil implementación para tratar grandes volúmenes.<sup>47</sup> Dentro de estos métodos, la adsorción es uno de los preferidos para la remoción de

colorantes, debido a su versatilidad, fácil implementación y eficiencia,<sup>22, 47,50, 51</sup> siendo la afinidad adsorbente-colorante una de las variables determinantes en el método. Entre los diferentes adsorbentes existentes el carbón activado es el de uso más extendido,<sup>47, 51</sup> debido a su elevada superficie específica (500-1500 g/m<sup>2</sup>)<sup>50</sup> y la posibilidad de presentar interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , interacciones dipolares, de enlace hidrógeno o electrostáticas, con los colorante que resultan muy útiles para su remoción, las cuales pueden ser controladas en cierta medida por la fuente del carbón activado, tratamiento térmico y procesos de oxidación,<sup>22, 21</sup> llegando a presentar buenas capacidades de adsorción para diferentes colorantes, muchas veces del orden de los 200-400 mg/g y en algunos casos cerca de los 1000 mg/g.<sup>22, 52</sup> A pesar que el carbón activado posee un buen desempeño en la adsorción de contaminantes se buscan alternativas para este debido a su elevado costo y dificultad de regeneración para su reutilización.<sup>51, 53</sup> Dentro de las alternativas como adsorbentes los *metal-organic frameworks* (MOFs) han surgido como materiales atractivos, debido a su elevada superficie específica y volumen de poro (figura 1.9), cavidades funcionalizables para modular las interacciones adsorbente-adsorbato, manipulación del tamaño y forma del poro, etc.<sup>19, 54</sup>



**Figura 1.9:** Ejemplos de MOFs y sus características texturales (imagen modificada).<sup>19</sup>

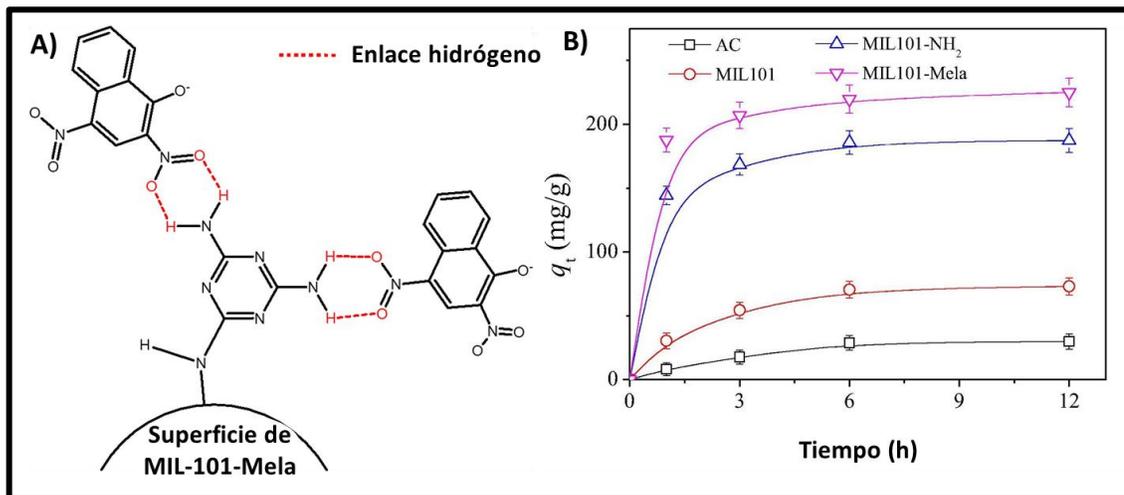
Un aspecto negativo de estos materiales es su alto costo de producción y pequeña escala de síntesis (del orden de los mg)<sup>49</sup>, no obstante, debido a su buen desempeño en diversos campos, entre ellos las adsorción de colorantes, se ha trabajado en reducir los costos de producción, como por ejemplo escalando las reacciones, incorporando sistemas de reacción más eficientes, eliminar el uso de solventes, reemplazar solventes orgánicos por agua, implementar sistemas de reciclaje, entre otros esfuerzos; que han permitido disminuir significativamente el costo de producción de los MOFs y aumentar la cantidad sintetizada.<sup>54</sup> Si bien es cierto que aún queda un largo camino en este aspecto, durante los últimos años se han obtenido avances significativos y las proyecciones son alentadoras.

Algunos de los MOFs que se han probado a escala piloto son el HKUST-1 (384 mg/g de sulfonamida en 15 minutos a 25 °C), UiO-66 (417 mg/g de sulfonamida en 10 minutos a 25 °C), y ZIF-8 (555 mg/g de ácido ftálico en 60 minutos).<sup>54</sup> En relación a la remoción de colorantes utilizando MOFs se han reportado muy buenos desempeños con porcentajes de remoción superior al 90% y capacidades de adsorción del orden de los 1000 mg/g. También se ha estudiado la capacidad de reutilización (varios reportes con aproximadamente 5 ciclos), sumado a esto su rápida adsorción desde unas pocas horas (2 a 6 horas) a menos de media hora.<sup>19, 49</sup> Algunos ejemplos de MOFs como buenos adsorbentes de colorantes son el MIL-68 (Al), con una capacidad de adsorción de rodamina b de 1111 mg/g en 10 minutos; el ZIF-8 cuenta con una capacidad de adsorción de malaquita verde de 1000 mg/g en 70 minutos; el ZIF-67 cuenta con una capacidad de adsorción de naranja ácido 7 de 738 mg/g, etc.<sup>55</sup>

Al momento de pensar en adsorber alguna sustancia es indispensable tener en consideración la naturaleza del adsorbato (sustancia a adsorber), dado que las posibles interacciones con el adsorbente (sustancia que adsorbe al adsorbato) dependerán de su estructura. Los colorantes presentan como rasgo común un esqueleto principal con varios enlaces  $\pi$  conjugados y grupos funcionales como alcoholes, aminas, ácidos, etc.<sup>22</sup> que les dan la habilidad de formar enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones dipolares, etc. La ocurrencia de estas interacciones está condicionada a variables como el solvente y el adsorbente,<sup>22</sup> existiendo una competencia entre las interacciones adsorbato-

solvente y adsorbato-adsorbente, por ejemplo, Meng y colaboradores estudiaron el MOF UPC-5l para la adsorción de rodamina b en acetona, agua, metanol, isopropanol cloroformo y dimetilsulfóxido, obteniendo mayores adsorciones en acetona, cloroformo y dimetilsulfóxido, mientras que en agua, metanol e isopropanol estas fueron casi nulas, lo cual atribuyeron a la capacidad del solvente de formar enlaces de hidrógeno con el colorante.<sup>56</sup>

Por otra parte, en función de las interacciones que presenta el adsorbato se debe elegir un adsorbente que interaccione favorablemente con el adsorbato y de esta manera maximizar la capacidad de adsorción.<sup>57</sup> Por ejemplo, Woo y colaboradores obtuvieron variantes del MIL-101 (Cr) incorporando grupos NH<sub>2</sub>, para poder formar enlaces de hidrógeno con los colorantes (*martius yellow*, *naphthol yellow S*, naranja G, y amarillo crepúsculo) (figura 1.10 A) y aumentar la cantidad adsorbida (figura 1.10 B). El desempeño de los MOF se comparó con carbón activado, que mostró una menor capacidad de adsorción para los cuatro colorantes usados en el estudio.<sup>58</sup>



**Figura 1.10:** a) Interacción MOF-colorante; b) cinética de adsorción de *martius yellow* (imagen modificada).<sup>58</sup>

Otro aspecto a tener en cuenta es el pH, que desempeña un rol importante en la adsorción de colorantes, debido a que este definirá el estado de ionización tanto del adsorbente como del adsorbato. Por ejemplo, Li y colaboradores estudiaron la adsorción de azul de metileno y anaranjado de metilo con el MOF-545, observando una dependencia del pH y su capacidad de adsorción. Para el azul de metileno (colorante catiónico) al aumentar el pH la adsorción mejoraba, pues al aumentar el pH el MOF adquiría una carga superficial negativa. Para el anaranjado de metilo (colorante aniónico) se vio un máximo de adsorción a un pH aproximado de 5, esto es porque a pH menores el MOF adquiere una carga superficial positiva y el colorante se protonó, por lo que se repelen, mientras que a pH superiores el MOF y el colorante tienen cargas negativas que se repelen.<sup>59</sup>

Otra variable relevante es la cantidad de adsorbato y adsorbente, que al ser mayores suelen significar una mayor cantidad adsorbida y un mayor porcentaje de remoción respectivamente. Esto se debe que al haber una mayor cantidad de adsorbato disponible se dará una mayor transferencia de masa desde la solución hacia el adsorbente, mientras que al contar con una mayor cantidad de adsorbente habrá más sitios activos disponibles, permitiendo alojar más adsorbato, lo que se traduce en un mayor porcentaje de remoción.<sup>60</sup>

Otra variable importante en la adsorción es la temperatura, donde hay que considerar la energía de la interacción adsorbato-adsorbente. Un aumento de la temperatura favorece la difusión y en consecuencia la adsorción, no obstante, una temperatura muy elevada puede provocar la desorción del adsorbato si es que sus interacciones con el adsorbente no son lo suficientemente fuertes. En resumen, la adsorción se verá perjudicada o favorecida por un aumento de temperatura (adsorción endotérmica y exotérmica respectivamente) dependiendo del balance entre la fuerza de las interacciones adsorbato-adsorbente y la energía cinética del adsorbato.<sup>22</sup>

Por las buenas cualidades que han demostrado los MOFs como materiales adsorbentes y por el problema de contaminación que supone el descarte de efluentes con colorantes sin tratar al medio ambiente es que este trabajo se propone el estudio de nuevos MOFs como adsorbentes de colorantes. Específicamente como la variación de un grupo funcional afectará las

interacciones MOF-colorante, lo cual se verá reflejado en su capacidad de adsorción. Para este fin se eligieron derivados de pirazolona, los cuales se han estudiado por su capacidad coordinante, además se conocen métodos sintéticos para la introducción de diferentes grupos funcionales en el derivado.



## 2. Hipótesis

Los MOFs sintetizados, a partir de Zn(II) y ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas, presentarán una mayor afinidad por el azul de metileno (colorante catiónico deficiente en densidad electrónica) al contar con un grupo dador de densidad electrónica (OCH<sub>3</sub>), por el contrario, un grupo sustractor de densidad electrónica (NO<sub>2</sub>) hará al MOF sintetizado tener una menor afinidad por el azul de metileno, mientras que al usar el anaranjado de metilo (colorante aniónico rico en densidad electrónica) se verá el comportamiento opuesto.



## 3. Objetivos

### 3.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de MOFs basados en Zn(II) y ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas frente a soluciones azul de metileno y anaranjado de metilo.

### 3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas.
- Caracterizar los ligandos a través de (FT-IR, Temperatura de Fusión, RMN, TGA (termogravimetría)).

- Sintetizar MOFs a partir de Zn(II) y los ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas.
- Caracterizar los MOFs sintetizados (FT-IR, TGA, PXRD (difracción de rayos-X de polvo), SCXRD (difracción de rayos-X de monocristal) y textural (isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno)).
- Estudiar la cinética de adsorción de los MOF's en soluciones acuosas de azul de metileno y anaranjado de metilo.
- Estudiar la capacidad de adsorción de los MOF's sintetizados en soluciones acuosas de azul de metileno y anaranjado de metilo.



## 4. Metodología

### 4.1. Técnicas de caracterización

Los compuestos orgánicos sintetizados fueron caracterizados por Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y punto de fusión (no corregido).

Los espectros de IR fueron registrados en un espectrómetro marca NICOLET FT-IT, modelo Magna 550. Se preparan disoluciones solidas de la muestra al 1% m/m en KBr, luego se comprime para formar una pastilla y se analiza en el infrarrojo medio (4000 a los  $400\text{cm}^{-1}$ ), informando valores de frecuencia en centímetros recíprocos ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ) y  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ) fueron medidos en un equipo Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100.6 MHz para  $^{13}\text{C}$ ); los desplazamientos químicos serán informados en ppm ( $\delta$ ) y desde campo bajo a campo alto. Las integrales corresponden al número de hidrógenos y todos los experimentos fueron llevados a temperatura ambiente. Para los experimentos de  $^1\text{H}$  se disuelven 10 mg de muestra en 0.60 mL de solvente deuterado y para los experimentos de  $^{13}\text{C}$  se disuelven 20 mg en 0.60 mL de solvente deuterado. Los espectros fueron analizados con el programa MestreNova 12.0.<sup>61</sup> La abreviación de multiplicidad de señales usada es: singlete

(s), doblete (d), triplete (t), doblete de dobletes (dd), doblete de tripletes (dt), triplete de tripletes (tt), quinteto (q) y sexteto (sxt).

La medición del punto de fusión se realiza en un microscopio óptico de luz polarizada Olympus BX51 con platina calentable INSTEC-HCS 302, conectado a un controlador de temperatura LINKAN TMS94, informando la temperatura en grados Celsius (°C).

Los polímeros de coordinación sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopia FT-IR, análisis termogravimétrico (TGA), isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos-X de monocristal y difracción de rayos-X de polvo.



El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza marca NETZSCH TG modelo 209 F1 Iris 220-1, en atmósfera de N<sub>2</sub>(g), en cápsulas de aluminio, con un incremento de temperatura de 10°C/min en el rango de 30 a 550°C.

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se realizaron con un analizador de área superficial y porosidad Tristar II, con un baño de nitrógeno líquido a -196°C, los valores de área BET, diámetro de poro y volumen de poro para la caracterización textural se determinaron con el software de interfaz TriStar II 3020 de manera automática.

La difracción de rayos-X de monocristal se realizó en un difractómetro Agilent Supernova, equipado con un monocromador de grafito con radiación de Cu ( $\lambda =$

1.5418 Å) a 293K. Los datos fueron indexados, integrados y escalados con CrysAlisPRO.<sup>62</sup> Las estructuras cristalinas fueron resueltas utilizando la técnica de métodos directos y se refinaron con una matriz completa de mínimos cuadrados de  $F^2$ , usando SHELXS-2014 y SHELXL-2014.<sup>63</sup> Todos los átomos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógenos correspondientes a los ligandos fueron ubicados geométricamente y refinados con un modelo direccional, los hidrógenos correspondientes a moléculas huésped fueron localizados según mapa de diferencia de Fourier. Los cálculos geométricos finales y la manipulación gráfica fueron llevados a cabo con los programas PARST97<sup>64</sup>, DIAMOND<sup>65</sup> y MERCURY<sup>66</sup>.

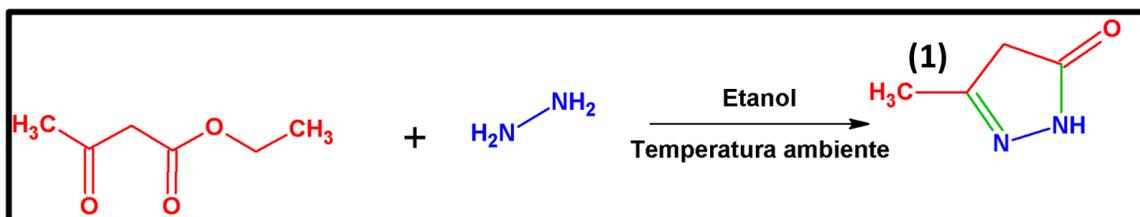
Las difracciones de rayos-X de polvo se realizaron en un difractómetro marca Agilent Supernova, equipado con un monocromador de grafito con radiación de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron montadas en porta muestras circulares con un diámetro interno de 1 cm, medidas en un rango entre 5 y 40°, con un paso de 0.02° y un tiempo de medida de 30 minutos.

La concentración de colorante en solución se determinó a través de una curva de calibración midiendo absorbancia con un espectrofotómetro UV-Vis Aquamate 800, en una cubeta de cuarzo con un camino óptico de 1 cm y volumen de 1 mL a 664 nm y 464 nm para el azul de metileno y el anaranjado de metilo respectivamente.

## 4.2. Trabajo experimental

### 4.2.1. Síntesis de Ligando

#### 4.2.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (1)



**Figura 5.1:** Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (elaboración propia).

En un vaso de precipitado de 600 mL se prepara una solución de acetoacetato de etilo, 64.1 mL (0.500 mol) en 100 mL de etanol, con constante agitación mediante un agitador magnético. Se añade gota a gota 30.7 mL (0.626 mol) de hidrato de hidracina 80% v/v (reacción exotérmica). Finalizada la adición, la agitación perdura hasta que la reacción llegue a temperatura ambiente. Luego esta solución se lleva a 5°C. La mezcla se filtra y se lava con etanol frío. Cristales blancos.

**Rendimiento:** 95%

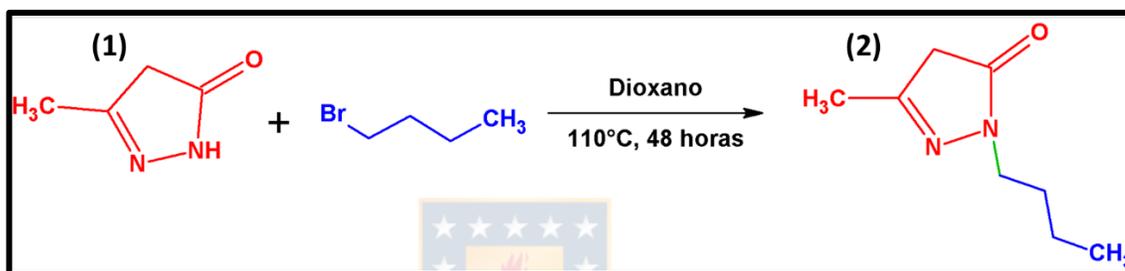
**P.F.:** 222°C - 224°C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3415 (N-H y O-H); 2974 y 2891 (C<sub>sp3</sub>-H); 1616 (C=C); 1552 (N-H).

$^1\text{H RMN (DMSO-d}_6\text{)}$ : 10.35 (s, 2H, O-H, N-H); 5.22 (s, 1H, CH); 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C RMN (DMSO-d}_6\text{)}$ : 11.2 (1C, CH<sub>3</sub>); 89.0 (1C, C-4); 139.4 (1C, C-3); 161.1 (1C, C-5).

#### 4.2.1.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (2)



**Figura 5.2:** Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (elaboración propia).

En un reactor de vidrio hermético (DURAN) de 250 mL se añaden 40.0 g (0.408 mol) de **1**, y 57.3 mL (0.530 mol) de 1-bromobutano, en 50.0 mL de dioxano como solvente, con agitación a 110°C por 48 horas. Transcurrido el tiempo se evapora todo el solvente en un rotavapor, se neutraliza el producto con NaHCO<sub>3</sub> 10% m/v y se procede a extraer con dos porciones de 80.0 mL de diclorometano, luego se seca la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y se concentra en rotavapor. El producto resultante se suspende en hexano, se calienta a ebullición, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se enfría a aproximadamente -15°C. Se filtra el sólido obtenido y es disuelto en el mínimo volumen posible de dietiléter ebulliciendo, la disolución se deja enfriar hasta temperatura ambiente y luego a

aproximadamente 5°C y se deja reposar por 24 horas. Transcurrido el tiempo se filtran los cristales blancos obtenidos.

**Rendimiento:** 40%

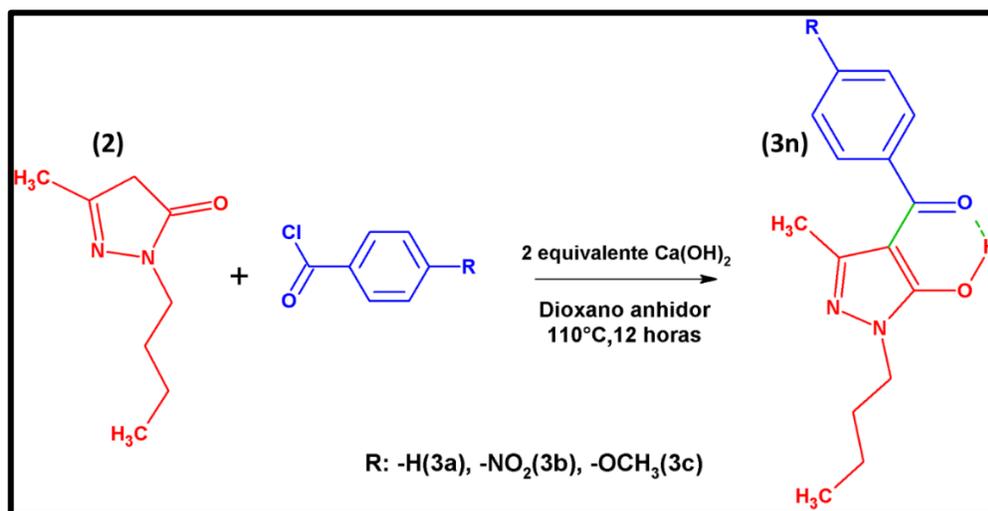
**P.F.:** 77°C - 80°C.

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 2933-2866 (C<sub>sp3</sub>-H); 1773 (C=O); 1551 (N-H).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 3.59 (t, J = 7.2 Hz, 2H, α-CH<sub>2</sub>); 3.17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, C-4); 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.62 (q, J = 7.3 Hz, 2H, β-CH<sub>2</sub>); 1.32 (sext, J = 7.3 Hz, 2H, γ-CH<sub>2</sub>); 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub> cadena).

**<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 172.1 (1C, C=O); 155.4 (1C, C-3); 43.8 (1C, α-CH<sub>2</sub>); 41.9 (1C, C-4); 30.5; 20.0 (2C, cadena); 17.1 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.8 (1C, CH<sub>3</sub> cadena).

#### 4.2.1.3. Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (3n)



**Figura 5.3:** Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (3n) (elaboración propia).

### Procedimiento general:

En un matraz de dos cuellos de 500 mL con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición, ambos con tubos desecantes, se disuelve 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**) en 1,4-dioxano seco. La mezcla se calienta y se agita con la ayuda de un agitador magnético para disolver completamente **2**, luego se adiciona hidróxido de calcio y se agita por 30 minutos adicionales. Se detiene el calentamiento y se deja enfriar por unos diez minutos (balón tibio al tacto), y desde un embudo de goteo se agrega el cloruro de ácido con un goteo constante y lento.

Posteriormente la mezcla de reacción se refluje por doce horas, se deja enfriar y se concentra en rotavapor, luego se neutraliza con HCl al 10% v/v. La mezcla resultante se extrae con diclorometano (3 x 70.0 mL). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y se evapora el solvente en un rotavapor. El producto resultante se disuelve en 50.0 mL de etanol y se calienta, una vez en ebullición se añaden 3.48 g de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (un mol por cada dos moles de **3n** teóricos) disueltos en 50.0 mL de agua ebuliendo y se mantiene la ebullición de la mezcla con agitación vigorosa por 30 minutos. La reacción se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, luego esta se enfría a aproximadamente 5°C y se deja reposar hasta el día siguiente. Luego se filtra el complejo metálico de Cu(II) y se lava con una porción pequeña de etanol/agua (1:1) fría, el sólido obtenido se vierte en HCl 10% v/v y se agita hasta su disolución. De la solución resultante se extrae la 4-acilpirazolona con

diclorometano (3 x 70.0 mL). La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y se evapora el solvente en un rotavapor. El producto se disuelve en 100.0 mL una mezcla etanol/agua (1:1) en ebullición, disuelto el producto la mezcla se deja enfriar y reposar hasta el día siguiente y se filtran los cristales formados. El proceso de cristalización se repite una o dos veces para obtener mayor pureza de ser necesario.

#### 4.2.1.3.1. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona (3a)

Se emplean 5.36 g (34.8 mmol) de **2**, 4.88 g (65.9 mmol) de Ca(OH)<sub>2</sub> y 5.3 mL (44.7 mmol) de cloruro de benzoilo en 100.0 mL de dioxano. Para la purificación por complejo de cobre se emplean 3.48 g (17.4 mmol) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Sólido blanco.

**Rendimiento:** 64%

**P.F.:** 114°C - 117 °C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3412 (O-H), 3021 (C<sub>sp2</sub>-H); 2925-2862 (C<sub>sp3</sub>-H); 1597 (C=O); 1597 y 1502 (C=C)

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 7.59 (dd, J = 6.9, 1.4 Hz, 2H, o-fenilo); 7.54 (tt, J = 7.2, 1.4 Hz 1H, p-fenilo); 7.47 (dt, J = 7.2, 1.1 Hz, 2H, m-fenilo); 3.94 (t, J = 7.2 Hz, 2H, α-CH<sub>2</sub>); 2.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.81 (q, J = 7.3 Hz 2H, β-CH<sub>2</sub>); 1.37 (sex, J = 7.4 Hz, 2H, γ-CH<sub>2</sub>); 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub> cadena).

**<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 193.2 (1C, C=O); 160.2 (1C, C<sub>sp2</sub>-O, heterociclo); 146.9 (1C, C-3 heterociclo) 138.6 (1C, C1-benceno); 131.5 (1C, C4-benceno); 128.3 (2C,

C2/C6-benceno); 127.7 (2C, C3/C5-benceno); 102.3 (1C, C-4 heterociclo); 45.7 (1C,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 30.9, 19.8 (2C, CH<sub>2</sub> cadena); 15.7 (1C, CH<sub>3</sub> C-3); 13.6 (1C, CH<sub>3</sub> cadena).

#### 4.2.1.3.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona (3b)

Se emplean 5.36 g (34.8 mmol) de **2**, 4.88 g (65.9 mmol) de Ca(OH)<sub>2</sub> y 8.38 g (44.7 mmol) de cloruro de 4-nitrobenzoilo en 100.0 mL de dioxano. Para la purificación por complejo de cobre se emplean 3.48 g (17.4 mmol) de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Sólido amarillo claro.

**Rendimiento:** 60 %

**P.F.:** 165°C - 167 °C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3423 (O-H); 3109-3060 (C<sub>sp2</sub>-H); 2932-2866 (C<sub>sp3</sub>-H); 1612 (C=O); 1612 y 1518 (C=C); 1518 y 1347 (-NO<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 8.34 (d, J = 8.6 Hz, 2H, fenilo, orto respecto NO<sub>2</sub>); 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 2H, meta respecto NO<sub>2</sub>); 3.95 (t, J = 7.2 Hz, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.81 (q, J = 7.3 Hz, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 1.36 (sext., J = 7.4 Hz, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>); 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub> cadena).

**<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 191.0 (1C, C=O); 159.8 (1C, C<sub>sp2</sub>-O heterociclo); 149.4 (1C, C1 - benceno); 146.5 (1C, C-3 heterociclo); 144.3 (1C, C-NO<sub>2</sub>); 128.6 (2C, C3/C5 benceno); 123.7 (2C, C2/C6 benceno); 102.4 (1C, C-4 heterociclo); 45.9 (1C,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 30.8; 19.8 (2C, cadena); 15.6 (1C, CH<sub>3</sub> C-3); 13.5 (1C, CH<sub>3</sub> cadena).

#### 4.2.1.3.3. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (3c)

Se emplean 5.36 g (34.8 mmol) de **2**, 4.88 g (65.9 mmol) de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y 6.05 mL (44.7 mmol) de cloruro de 4-metoxibenzoilo en 100.0 mL de dioxano. Para la purificación por complejo de cobre se emplean 3.48 g (17.4 mmol) de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sólido blanco.

**Rendimiento:** 67%

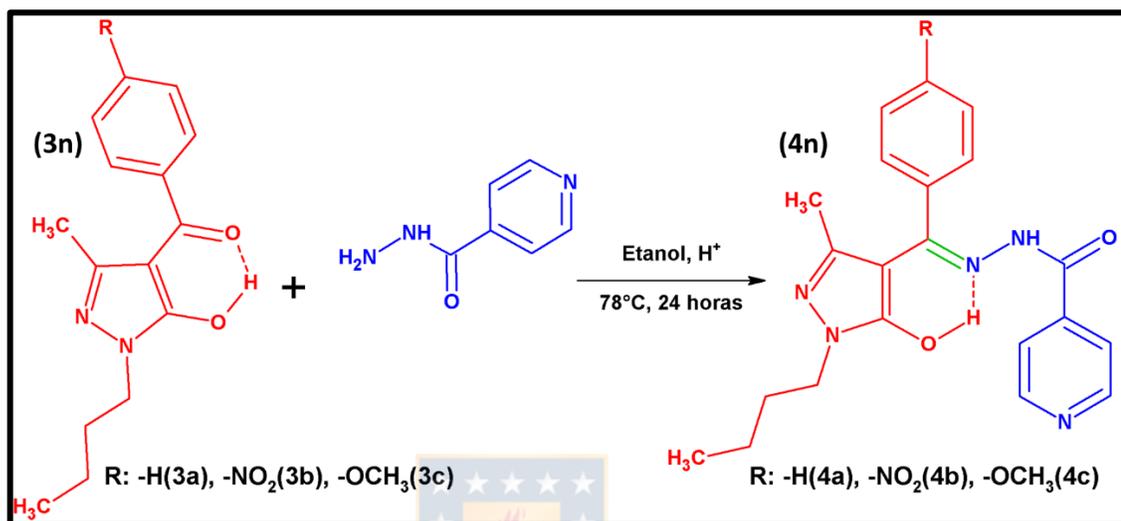
**P.F.:** 107°C - 110 °C

**FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3054 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ); 2932-2862 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ); 1615 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1615 y 1506 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 1254 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 10.29 (s, 1H, O-H); 7.61 (d, J = 8.6 Hz, 2H, fenilo, meta respecto  $\text{OCH}_3$ ); 6.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H, fenilo, orto respecto  $\text{OCH}_3$ ); 3.93 (t, J = 7.2 Hz, 2H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ); 3.87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ , C-3); 1.80 (q, J = 7.3 Hz, 2H,  $\beta\text{-CH}_2$ ); 1.36 (sext., J = 7.4 Hz, 2H,  $\gamma\text{-CH}_2$ ); 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$  cadena).

**$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):** 192.0 (1C,  $\text{C}=\text{O}$ ); 162.7 (1C,  $\text{C}-\text{OCH}_3$ ); 160.5 (1C,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$  heterociclo); 146.6 (1C, C-3 heterociclo); 131.0 (1C, C1-benceno); 130.4 (2C, C-2/C-6 benceno); 113.7 (2C, C-3/C-5 benceno); 102.2 (1C, C-4 heterociclo); 55.5 (1C,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ); 45.4 (1C,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ); 31.06; 19.9 (2C, cadena); 16.1 ( $\text{CH}_3$  anillo); 13.7 (1C,  $\text{CH}_3$  cadena).

#### 4.2.1.4. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)alquiliden] isonicotinoil hidrazonas (4n)



**Figura 5.4:** Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)alquiliden] nicotinoil hidrazonas (4n) (elaboración propia).

#### Procedimiento general:

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se agregan cantidades equimolares de la 4-acil-5-pirazolona y piridin-4-carbohidracida y se disuelven en etanol absoluto, además, se adicionan 4 gotas de ácido acético glacial como catalizador. La mezcla se refluxe por 24 horas. Terminada la reacción se traspasa a un vaso de precipitado de 250 mL y se añade agua caliente hasta alcanzar una solución de etanol entre 30 y 80 % v/v, usando el volumen inicial de etanol como referencia, se lleva a ebullición (asegurándose de que esté todo disuelto) y luego se lleva a temperatura ambiente, para finalmente enfriar a aproximadamente 5°C

hasta ver la aparición de cristales. De ser necesario se recristaliza desde una mezcla etanol-agua.

#### 4.2.1.4.1. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(fenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4a)

Se disuelven 1.00 g (3.9 mmol) de **3a** y 0.54 g (3.9 mmol) de piridin-4-carbohidracida en 40.0 mL de etanol absoluto, junto con 4 gotas de ácido acético glacial y se refluje por 24 horas. Terminada la reacción se añade agua caliente hasta alcanzar una solución etanol al 30% v/v, usando los 40.0 mL iniciales de etanol como referencia, se lleva a ebullición (asegurándose de que esté todo disuelto) y luego se lleva a temperatura ambiente, para finalmente enfriar a aproximadamente 5°C hasta ver la aparición de cristales. Se filtra el producto y se recristaliza desde una solución de etanol al 30% v/v. Sólido amarillo.

**Rendimiento:** 67%

**P.F.:** 203-205°C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3432 (O-H, N-H); 3057 (C<sub>sp2</sub>-H); 2963-2862 (C<sub>sp3</sub>-H); 1669 (C=O, amida); 1539 (N-H, amida).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 10.17 (s, 1H, NH, OH); 8.71 (d, 2H, J = 4.9 Hz, o- piridina); 7.78 (d, 2H, J = 5.0 Hz, m-piridina); 7.60 (t, 1H, J = 7.0 Hz, p-fenilo); 7.57 (d, 2H, J = 7.9 Hz, o-fenilo); 7.51 (t, 2H, J = 7.4 Hz, m-fenilo); 3.88 (t, 2H, J = 7.1 Hz, α-CH<sub>2</sub>); 1.78 (q, 2H, J = 7.3 Hz, β-CH<sub>2</sub>); 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.40 (sext., J = 7.4 Hz, 2H, γ-CH<sub>2</sub>); 0.96 (t, 3H, J = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub> cadena alifática).

**<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 162.3 (1C, C=O); 162.2 (1C, C<sub>sp2</sub>-O heterociclo); 154.5, 150.6, 148.3, 139.1, 132.5, 132.3, 129.8, 129.4, 121.2 (13C, aromático); 98.1 (1C, C-4 heterociclo); 45.1 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 31.1, 20.1 (2C, cadena alquílica); 16.1 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.8 (CH<sub>3</sub> cadena).

#### 4.2.1.4.2. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-nitrofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4b)

Se disuelven 1.00 g (3.3 mmol) de **3b** y 0.45 g (3.3 mmol) de piridin-4-carbohidracida en 40.0 mL de etanol absoluto, junto con 4 gotas de ácido acético glacial y se refluxe por 24 horas. Terminada la reacción se añade agua caliente hasta alcanzar una solución etanol al 80% v/v, usando los 40.0 mL iniciales de etanol como referencia, se lleva a ebullición (asegurándose de que esté todo disuelto) y luego se lleva a temperatura ambiente, para finalmente enfriar a aproximadamente 5°C hasta ver la aparición de cristales. Se filtra el producto y se recristaliza desde una solución de etanol al 80% v/v. Sólido amarillo.

**Rendimiento:** 67%

**P.F.:** 149°C - 151 °C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3340 (O-H, N-H); 3043 (C<sub>sp2</sub>-H); 2956-2866(C<sub>sp3</sub>-H); 1664 (C=O, amida); 1614 y 1520 (C=C); 1549 (N-H, amida); 1549 y 1343 (-NO<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):** 13.32 (s, 1H, N-H, O-H); 8.77 (d, 2H, J = 5.7 Hz, o-piridina); 8.31 (d, 2H, J = 8.5 Hz, orto respecto NO<sub>2</sub>); 7.84 (d, 4H, 2H fenilo meta respecto NO<sub>2</sub> + 2H m-piridina); 3.89 (t, 2H, J = 6.7 Hz, α-CH<sub>2</sub>); 1.68 (q, 2H, J = 7.1 Hz, β-

CH<sub>2</sub>); 1.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.29 (sex, 2H, J = 7.4 Hz, γ-CH<sub>2</sub>) 0.89 (t, 3H, J = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub> cadena alifática).

**<sup>13</sup>C RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):** 161.3 (1C, C=O); 160.1 (1C, C<sub>sp2</sub>-O heterociclo); 150.4, 149.2, 147.8, 144.2, 143.6, 140.6, 129.8, 123.7, 121.3 (13C, aromático); 98.0 (1C, C-4 heterociclo); 43.1 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 30.2, 19.1 (2C, cadena alquílica); 13.4 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.2 (CH<sub>3</sub> cadena).

#### **4.2.1.4.3. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c)**

Se disuelven 1.00 g (3.5 mmol) de **3c** y 0.48 g (3.5 mmol) de piridin-4-carboxihídrico en 40.0 mL de etanol absoluto, junto con 4 gotas de ácido acético glacial y se refluje por 24 horas. Terminada la reacción se añade agua caliente hasta alcanzar una solución etanol al 30% v/v, usando los 40.0 mL iniciales de etanol como referencia, se lleva a ebullición (asegurándose de que esté todo disuelto) y luego se lleva a temperatura ambiente, para finalmente enfriar a aproximadamente 5°C hasta ver la aparición de cristales. Se filtra el producto y se recristaliza desde una solución de etanol al 30% v/v. Sólido amarillo.

**Rend:** 67%

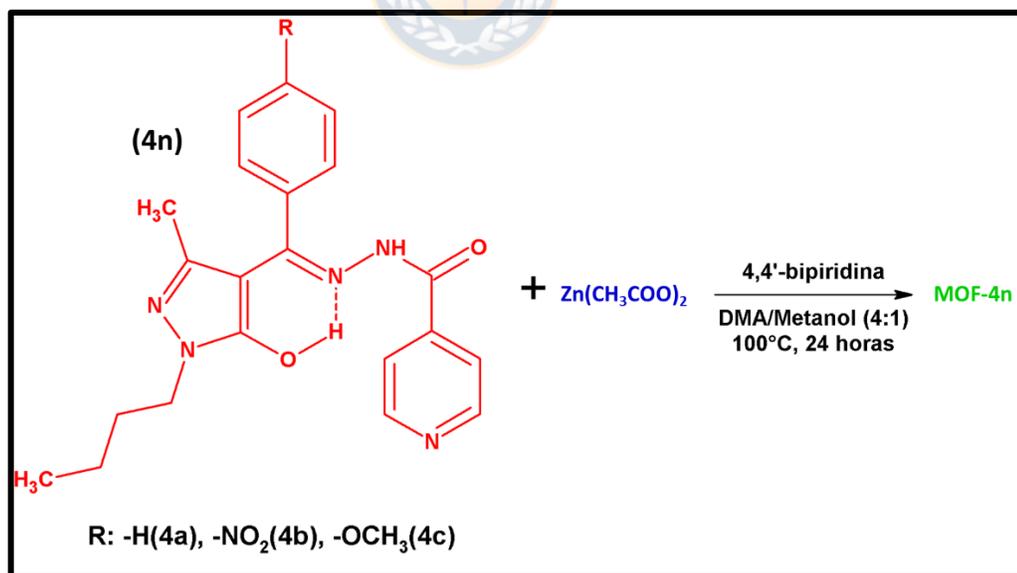
**P.F.:** 157°C - 160 °C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3429 (O-H, N-H); 3064 (C<sub>sp2</sub>-H); 2931-2862 (C<sub>sp3</sub>-H); 1673 (C=O, amida); 1607 y 1504 (C=C); 1538 (N-H, amida); 1256 (C-O).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 10.16 (s, 1H, NH, OH); 8.71 (s, 2H, o-piridina); 7.76 (d, 2H, J = 4.5 Hz, m-piridina); 7.51 (d, 2H, J = 8.6 Hz fenilo, meta respecto OCH<sub>3</sub>); 6.98 (d, 2H J = 8.7 Hz, fenilo, orto respecto OCH<sub>3</sub>); 3.89(t, 2H, J = 7.1 Hz, α-CH<sub>2</sub>); 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 1.77(q, 2H, J = 7.3 Hz, β-CH<sub>2</sub>); 1.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.39 (sext., 2H, J = 7.4 Hz, γ-CH<sub>2</sub>,); 0.96 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub> cadena alifática).

**<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 163.3 (1C, C=O); 162.4 (1C, C<sub>sp2</sub>-O heterociclo); 154.8, 150.6, 148.2, 139.1, 131.8, 124.1, 121.2, 114.8 (13C, aromáticos); 98.0 (1C, C-4 heterociclo); 55.7 (1C, O-CH<sub>3</sub>); 45.1 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 31.2, 20.1 (2C, cadena); 16.2 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.9 (CH<sub>3</sub> cadena).

#### 4.2.2. Síntesis de Polímeros de Coordinación



**Figura5.5:** Síntesis general de los **MOF-4n** (elaboración propia).

### **Procedimiento general (Síntesis solvotermal):**

En un reactor hermético se disuelven cantidades equimolares de **4n** y 4,4'-bipiridina, en una mezcla dimetilacetamida/metanol (4:1). Una vez homogeneizada la mezcla, se le añaden un equivalente de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se agita hasta la total disolución de las especies. Finalmente, se introduce la mezcla homogénea a la estufa a 100°C por 24 horas, terminado el tiempo, se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente; una vez frío, se filtra la mezcla y el sólido se lava con etanol hasta que este ya no se coloreó a simple vista. Luego se lava con abundante agua y finalmente un último lavado con una pequeña cantidad de etanol. Luego el producto es transferido a un vial, se le añade acetona y se mantiene con agitación por 1 hora a 350 rpm, transcurrido el tiempo se detiene la agitación y se deja reposar por 23 horas (cumpliendo un total de 24 horas sumergido en acetona), luego el sólido se filtra y se repite el proceso hasta que la acetona no adquiera coloración (mínimo 3 ciclos). Terminado el proceso de lavado el MOF se seca en una estufa de vacío a 60 °C.

#### **4.2.2.1. Síntesis de MOF-4a**

Se disuelven 100 mg de **4a** (0.265 mmol) y 41.4 mg de 4,4'-bipiridina (0.265 mmol) en 18.0 mL de una mezcla dimetilacetamida/metanol (4:1), una vez disueltos se añaden 58.2 mg de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.265 mmol). Sólido cristalino amarillo

**Rendimiento:** 85%

**Temperatura descomposición:** 483°C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3426 (O-H o N-H); 3064 (C<sub>sp2</sub>-H); 2953-2866 (C<sub>sp3</sub>-H); 1585 y 1503 (C=C).

#### **4.2.2.2. Síntesis de MOF-4b**

Se disuelven 112 mg de **4b** (0.265 mmol) y 41.4 mg de 4,4'-bipiridina (0.265 mmol) en 18.0 mL de una mezcla dimetilacetamida/metanol (4:1), una vez disueltos se añaden 58.2 mg de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O (0.265 mmol). Cristales aguja naranjas.

**Rendimiento:** 85%

**Temperatura descomposición:** 411°C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3415 (O-H o N-H); 3074 (C<sub>sp2</sub>-H); 2963-2866 (C<sub>sp3</sub>-H); 1584 y 1518 (C=C); 1518 y 1350 (NO<sub>2</sub>).

#### **4.2.2.3. Síntesis de MOF-4c**

Se disuelven 108 mg de **4c** (0.265 mmol) y 41.4 mg de 4,4'-bipiridina (0.265 mmol) en 18 mL de una mezcla dimetilacetamida/metanol (4:1), una vez disueltos se añaden 58.2 mg de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O (0.265 mmol). Cristales aguja amarillos.

**Rendimiento:** 85%

**Temperatura descomposición:** 415°C

**FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3422 (O-H o N-H); 3071 (C<sub>sp2</sub>-H); 2963-2862 (C<sub>sp3</sub>-H; 1582 y 1512 (C=C); 1248 (C-O).

**Tabla 4.1:** Información cristalográfica de **MOF-4c**.

<b>Ligando</b>	<b>4c</b>
<b>Formula molecular</b>	Zn[C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ].
<b>Masa molar (g/mol)</b>	470.9
<b>Color del cristal</b>	Amarillo
<b>Sistema cristalino</b>	Trigonal
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> 31c (159)
<b>a (Å)</b>	26.7586(5)
<b>b (Å)</b>	26.7586(5)
<b>c (Å)</b>	9.1143(3)
<b>Volumen de celda (Å<sup>3</sup>)</b>	5651.72(24)
<b>Densidad calculada (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.829988

#### 4.2.3. Cinética de adsorción de colorantes

Los ensayos de cinética de adsorción de azul de metileno y anaranjado de metilo se llevaron a cabo en viales de vidrio de 22 mL. Se utilizó una masa aproximada de 12.5 mg de MOF y se contactaron con 20.00 mL de una solución acuosa de colorante de aproximadamente 10.0 mg/L. El pH de las soluciones fue de 5.6 y 5.7 para azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente. Los contenedores fueron mantenidos en agitación constante a 223 rpm en un agitador orbital marca Heidolph a 25°, en intervalos de tiempo de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240 y 1440 minutos. Transcurrido el tiempo se tomó una alícuota de 1.800 mL y se centrifugó por 2.5 minutos a 10000 rpm en un tubo Eppendorf, luego se tomó una alícuota del sobrenadante de 0.250 mL y se diluye con 0.750 mL de agua

desionizada y se mide la absorbancia a 664 y 464 nm para el azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente. Todos los puntos se realizaron por triplicado y, adicionalmente, se realizó un experimento control para el azul de metileno, que consistió en una solución de colorante sin MOF, con el fin de corregir la pérdida de colorante por adsorción en los contenedores.

#### **4.2.4. Isotherma de adsorción de colorantes**

Los ensayos de isothermas de adsorción de azul de metileno y anaranjado de metilo se llevaron a cabo en viales de vidrio de 22 mL. Se utilizó una masa aproximada de 12.5 mg de MOF y se contactaron con 20.00 mL de una solución acuosa de colorante a diferentes concentraciones (5-160 mg/L). El pH de las soluciones fue entre 5.6 ( $C_0= 10$  mg/L) y 5.3 ( $C_0= 120$  mg/L) para azul de metileno y entre 5.7 ( $C_0= 10$  mg/L) y 5.9 ( $C_0= 120$  mg/L) para anaranjado de metilo. Los contenedores fueron mantenidos en agitación constante en un agitador orbital marca Heidolph a 25°C y 223 rpm por 24 horas aproximadamente. Transcurrido el tiempo se tomó una alícuota de 1.800 mL y se centrifugó por 2.5 minutos a 10000 rpm en un tubo Eppendorf, luego se tomó una alícuota del sobrenadante y se diluyó con agua desionizada, para obtener una concentración aproximada de 2.00 y 10.0 mg/L de azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente. Finalmente se mide la absorbancia a 664 y 464 nm para el azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente. Todos los puntos se realizaron por triplicado y, adicionalmente, se realizó un experimento control para el azul de

metileno, que consistió en una solución de colorante sin MOF, con el fin de corregir la pérdida de colorante por adsorción en los contenedores.



## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos

En la figura 5.6 se muestra la ruta sintética general para la obtención de los ligandos piridincarbohidracidas derivados de pirazolona. A continuación, se discutirán los aspectos más importantes de la síntesis y caracterización de los diferentes ligandos finales y sus compuestos intermedios.

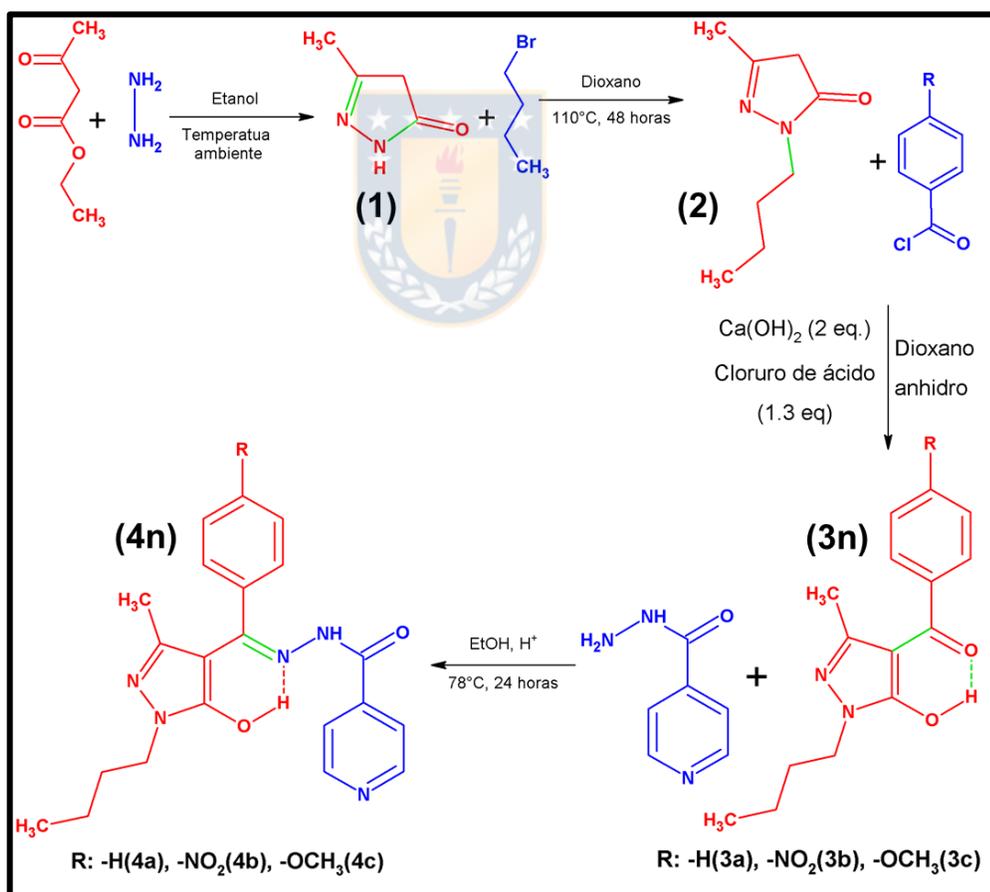


Figura 5.6: Ruta sintética de los ligandos (elaboración propia).

### 5.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (1)

El método sintético empleado para la obtención de **1** se basa en el reportado por Knorr en 1884,<sup>29</sup> este consiste en la condensación de un  $\beta$ -cetoéster (acetoacetato de etilo) y una hidracina. Esta reacción ocurre en dos pasos, el primero corresponde a la formación de una hidrazona por el ataque nucleofílico de la hidracina, el segundo paso corresponde a la sustitución con el éster, a través del ataque nucleofílico del nitrógeno libre de la hidracina, sustituyendo el  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  del acetoacetato de etilo. En este caso se utilizó hidrato de hidracina, porque aun cuando es posible acceder comercialmente a alquilhidracinas, la diversidad estructural de estas es reducida y los costos son poco atractivos para el área de los materiales.<sup>67</sup> Mediante temperatura de fusión, espectroscopia de FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se caracterizó e identificó **1**.

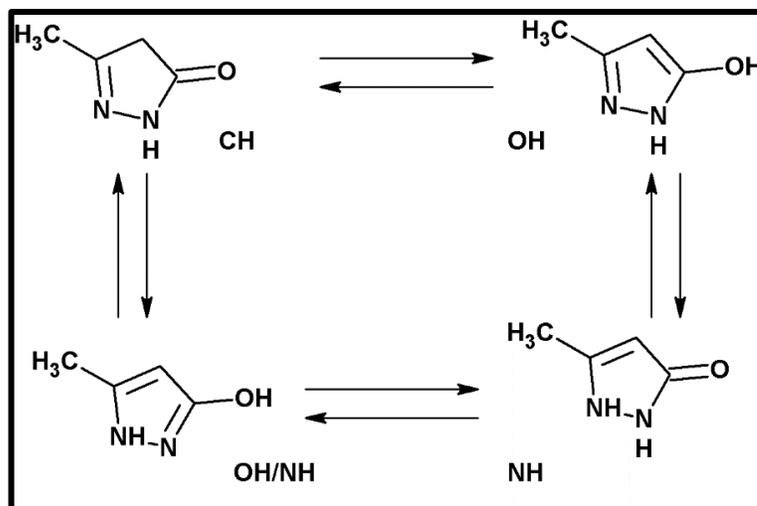
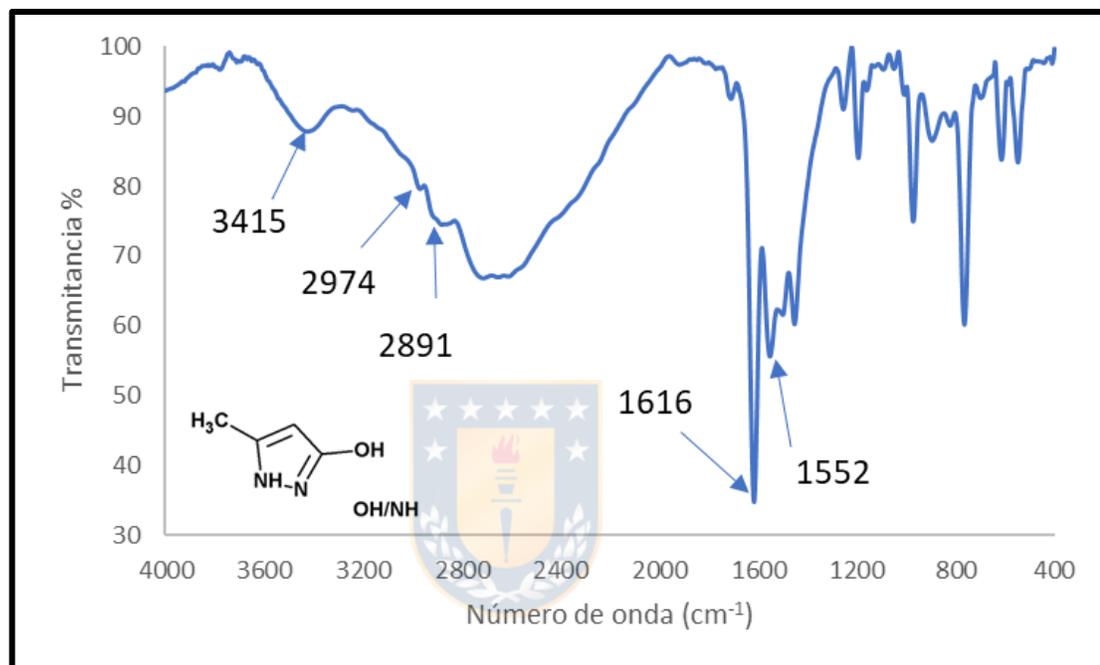


Figura 5.7: Tautómeros de **1** (imagen modificada).<sup>67</sup>

En la figura 5.7 se muestran los posibles tautómeros de **1** y se puede ver como algunos presentan un alqueno, carbonilo o un enol y otros no, cada grupo con señales características diferentes.

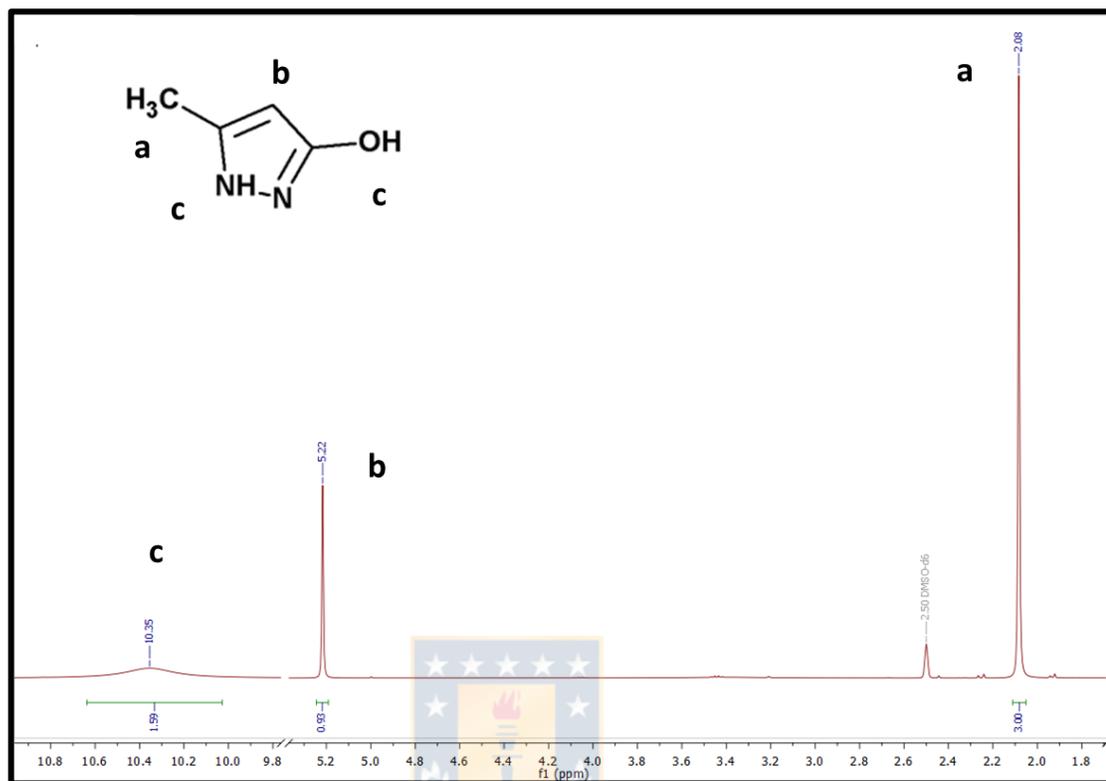


**Figura 5.8:** Espectro FT-IR de 3-metil-5-pirazolona (**1**) (elaboración propia).

En la figura 5.8 se presenta el espectro FT-IR de **1**, donde se observa una banda entre los 3500-2200 cm<sup>-1</sup>, atribuida al estiramiento O-H y N-H. Las diferentes posibilidades de interacciones de enlace hidrógeno provocan que esta se presente como una banda ancha. A 2974 y 2891 cm<sup>-1</sup> se ven dos bandas asociadas a tensiones C<sub>sp3</sub>-H, casi totalmente cubiertas por la banda ancha del O-H y N-H. Otras dos bandas importantes son las presentes a 1616 y 1552 cm<sup>-1</sup>, asociadas a tensiones C=C y flexiones N-H respectivamente. La falta de una

banda intensa cerca de  $1700\text{ cm}^{-1}$  apunta a la ausencia del carbonilo. Esta información sugiere que hay una predominancia del tautómero OH o NH/OH (figura 5.7), o de ambos en fase sólida. Estudios han demostrado que estas pirazolonas simples disueltas en dimetilsulfóxido, un solvente polar, se encuentran en forma NH/OH,<sup>67</sup> y al haber cristalizado **1** desde etanol, es posible que este sea también el tautómero predominante en nuestro caso.

A fin de corroborar la identidad de la molécula se realizó un RMN  $^1\text{H}$  (figura 5.9). En él se observan tres singletes, el primero a 2.06 ppm, que integra por tres hidrógenos y pertenece al  $\text{CH}_3$ , el segundo se encuentra a 5.22 ppm e integra por uno, perteneciente al hidrogeno de un alqueno, asignado al hidrógeno en el C-4. La última señal se encuentra a 10.35 ppm, la cual se integra por dos y se encuentra ensanchada, por el carácter ácido de estos hidrógenos, pudiendo ser una combinación del grupo O-H y N-H. Adicionalmente se realizó un RMN  $^{13}\text{C}$  (anexo figura 8.1) que muestra las cuatro señales esperadas. Esta información está en concordancia con lo reportado para el tautómero OH/NH.<sup>67</sup>



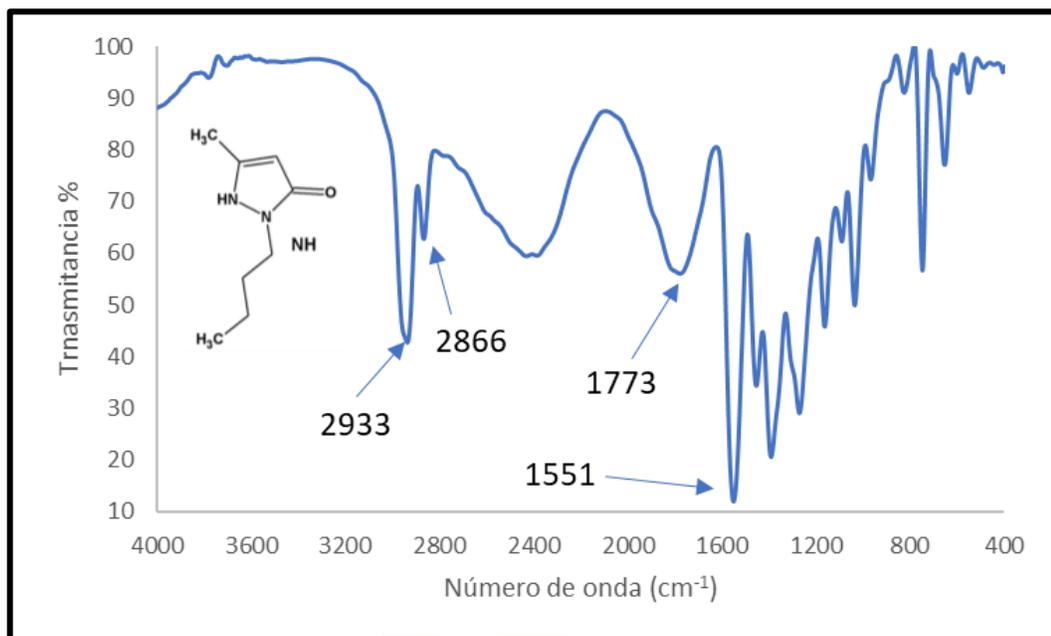
**Figura 5.9:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de 3-metil-5-pirazolona (**1**) en cloroformo (elaboración propia).

### 5.1.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**)

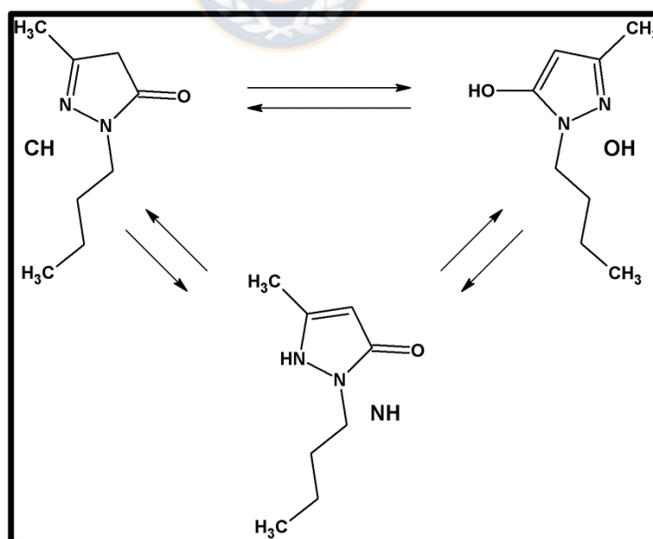
Por lo general las reacciones de alquilación se realizan en un solvente polar como dimetilformamida y en presencia de una base, esto facilita la formación de intermediarios iónicos, favoreciendo el ataque nucleofílico sobre el haluro de alquilo.<sup>68</sup> Al usar un solvente polar favorecería la prevalencia de los tautómeros con OH,<sup>67</sup> aumentando la probabilidad de una O-alquilación. A fin de disminuir la reactividad del O ante una reacción de alquilación se eligió un protocolo con un solvente de baja polaridad, que no favorece la formación de los tautómeros con

OH, y en ausencia de una base (una base generaría una especie O<sup>-</sup>),<sup>69</sup> para que el nitrógeno sea el mejor nucleófilo, ocurriendo preferentemente sobre el N-1,<sup>70</sup> dando el producto deseado.

Si bien el rendimiento de la reacción es regular (40%) la escasa disponibilidad de alquilhidracias comerciales y el alto costo,<sup>69</sup> de aquellas que existen convierten a este protocolo en la mejor alternativa a disposición para la ruta sintética planteada. Con el objetivo de mejorar el rendimiento de la reacción se probó aumentar el tiempo de reacción a 72 horas, no obteniéndose los resultados deseados; también se intentó realizar la reacción en tetrahidrofurano, con una temperatura de ebullición menor a la del dioxano (66 y 101 °C respectivamente), para evitar disminuir la disponibilidad de 1-bromobutano (temperatura de ebullición 102 °C), al encontrarse este en mayor cantidad en fase gas en las condiciones originales, no obteniéndose los resultados deseados. Mediante temperatura de fusión, espectroscopia de FT-IR, RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, se caracterizó e identificó **2**.



**Figura 5.10:** Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**) (elaboración propia).

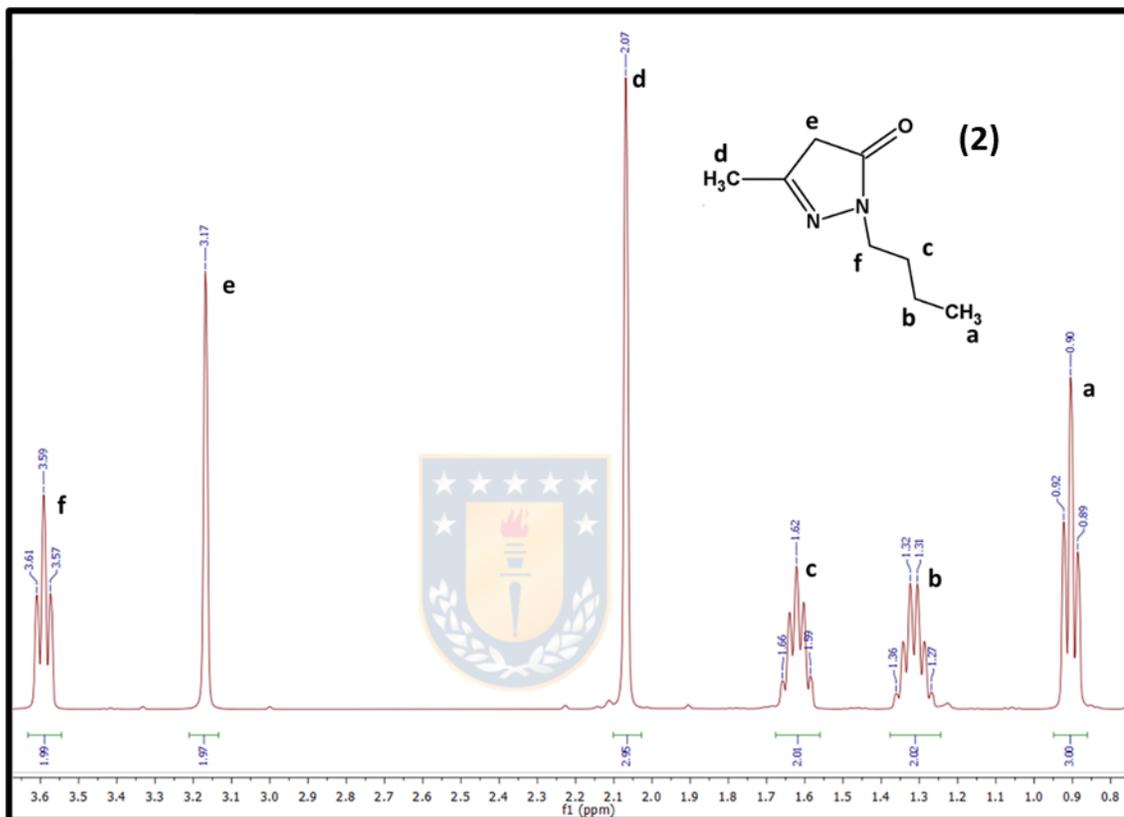


**Figura 5.11:** Tautómeros de **2** (imagen modificada).<sup>43</sup>

En la figura 5.10 se presenta el espectro FT-IR de **2**, donde se observan dos bandas definidas a  $2933\text{ cm}^{-1}$  y  $2866\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen a tensiones de los  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ , como las presentes en la cadena alquílica y el grupo metilo del C-3 del heterociclo. Superpuesta a estas bandas se observa una banda ancha entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $2200\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a estiramientos N-H y O-H y el enlace de hidrógeno que forma este grupo, con menor intensidad que en **1**, ya que al alquilar el N-1 disminuye la capacidad y variabilidad de formar enlaces de hidrógeno. Otra banda a destacar se encuentra a  $1773\text{ cm}^{-1}$ , característica del estiramiento del grupo C=O, ensanchada por la posible presencia de los tautómeros CH y NH (figura 5.11). A  $1551\text{ cm}^{-1}$  se ve una banda asignada a la flexión N-H. Estas últimas dos bandas permiten establecer que el tautómero predominante es el NH.

A fin de corroborar la identidad de la molécula se realizó un RMN  $^1\text{H}$  (figura 5.12). En él se observan seis señales que en su totalidad integran por catorce hidrógenos. A campo alto en 0.9 ppm se observa un triplete que integra por 3H, correspondiente al  $\text{CH}_3$  terminal de la cadena alquílica que acopla con dos hidrógenos del  $\gamma\text{-CH}_2$  (b) que se ubica en 1.32 ppm y se observa como un sexteto que integra por 2H. Luego en 1.64 ppm se observa un quinteto que integra por 2H, perteneciente al  $\beta\text{-CH}_2$  (c). En 2.07 ppm se observa un singlete que integra por 3H correspondiente al metilo unido a C-3 de la pirazolona, le sigue la señal en 3.17 ppm, donde se observa un singlete que integra por 2H, atribuido al  $\text{CH}_2$  en el anillo de pirazolona. Finalmente, en 3.59 ppm se observa un triplete que

integra por 2H, el cual se atribuye al  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> de la cadena alquílica. Todas las señales presentaron desplazamientos químicos dentro de lo esperado.



**Figura 5.12:** Espectro RMN <sup>1</sup>H de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**) en cloroformo (elaboración propia).

De forma complementaria, se realizó un RMN <sup>13</sup>C (anexo figura 8.2), el cual coincide con lo esperado para el compuesto **2**. Tras interpretar las señales se concluye que el tautómero presente en solución es el CH (figura 5.11), lo cual concuerda con lo encontrado en bibliografía: solventes de baja polaridad, como

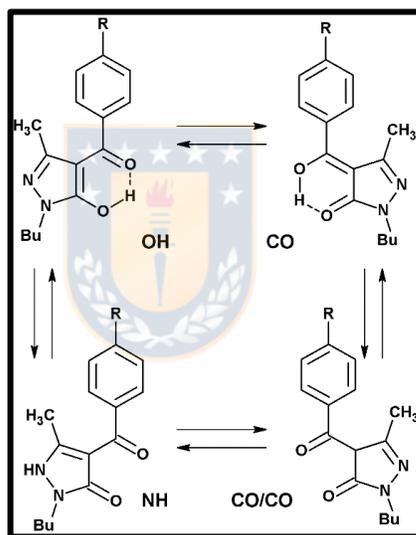
lo es el cloroformo, tienden a favorecer al tautómero CH; mientras que solventes polares favorecen a los tautómeros NH y OH.<sup>67, 71</sup>

### 5.1.3. 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (3n)

Hace muchos años los derivados acilados de pirazolona se obtenían a través de la reacción entre respectivos ésteres y pirazolona,<sup>69</sup> con rendimientos muy buenos en algunos casos, pero bastante pobre en otros, dado que, al utilizar etóxido de sodio como catalizador, era posible obtener una mezcla de los productos C- y O-acilados.<sup>69</sup> Una alternativa para aplacar esta desventaja en la obtención de estos compuestos, es el reordenamiento de Fries con  $ZnCl_2$  anhidro, convirtiendo el producto O5-acilado en el C4-acilado.<sup>69</sup> Posteriormente, se encontró que el reordenamiento Fries es viable usando una suspensión de  $Ca(OH)_2$  en dioxano y una pequeña cantidad de agua.<sup>69</sup> Es a raíz de este descubrimiento, que se modifica el procedimiento para la preparación de estos compuestos, realizando la reacción en un solo paso a través de una suspensión de  $Ca(OH)_2$  en dioxano seco con la pirazolona disuelta, para luego añadir el respectivo cloruro o anhídrido de ácido.<sup>69</sup> La quimioselectividad obtenida mediante estas modificaciones se debe a la capacidad coordinante del enolato, el cual se forma en el medio básico proporcionado por el  $Ca(OH)_2$ , el que una vez formado, coordina a los iones  $Ca(II)$ , protegiendo así al O y dirigiendo la reacción de acilación al C-4 de la pirazolona.<sup>72</sup> Una vez terminada la reacción se emplea la habilidad coordinante de las 4-acil-5-pirazolonas <sup>72</sup> para purificarlas mediante

la formación del complejo con Cu(II), para posteriormente destruirlo en medio ácido y recristalizar las acilpirazolonas desde una solución etanol-agua. Mediante temperatura de fusión, espectroscopia de FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se caracterizó e identificó los productos sintetizados.

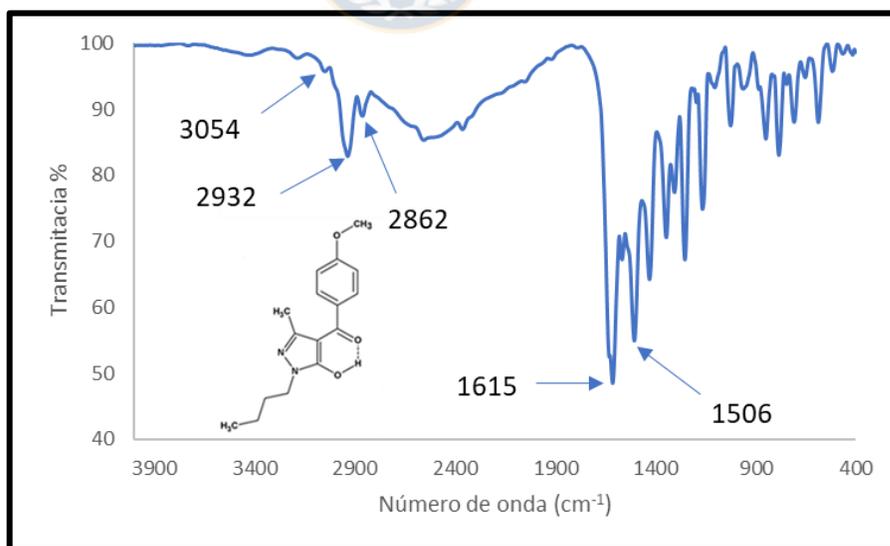
En la figura 5.13 se muestran los posibles tautómeros para las 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolonas sintetizadas.



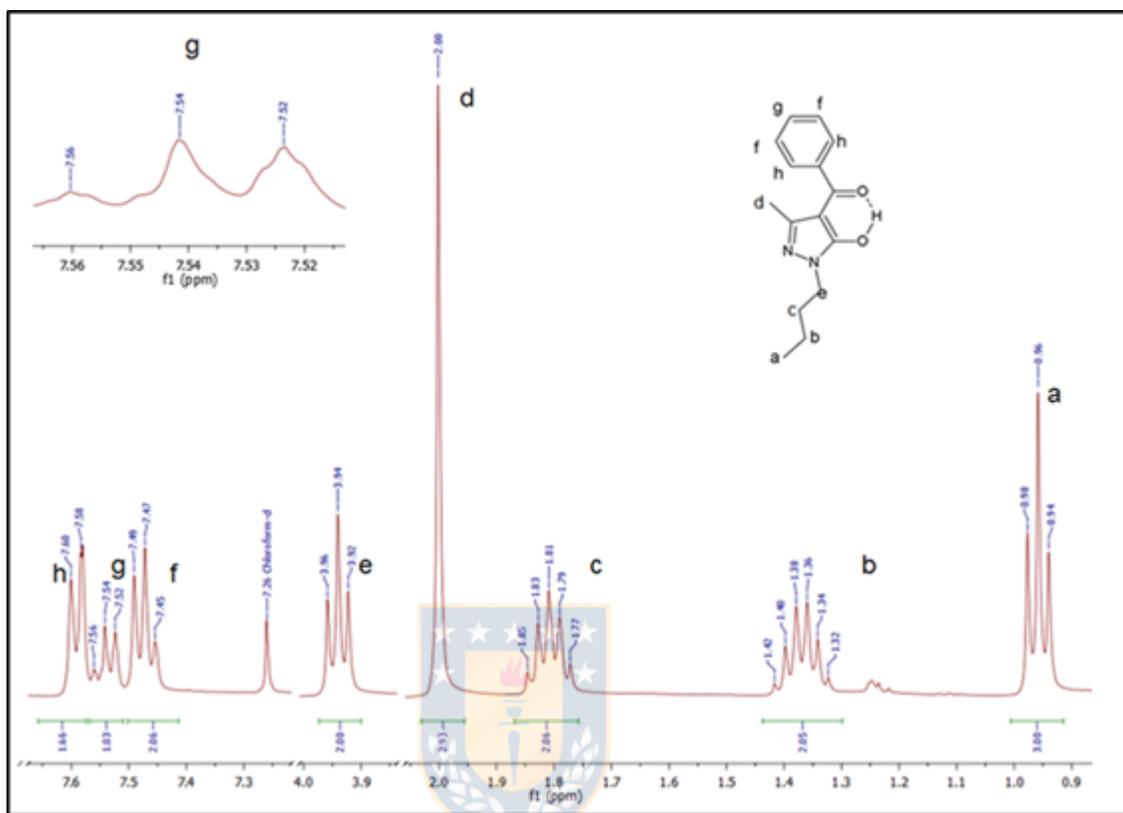
**Figura 5.13:** Tautómeros de **3n** (imagen modificada).<sup>73</sup>

A modo de ejemplo se analizará el espectro de FT-IR para el compuesto intermedio 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**3c**) (figura 5.14). Lo primero que se observa es una banda ancha desde  $\sim 3000$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente al estiramiento O-H, ensanchada por la formación del enlace hidrógeno intramolecular en enoles quelante ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ );<sup>73</sup> en  $3054\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico de intensidad débil, perteneciente a la tensión  $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$ . A menor

número de onda se ven dos bandas de mayor intensidad a 2932 y 2862  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a tensiones de los  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ . A 1615  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda de mayor intensidad, generada por el estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , un número de onda bajo para un carbonilo, pero concordante para sistemas similares reportados en bibliografía.<sup>73</sup> En 1506  $\text{cm}^{-1}$  y solapada con la de 1615 se ven las dos bandas pertenecientes al estiramiento  $\text{C}=\text{C}$  aromáticos, provenientes al anillo de benceno. Para el caso de los compuestos **3a** y **3b** la interpretación es análoga, solo que en el caso del compuesto **3b** se ven dos bandas de alta intensidad a 1518 y 1347  $\text{cm}^{-1}$ , generadas por el estiramiento asimétrica y simétrica del grupo  $\text{NO}_2$ . Esta información sugiera tanto la presencia del tautómero OH como CO (figura 5.13) en estado sólido.



**Figura 5.14:** Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**3a**) (elaboración propia).



**Figura 5.15:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona (**3a**) en cloroformo (elaboración propia).

A fin de corroborar la identidad de la molécula se realizó un RMN  $^1\text{H}$ , a modo de ejemplo, se analizará el caso de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona (**3a**) (figura 5.15). Se presentan ocho señales que integran en total por diecisiete hidrógenos. A campo alto se observa un set de señales centradas en 0.96, 1.37, 1.81, 2.00 y 3.94 ppm, correspondientes a la cadena alquílica en N-1 y al grupo  $\text{CH}_3$  en C-3. El desplazamiento, integración y multiplicidad coinciden para cada asignación del mismo modo que la observada en el compuesto **2**. A campo bajo se observan

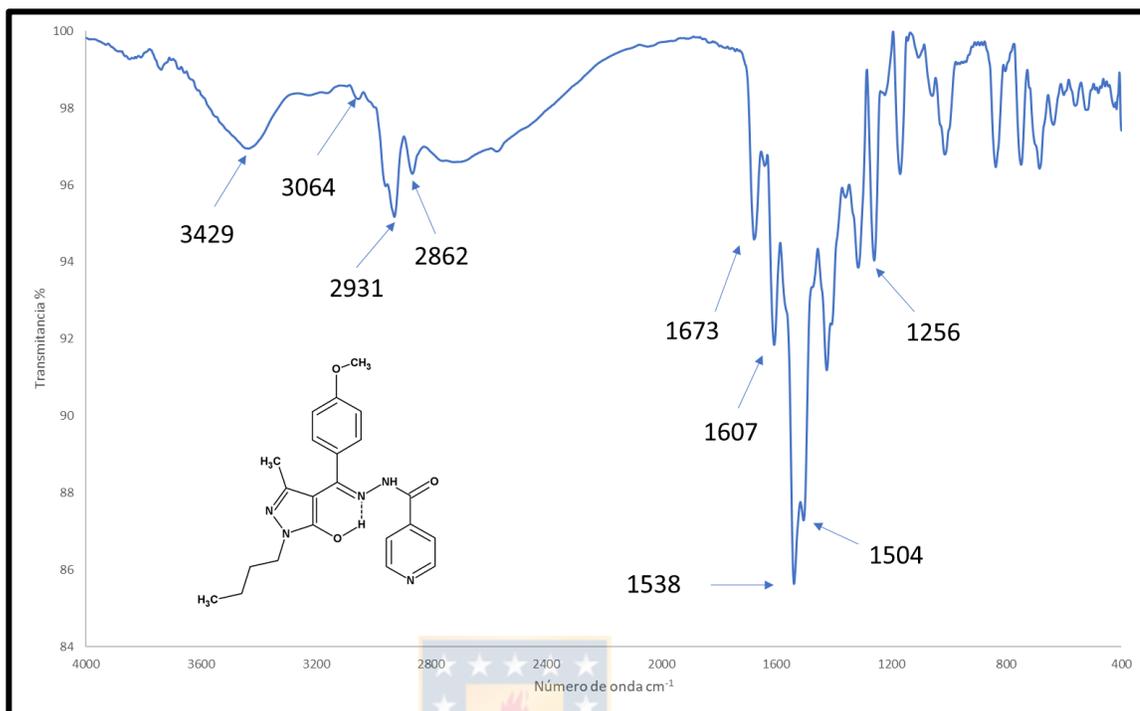
tres señales, pertenecientes al anillo de benceno. Centrada en 7.47 ppm se ve un triplete de dobletes mal definido en su segundo acoplamiento, pareciendo más bien un triplete con señales anchas, el cual integra por 2H pertenecientes a la posición meta. Centrado en 7.54 se ve un triplete de tripletes de baja definición, el cual integra por 1H, correspondiente al hidrógeno en para, finalmente centrado en 7.59 ppm se ve un doblete de dobletes débilmente definido que integra por 2H, correspondientes a los hidrógenos en posición orto. Las descripciones de los espectros para 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona (**3b**) (anexo figura 8.3) y 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**3c**) (anexo figura 8.4), son análogas a la presentada, salvo que la señal del hidrógeno en posición para no se observa, pues este H es reemplazado por los sustituyentes NO<sub>2</sub> y OCH<sub>3</sub>. En el caso de **3b** y **3c**, las señales aromáticas se transforman en dobletes bien definidos del tipo AA'BB' que integran por dos cada uno, desplazándose en **3b** a menor campo, por el efecto sustractor del sustituyente, quedando centrados en 8.34 ppm y 7.74 ppm (posición orto y meta respecto a NO<sub>2</sub>), y a mayor campo para **3c** por el efecto electrodador del sustituyente, quedando centrados en 7.61 ppm y 6.96 (posición meta y orto respecto OCH<sub>3</sub>), además en **3c** se añade un singlete en 3.87 ppm, perteneciente al metilo del grupo OCH<sub>3</sub>, también hay un singlete débil a 10.29 ppm perteneciente al protón ácido del enol en el C-5, siendo este el único compuesto de la serie en el que se puede apreciar esta señal, aun cuando los espectros para los tres compuestos fueron hechos en cloroformo. Que solo se vea este protón ácido en **3c** puede ser al efecto electrodador del

sustituyente sobre el sistema conjugado, haciendo este hidrógeno menos ácido que en los otros dos casos, disminuyendo el intercambio con el deuterio del solvente, permitiendo así su visualización. Todas las señales presentaron desplazamientos químicos dentro de lo esperado.

De manera complementaria, se realizaron RMN  $^{13}\text{C}$ , los cuales coinciden con lo esperado para los compuestos. (anexo figuras 8.5, 8.6 y 8.7 para **3a**, **3b** y **3c** respectivamente). Gracias a la presencia de una única señal con un desplazamiento característico de un C=O de cetona en el espectro de  $^{13}\text{C}$ , se estableció como único tautómero presente en solución el OH (figura 5.12), lo que se encuentra en concordancia con lo encontrado en bibliografía.<sup>70, 73</sup>

#### **5.1.4. N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)alquilidén] isonicotinoil hidrazonas (4n)**

Las hidrazonas se forman mediante la condensación de un aldehído o cetona e hidracina o alguno de sus derivados. La reacción es sencilla, se mezclan cantidades equimolares de ambos reactantes, ácido como catalizador y temperatura.<sup>74</sup> En este caso se hizo reaccionar la hidracida del ácido nicotínico con las 4-acil-5-pirazolonas sintetizadas. Mediante determinación de punto de fusión, espectroscopia de IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , se caracterizó e identificó cada uno de los productos sintetizados.



**Figura 5.16:** Espectro FT-IR de **4c** (elaboración propia).

A modo de ejemplo, se analizará el espectro FT-IR correspondiente **4c** (figura 5.16). Lo primero que se observa es una banda ancha de intensidad media que abarca, aproximadamente, desde 3500 a 2100 cm<sup>-1</sup> generada por las tensiones O-H y N-H y ensanchada por los enlaces de hidrógeno intra e intermolecular. A 3064 cm<sup>-1</sup> se ve otra banda de baja intensidad asociada a la tensión C<sub>sp2</sub>-H; a menor número de onda se ven dos bandas, una a 2931 cm<sup>-1</sup> y la otra a 2862 cm<sup>-1</sup>, generadas por las tensiones C<sub>sp3</sub>-H respectivamente. Una banda importante es el pico agudo que se ve en 1673 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al estiramiento C=O de la carbohidrazona.<sup>75</sup> A 1607 y 1504 cm<sup>-1</sup> se ven dos bandas asociadas el estiramiento del C=C aromático. A 1538 cm<sup>-1</sup> se ve una banda asociada la flexión

N-H de la carbohidrazona<sup>75</sup> y finalmente a 1256 cm<sup>-1</sup> se ve una banda del enlace C-O del metoxilo. Para el caso de los compuestos **4a** y **4b** las interpretaciones son análogas, salvo que para el caso de **4a** las bandas C=C parecen estar fusionadas a la prominente banda de la flexión N-H que se sitúa entre ambas y para **4b** aparecen dos bandas de alta intensidad a 1549 y 1343 cm<sup>-1</sup>, generadas por el estiramiento asimétrica y simétrica del grupo NO<sub>2</sub>. Esta información sugiera la presencia del tautómero OH (figura 5.13) en estado sólido.

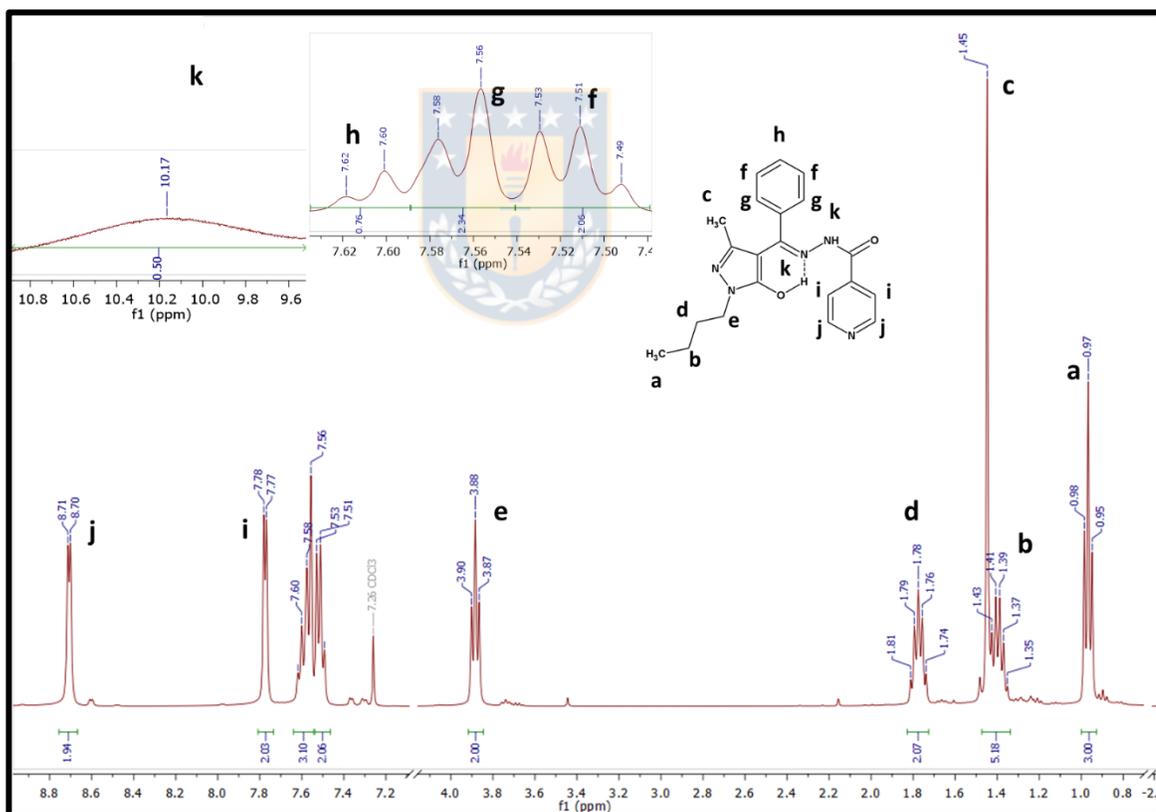


Figura 5.17: Espectro RMN <sup>1</sup>H de **4a** en cloroformo (elaboración propia).

A continuación, a modo de ejemplo se analizará el espectro RMN  $^1\text{H}$  para **4a** (figura 5.17). La descripción de estos espectros es análoga a la de sus precursores, salvo por la incorporación de los hidrógenos del anillo de piridina, un desplazamiento de la señal del metilo del anillo de pirazolona y, para el caso de **4a** una pérdida en la definición de las señales correspondientes al anillo bencénico.

El set de señales en centradas en 0.96, 1.40, 1.78 y 3.88 ppm corresponden a la cadena alquílica que se ha descrito anteriormente, mientras que el metilo del C-3 del anillo de pirazolona se desplaza a 1.45 ppm. Trabajos anteriores realizados en el laboratorio sugieren que esto puede deberse al anillo de benceno y un efecto apantallador de su nube  $\pi$ , pues en un compuesto similar usando un grupo metilo en lugar de fenilo no presentó dicho desplazamiento (anexo figura 8.8). Esto puede ocurrir por un posible cambio conformacional en la orientación del fenilo respecto a los compuestos intermedios **3n** al formar la hidrazona. Continuando con las demás señales, centrado en 7.51 ppm se ve un triplete que integra por dos hidrógenos correspondiente a los en posición meta en el anillo de benceno, luego centrados en 7.57 y 7.60 se ven superpuestos un doblete y un triplete que integran por uno y dos hidrógenos respectivamente, señales que pueden ser atribuidas a los hidrógenos en posición orto y para del anillo de benceno. Cabe mencionar que las señales del anillo de benceno se encuentran un poco distorsionadas entre sí, haciendo que las constantes de acoplamiento no se correspondan muy bien entre sí ( $J = 7.0, 7.9$  y  $7.4$  Hz respectivamente). A

menor campo se observan dos dobletes centrados en 7.78 ppm y 8.71 ppm, ambos integrando por dos, correspondientes a los hidrógenos meta y orto del anillo de piridina. Finalmente, a 10.17 ppm se ve un singlete ancho que puede pertenecer al hidrogeno ácido del enol o de la carbohidrazona.

Para el caso de **4b** (anexo figura 8.9) y **4c** (anexo figura 8.10) las asignaciones son similares, las diferencias más importantes están en el anillo de benceno, donde se pierde la señal del hidrógeno en posición para. Debido a la baja solubilidad de **4b** en cloroformo sus espectros se realizaron en dimetilsulfóxido. Centrado en 7.84 se ve una superposición de dos dobletes que integran por un total de cuatro hidrógenos, dos de estos pertenecientes a las posiciones meta del anillo de piridina y los otros dos de los hidrógenos en posición meta respecto al grupo nitro. A menor campo se observan dos dobletes centrados en 8.31 y 8.37 ppm, cada uno integrando por dos hidrógenos, pertenecientes a los hidrógenos orto respecto al grupo nitro y a los hidrógenos orto del anillo de piridina respectivamente, finalmente en 13.32 ppm se observa un singlete ancho que integra por uno, que puede pertenecer al hidrogeno ácido del enol o de la carbohidrazona, que se encuentra a campo más bajo que en **4a** y **4c** producto de la interacción con el dimetilsulfóxido, una molécula altamente polar. En cuanto a **4c**, los hidrógenos correspondientes al anillo de benceno forman dobletes que integran por dos en 7.51 ppm y 6.98 ppm para los hidrógenos en posición meta y orto respecto al grupo metoxi, respectivamente. También se observa un singlete que integra por tres en 3.85 ppm, perteneciente al grupo OCH<sub>3</sub> y otro singlete

ancho en 10.16 ppm, que puede pertenecer al hidrógeno ácido del enol o de la carbohidrazona.

De manera complementaria, se realizaron RMN  $^{13}\text{C}$ , los cuales coinciden con lo esperado para los compuestos. (anexo figuras 8.11, 8.12 y 8.13 para **4a**, **4b** y **4c** respectivamente). La similitud de las señales con las de los compuestos intermedios **3n** hace pensar que los ligandos finales **4n** también se encuentran en su forma OH (figura 5.13) en los espectros de RMN.



## 5.2. Síntesis y Caracterización de MOFs

Usando como referencia principal el trabajo de Xu y colaboradores se optimizó la reacción, con el fin de favorecer la formación de monocristales aptos para mediciones de difracción de rayos-X de monocristal, hasta llegar a los protocolos presentados en la metodología. En el protocolo usado por Xu y colaboradores se usan cantidades equimolares de ligando,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 4,4'-bipiridina, en metanol a reflujo por 4 horas.<sup>34</sup> Usando dichas condiciones se obtuvo un sólido amarillo aparentemente policristalino a los segundos de iniciada la reacción. De acuerdo a la bibliografía consultada el método más empleado en la síntesis de polímeros de coordinación es la síntesis solvotermal,<sup>49, 11, 57, 76</sup> que consiste a grandes rasgos en una solución de ligando y sal metálica sometida a temperatura en un reactor hermético por un tiempo determinado.<sup>76</sup> Usando la síntesis solvotermal e incorporando dimetilacetamida como solvente a la reacción las especies formadas se mantenían más tiempo en solución, permitiendo la formación de agregados moleculares mayores, favoreciendo el crecimiento de cristales en lugar de una precipitación instantánea que se obtenía al usar metanol y reflujo. En cuanto al ajuste de temperatura se encontró que en el rango de 100 a 120 °C se obtenían los mejores resultados, a temperaturas menores (80 °C) no se obtenían monocristales de tamaño adecuado para su medición, mientras que a temperaturas mayores (160 °C) se descompone el solvente y no se observaba la aparición de cristales. A través del protocolo desarrollado fue posible obtener monocristales para **MOF-4b** y **MOF-4c**, pero en el caso del **MOF-4a** solo se

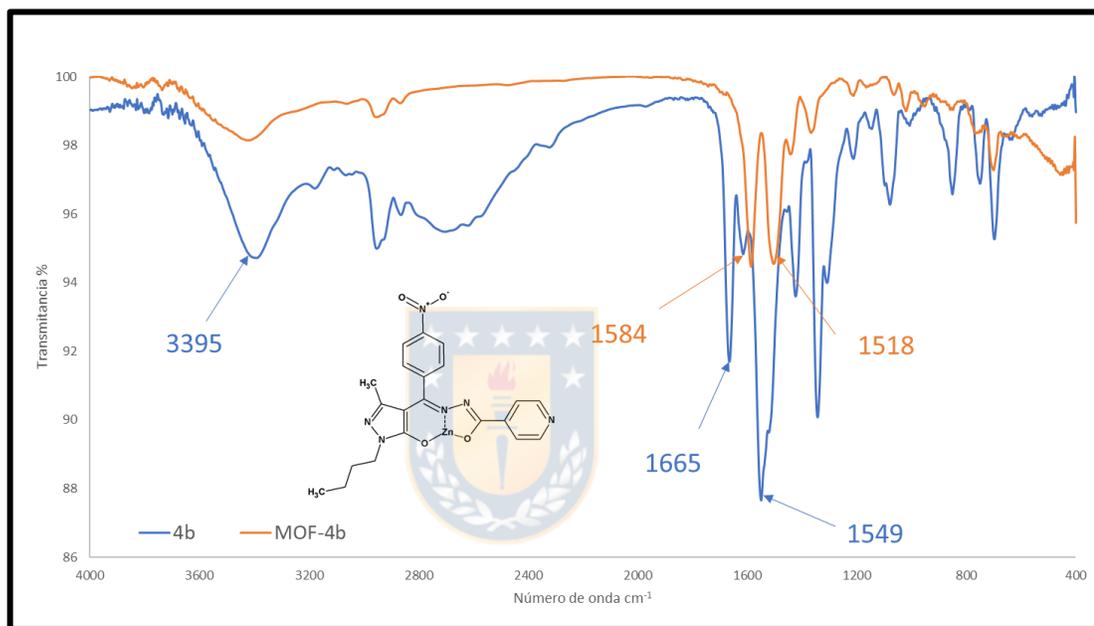
obtuvo un sólido policristalino, por lo que no fue posible determinar su estructura cristalina. Una diferencia que vale la pena mencionar respecto a lo obtenido por Xu y colaboradores es que ellos usaron la 4,4'-bipiridina como un coligando (segundo ligando),<sup>34</sup> pero en nuestro caso en lugar de actuar como coligando cumplió el papel de base o modulador, pues al no utilizarlo en la reacción se observaba una reducción del rendimiento y del tamaño y calidad de los cristales obtenidos. No se probó realizar la reacción con otras bases, pero sería un estudio interesante conocer el rol específico que cumple la 4,4'-bipiridina en la construcción del MOF.



### 5.2.1. Caracterización espectroscópica y térmica de MOFs

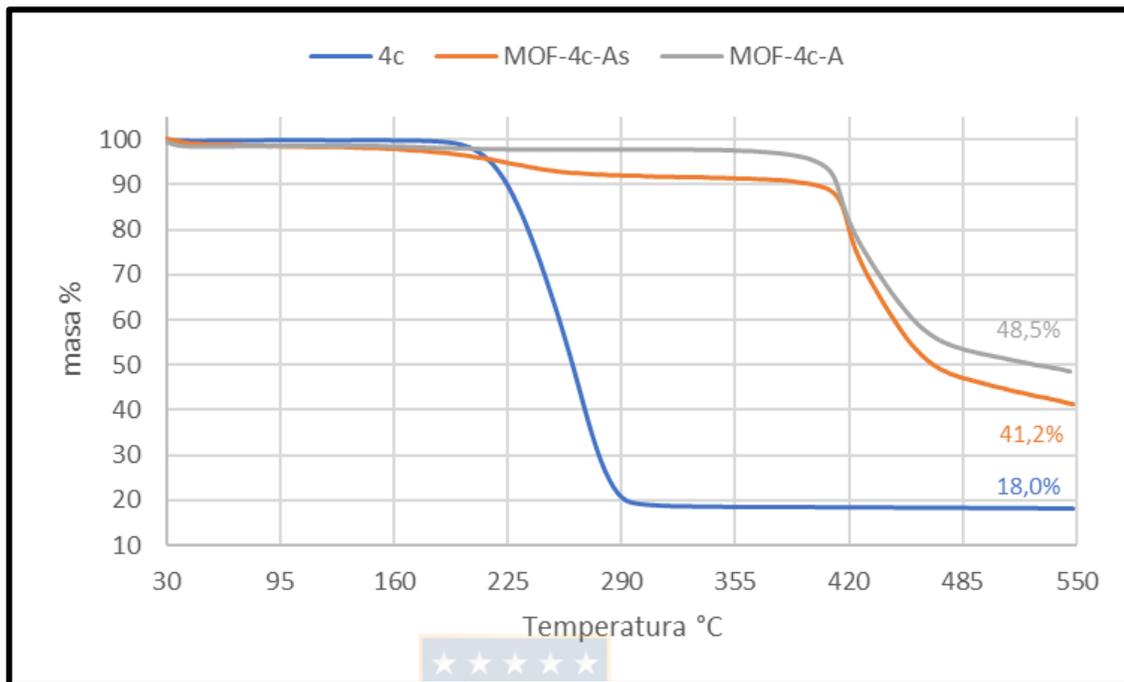
A fin de corroborar la obtención del MOF se realizó un análisis FT-IR, el cual puede indicar si el ligando se encuentra o no coordinando al ion Zn(II). A modo de ejemplo, en la figura 5.18 se muestra el caso para **4b** – **MOF-4b**, que según bibliografía por el modo de coordinar de estos ligandos se espera ver una pérdida de la banda ancha en la zona de los 3500 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a las tensiones O-H y N-H, ensanchada por enlaces de hidrógeno, también se espera ver la desaparición de las bandas en 1665  $\text{cm}^{-1}$  asociada la tensión C=O y la banda en 1549  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la flexión del N-H de la carbohidrazona.<sup>34</sup> Adicionalmente se ven mejor definidas las dos bandas a 1584 y 1518  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a tensiones C=C aromáticas que antes se solapaban con la banda a 1549  $\text{cm}^{-1}$  de mayor intensidad. Al comparar los espectros infrarrojos del ligando libre y del

ligando coordinando al ion metálico se ven los cambios reportados en bibliografía, lo que indica que la síntesis del compuesto de coordinación fue exitosa. Las comparaciones para **4a – MOF-4a** y **4c – MOF-4c** se encuentran en anexo figuras 8.14 y 8.15 respectivamente.



**Figura 5.18:** Comparación de FT-IR entre ligando libre (**4b**) y coordinado (**MOF-4b**) (elaboración propia).

Para complementar la caracterización de los MOFs sintetizados se realizaron análisis termogravimétricos (TGA), todas las muestras analizadas por este medio fueron previamente secadas en estufa de vacío a 60 °C. En la figura 5.19 se ve el caso para el **MOF-4c** (las comparaciones para **MOF-4a** y **MOF-4b** en anexo figuras 8.16 y 8.17. respectivamente).



**Figura 5.19:** TGA comparativo entre **4c** (azul), **MOF-4c** *as-synthesized* (naranja) y **MOF-4c** activado (gris) (elaboración propia).

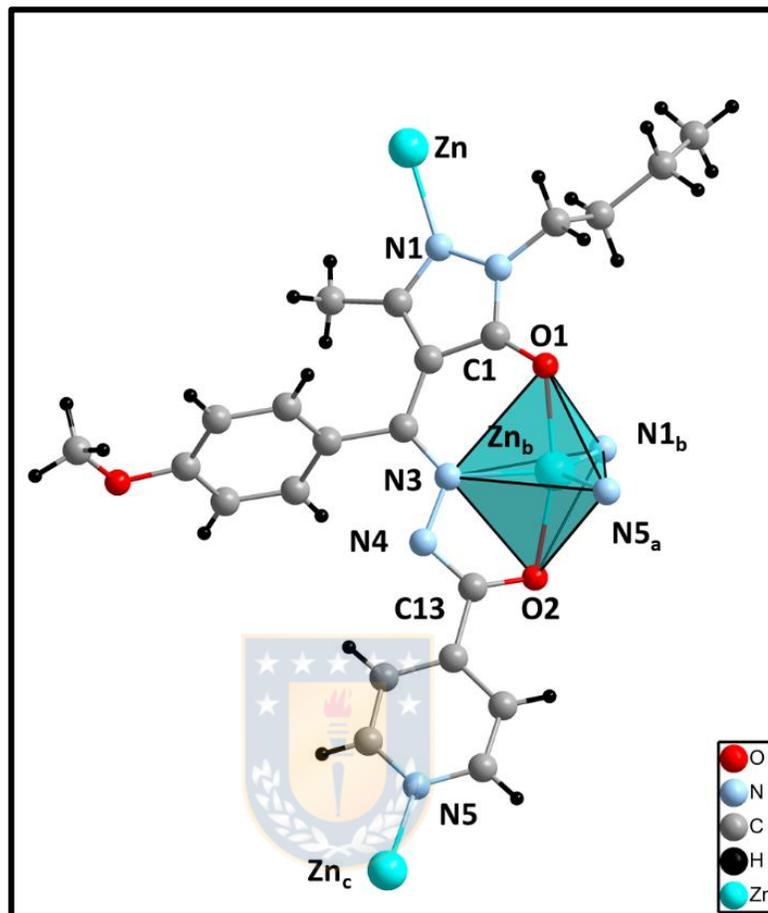
Lo primero que hay que notar de esta figura es la temperatura de descomposición del ligando libre (línea azul), que corresponde a aproximadamente 240 °C, esto sirve para identificar el origen de la pérdida de masa del MOF *as-synthesized* (tal cual se sintetizó, sin realizar limpieza, activación u otro procedimiento) (línea naranja), de aproximadamente el 5 % atribuida a ligando ocluido. Al activar el MOF mediante los lavados con acetona se remueve el ligando ocluido, por lo que ya no se percibe esta pérdida de masa (línea gris). En cuanto a la masa residual se puede ver que para el ligando libre un 18.0 % de su masa permanece como residual, mientras para el MOF sin y con activación la masa residual aumenta a un 41.2 y 48.5 % respectivamente. Por la temperatura final se estima que el zinc

residual se encuentra en forma de ZnO, lo cual representaría un 17.3 % de la masa (calculado con una proporción ligando – metal 1:1), esto sumado al 18.0 % de residuo que aporta el ligando suma un total de 35.3 % de masa residual. La diferencia entre la masa residual calculada y la experimental se puede deber a que al formarse partículas de ZnO<sup>77</sup> estas protejan una pequeña cantidad de ligando de la descomposición. Para el MOF activado y sin activar se observa una diferencia de masa residual aproximada del 7 %, esto se debe a que se retiró el ligando ocluido (que aporta solo materia orgánica y no zinc), aumentando ligeramente la proporción de zinc en la muestra. Las interpretaciones para **4a** y **4b** con sus MOFs son análogas



### 5.2.2. Caracterización estructural de MOFs

De los materiales sintetizados fue posible obtener monocristales aptos para difracción de rayos-X de monocristal solo para el **MOF-4c**. Con dicho análisis se determinó una proporción metal:Ligando 1:1, una geometría para el ion metálico de tipo bipirámide trigonal, los parámetros de celda se presentan en la tabla 4.1. En la figura 5.20 se ve el modo de coordinación del Zn(II) y del ligando, en la tabla 5.1 se detallan las distancias y ángulos de esta de la esfera de coordinación del ion metálico.



**Figura 5.20:** Coordinación del ion metálico y ligado en MOF (operación de simetría: (a)  $2+x, 3-y, z$ ; (b)  $2+x, 4-y, 0.5+z$ ; (c)  $3-x, 1+y, 0.5+z$ ) (elaboración propia).

Las numeraciones de los átomos en la figura 5.20 corresponden a su asignación cristalográfica. Los átomos sin subíndice corresponden a los pertenecientes a la unidad asimétrica, que se define como la unidad mínima necesaria para construir la celda unidad a través de diferentes operaciones de simetría, operaciones que se representaron por los subíndices “a”, “b”, “c”, “e” y “d”.

**Tabla 5.1:** Esfera de coordinación de Zn(II) para MOF-4c.

Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]	Átomo 3	d 1,3 [Å]	Angulo 2,1,3 [°]
Zn1 <sub>b</sub>	N1 <sub>b</sub>	2,017	N3	2,053	118.02
Zn1 <sub>b</sub>	N1 <sub>b</sub>	2,017	N5 <sub>a</sub>	2,080	123.28
Zn1 <sub>b</sub>	N1 <sub>b</sub>	2,017	O2	2,104	102.54
Zn1 <sub>b</sub>	N1 <sub>b</sub>	2,017	O1	2,112	93.31
Zn1 <sub>b</sub>	N3	2,053	N5 <sub>a</sub>	2,080	118.66
Zn1 <sub>b</sub>	N3	2,053	O2	2,104	76.51
Zn1 <sub>b</sub>	N3	2,053	O1	2,112	88.49
Zn1 <sub>b</sub>	N5 <sub>a</sub>	2,080	O2	2,104	88.31
Zn1 <sub>b</sub>	N5 <sub>a</sub>	2,080	O1	2,112	90.19
Zn1 <sub>b</sub>	O2	2,080	O1	2,112	161.94
operación de simetría: (a) $2+x, 3-y, z$ ; (b) $2+x, 4-y, 0.5+z$					

La esfera de coordinación de los iones Zn(II) forma una bipirámide de base trigonal ligeramente distorsionadas. Cada ion metálico se encuentra coordinado por tres ligandos; uno de estos ligandos ocupa el eje axial con los átomos O1 y O2, además de coordinar con el N3 en una de las posiciones ecuatoriales (figura 5.20). Las dos posiciones faltantes en el plano ecuatorial son ocupadas por los átomos N5<sub>a</sub>, proveniente del anillo de piridina de un segundo ligando y N1<sub>b</sub> proveniente del anillo de pirazolona de un tercer ligando, (operación de simetría: (a)  $2+x, 3-y, z$ ; (b)  $2+x, 4-y, 0.5+z$ ), conformando así las tres moléculas que

coordinan cada ion metálico. Cada ligando coordina tres iones Zinc, el primer Zn(II), lo coordina con el N1 del anillo de pirazolona a un segundo Zn(II) (operación de simetría: (b)  $2+x, 4-y, 0.5+z$ .) lo coordina con los átomos O1, O2 y N3 (centro quelante) y a un tercer Zn(II) (operación de simetría: (c)  $3-x, 1+y, 0.5+z$ ) con el N5 en el anillo de piridina. A través del análisis realizado es posible definir al ligando como uno pentatópico (coordina con cinco átomos diferentes), heterotópico (átomos coordinantes de N y O) y divergente, al coordinar con tres átomos de zinc en direcciones diferentes.

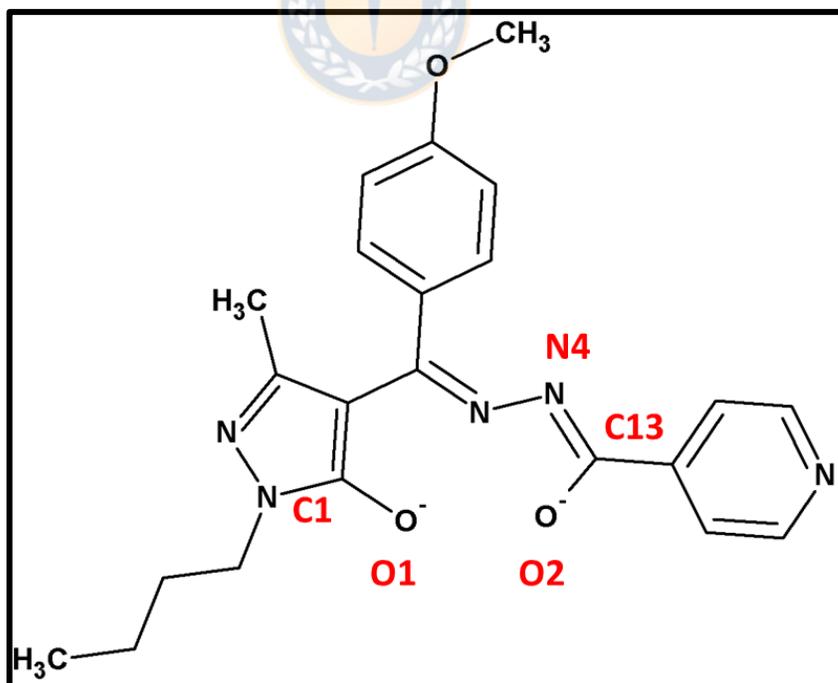
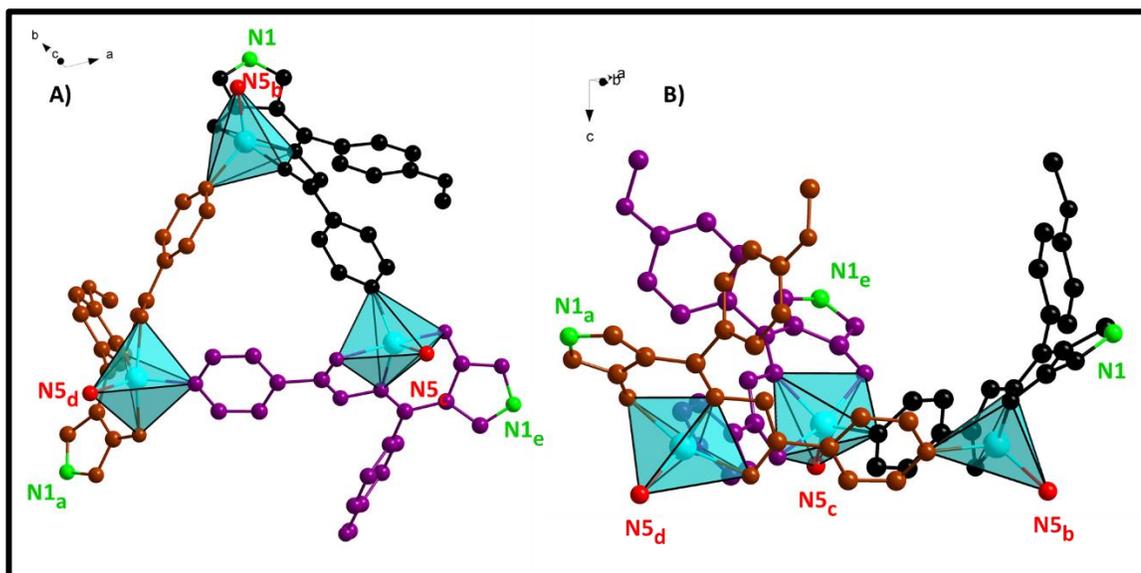


Figura 5.21: Estructura de 4c en MOF-4c (elaboración propia).

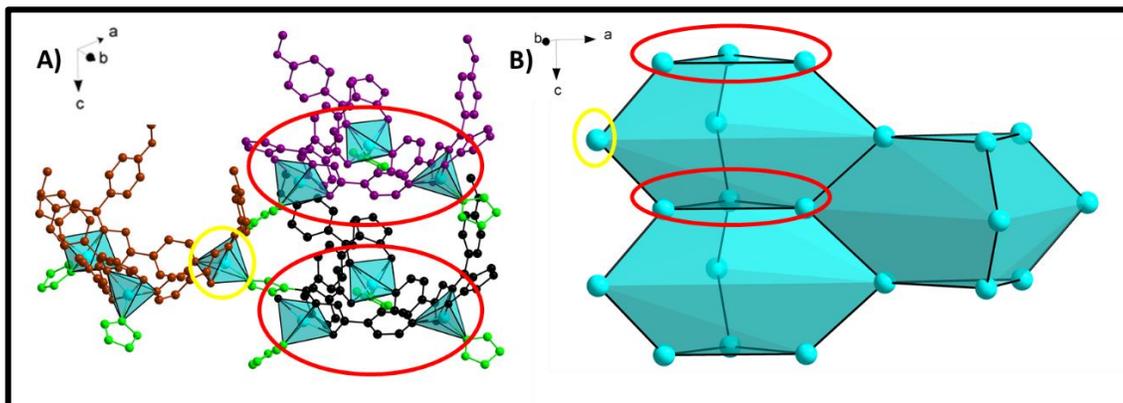
Es interesante hacer notar que la red generada es neutra, aun cuando el ligando al momento de introducirlo al medio de reacción no posee carga y ha coordinado un catión metálico divalente. Un análisis detallado de las distancias de enlace indica, que la estructura del ligando, si este fuese retirado del compuesto de coordinación sería como en la figura 5.21. Es posible inferir que, en el proceso de formación del polímero de coordinación, la forma enol de la pirazolona es desprotonada al igual que la estructura con separación de carga de la amida con la ayuda del acetato proveniente de la sal metálica o la bipyridina,<sup>33</sup> de esta manera se generan las dos cargas necesarias para neutralizar al ion metálico. Lo anterior se corrobora viendo las distancias de enlace, que para los O1 y O2 con sus respectivos carbonos son de 1.273(0) y 1.274(0) Å respectivamente, muy superiores a la distancia promedio del enlace C=O en una amida, de 1.234 Å,<sup>78</sup> además las distancia C13-N4 es de 1.299(7) Å, esta se encuentra por debajo de la distancia promedio N-C=O, en una amida de 1.334 Å.<sup>78, 79</sup> Este análisis concuerda con lo reportado sobre la coordinación con iones metálicos para este tipo de ligandos.<sup>34</sup>

Como se explicó, cada ligando coordina tres iones metálicos, usando un anillo quelante central para anclarse al ion metálico y los nitrógenos en los anillos de piridina y pirazolona para expandir su coordinación, la figura 5.22 A se ve en primera instancia como se expande esta coordinación, formando unos agregados triangulares (cada ligando se representó con un diferente color para facilitar su distinción), que serán de ayuda para entender el posterior crecimiento de la red.



**Figura 5.22:** Agregado triangular, a) vista superior; b) vista lateral. Operaciones de simetría: (a)  $2+x, 3-y, z$ ; (b)  $2+x, 4-y, 0.5+z$ ; (c)  $3-x, 1+y, 0.5+z$ ; (d)  $x, -1+y, 0.5+z$ ; (e)  $3-x, 1+y, z$  (elaboración propia).

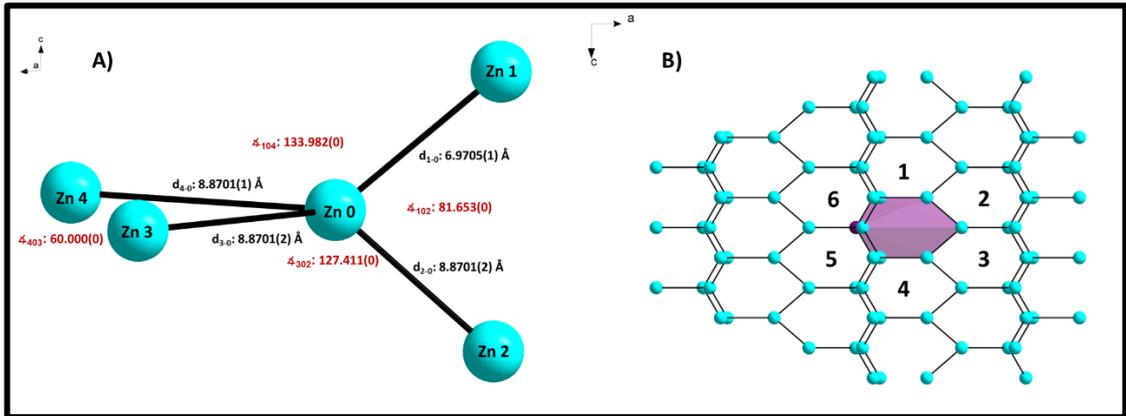
En la figura se puede ver como dentro del agregado los tres iones de Zn(II) se conectan entre sí mediante los anillos de piridina (anillos de 6 miembros), formando así las aristas de estos triángulos, mientras que en los vértices quedan los anillos de pirazolona (anillos de 5 miembros) disponibles para coordinar con otros agregados triangulares, donde los tres anillos de pirazolona “salientes” provenientes de los ligandos de un mismo agregado coordinan por la misma cara (hacia arriba en la figura 5.22 B, nitrógenos verdes N1, N1<sub>a</sub> y N1<sub>e</sub>), mientras que los anillos de pirazolona “entrantes” provenientes de ligandos de tres agregados diferentes coordinan por la misma cara (desde abajo en la figura 5.22 B, nitrógenos rojos N1<sub>b</sub>, N1<sub>c</sub> y N1<sub>d</sub>).



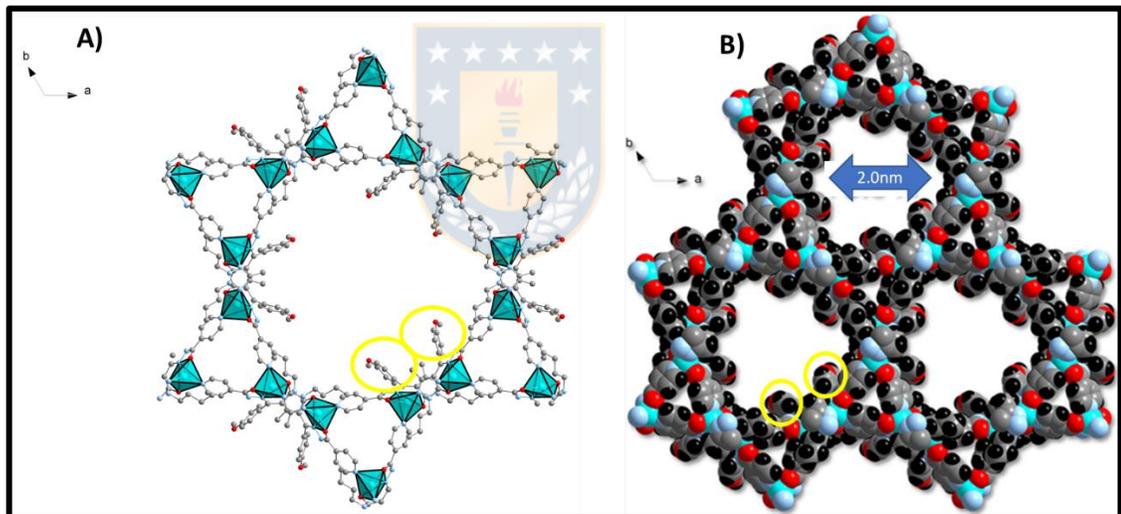
**Figura 5.23:** a) Coordinación entre agregados triangulares; b) Unión de tres constructos A (elaboración propia).

En la figura 5.23 A se puede ver como conectan estos agregados triangulares entre sí, mediante el anillo de pirazolona (anillos verdes), con agregados sobre y debajo de ellos. Es importante notar que los agregados triangulares superior (ligandos morados) e inferior (ligandos negros) poseen la misma orientación (la “punta” hacia el fondo de la imagen), mientras que el agregado intermedio (ligandos cafés) tiene la orientación inversa (la “punta” hacia el frente de la imagen). En la figura 5.23 B (para mayor simplicidad los ligandos se representan por barras negras que unen los iones Zinc (II)) se observa un agregado un tanto más complejo, formado por la unión de tres unidades a las que se les denominara constructo A. El constructo A se compone de dos agregados triangulares completos (uno por arriba y otro por abajo) y tres parciales (los vértices en el plano medio del constructo A, que provienen de tres agregados triangulares coplanares, equivalentes a los formados por los ligandos cafés en la figura 5.23

A). Luego este constructo A se repite en las tres dimensiones, donde cada ion Zinc(II) actúa como un nodo 4 conectado (figura 5.24 A). Cada uno de estos constructos A se rodea de ocho más, cuatro por arriba de su plano medio y cuatro por debajo de su plano medio. En la figura 5.24 B se ve como colindan los constructos entre sí (dos de los 8 quedan superpuestos sobre 5 y 6), formando una red de topología "3.6<sup>6</sup>". En la figura 5.25 A se puede ver como la geometría de coordinación triangular a lo largo de plano *ab* provoca que la unión de estos constructos no sea compacta y deje intersticios, que culminan en la formación de un canal 1D a lo largo del eje *c*, siendo esta la causa de la alta porosidad del material obtenido. En la figura también se puede apreciar que los anillos de benceno (encerrado en amarillo) se encuentra orientado hacia el centro del canal, por lo que este y cualquier grupo funcional en él quedará expuesto a las moléculas que ingresen; condicionando, en principio la interacción MOF-huésped. En la figura 5.25 B se muestra la representación de los radios de Van der Waals, donde se ve claramente el espacio libre en los canales, con un diámetro aproximado de 20 Å (2 nm), lo que clasifica al **MOF-4c** en el límite de la microporosidad (diámetro de poro menor a 2 nm).<sup>80</sup>



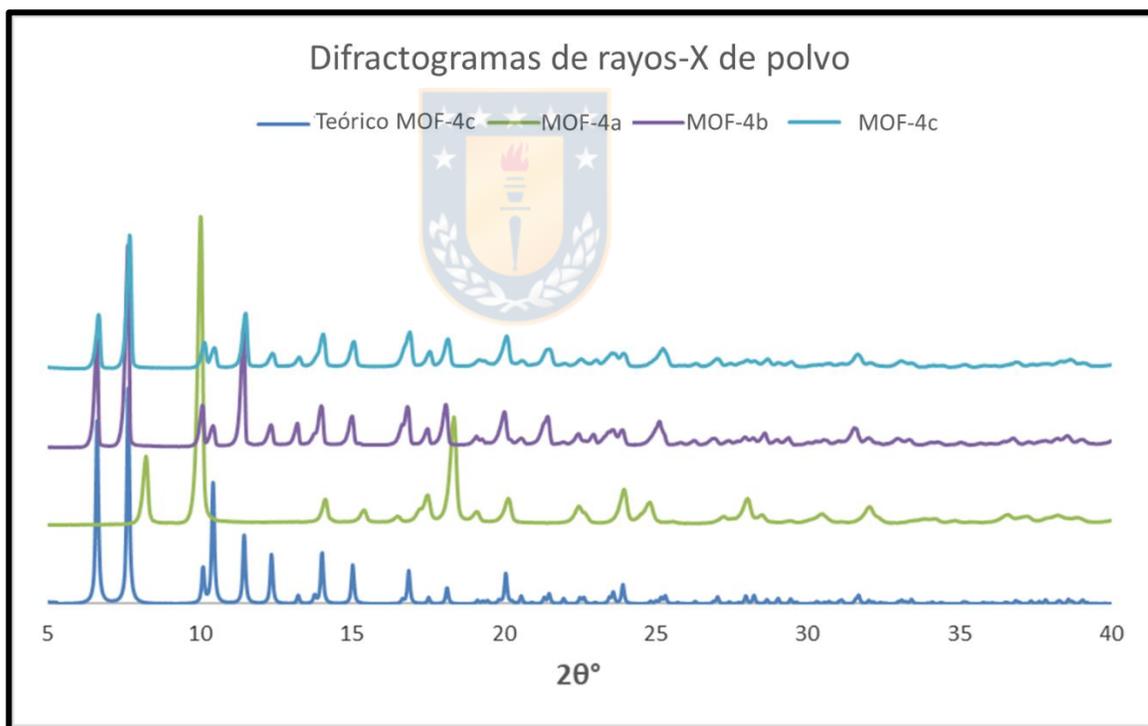
**Figura 5.24:** a) tetraedro Zinc; b) propagación de constructo A en el plano *ac* (elaboración propia).



**Figura 5.25:** a) Crecimiento en plano *ab*; b) representación de esferas (elaboración propia).

Aun cuando no se determinó directamente la estructura cristalina para **MOF-4b**, a partir de los resultados es posible inferir que es isoestructural al **MOF-4c**, pues como se puede ver en los difractogramas de polvo en la figura 5.26 ambos poseen patrones de difracción equivalentes, lo que significa que tienen la misma

fase cristalina, evidenciando la obtención de dos MOFs isoestructurales. Por otro lado, el difractograma de polvo para el **MOF-4a** no coincide con los del **MOF-4b** y **MOF-4c**, por lo que no es isoestructural a los anteriores y como no fue posible obtener cristales de calidad suficiente para difracción de rayos-X de monocristal no se ha dilucidado la estructura cristalina de este. Al no haber otra diferencia evidente se cree que este cambio en la estructura cristalina se debe a la ausencia de un sustituyente en el anillo de benceno.



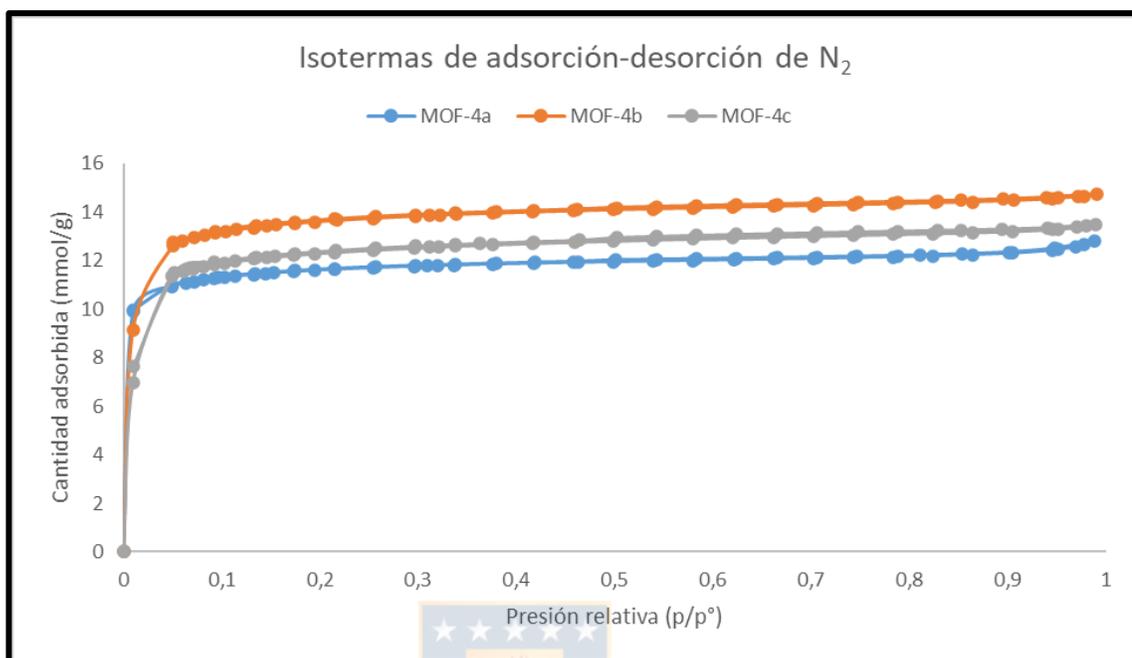
**Figura 5.26:** Diffractogramas de rayos x de polvo comparativos para los tres MOFs y el difractograma simulado para el **MOF-4c** (elaboración propia).

### 5.2.3. Caracterización textural de MOFs

Para demostrar la porosidad vista en la estructura cristalina se realizaron experimentos de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, obteniéndose resultados similares para los tres MOFs (figura 5.27), siendo todas isothermas de tipo I según la clasificación IUPAC,<sup>81</sup> que se asocia a sólidos microporosos, lo que coincide con la información estructural planteada con anterioridad. En la tabla 5.2 se resume información relevante obtenida tras el procesamiento de los datos obtenidos de las isothermas de N<sub>2</sub>, presentándose la superficie BET, el volumen de poro y el tamaño medio de poro, viéndose valores no muy dispares entre los diferentes MOFs, por lo que son comparables en términos de superficie y poros, lo cual era de esperarse para **MOF-4b** y **MOF-4c**, ya que a través de la información obtenida de rayos-X se determinó que son isoestructurales, mientras que **MOF-4a**, a pesar de no demostrar tener la misma estructura de igual manera posee características texturales similares. Es importante señalar que si bien sus superficies no son de las mayores reportadas para MOFs siguen siendo valores elevados,<sup>82</sup> que los hacen candidatos atractivos para estudios de adsorción.

**Tabla 5.2:** Información textural de MOFs

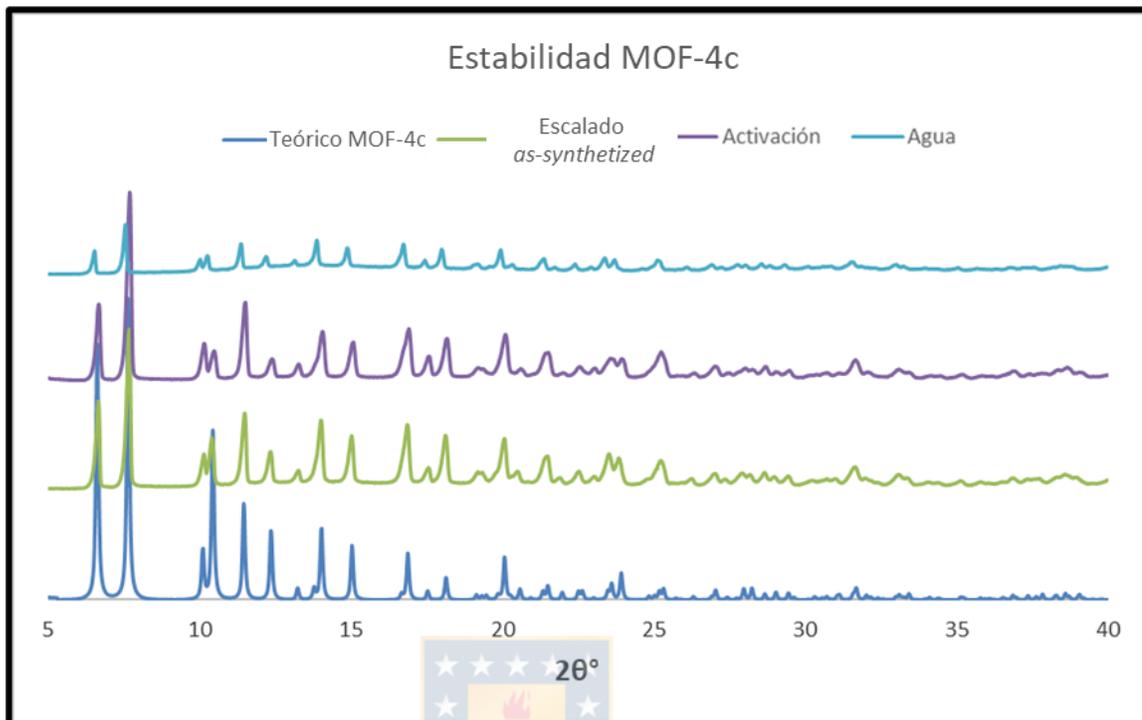
MOF	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño Poro (nm)
MOF 1(L1)	759	0,43	2,28
MOF 2(L2)	891	0,50	2,27
MOF 3(L3)	810	0,46	2,28



**Figura 5.27:** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para MOFs (elaboración propia).

#### 5.2.4. Estabilidad de los MOFs

A fin de saber que el proceso de activación y las condiciones en las que se realizarán los ensayos de adsorción no dañan la estructura de los MOFs fue necesario realizar difractogramas de rayos-X de polvo, para corroborar la conservación de la estructura cristalina de los materiales, en la figura 5.28 se ve el caso para **MOF-4c** (**MOF-4a** y **-4b** anexo figuras 8.18 y 8.19), donde se ve que se preserva la estructura cristalina tras el proceso de activación y en agua (medio en que se hacen los experimentos de adsorción).



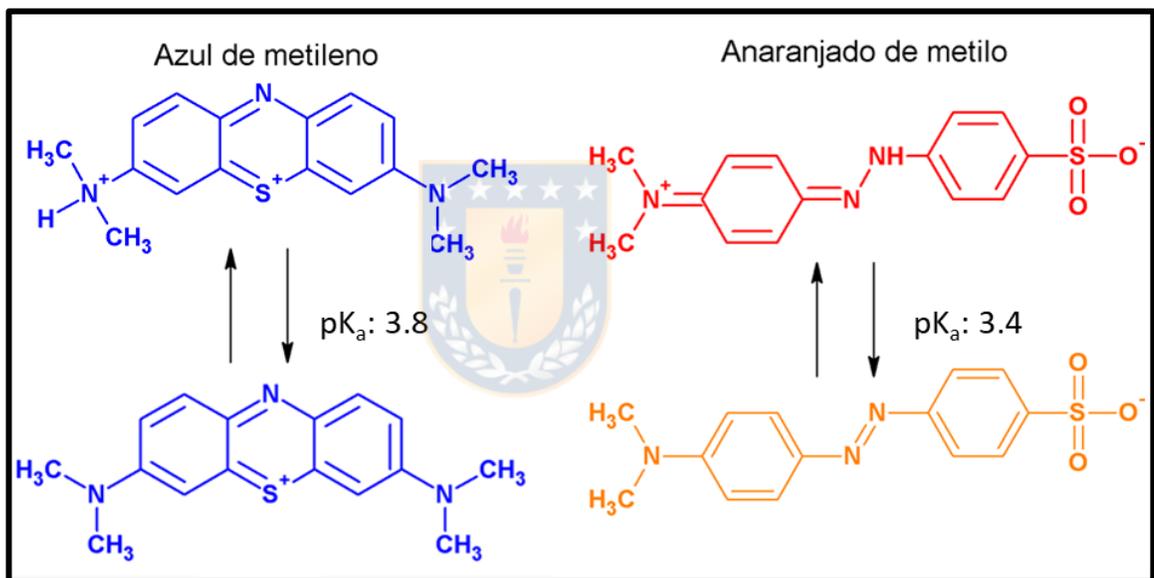
**Figura 5.28:** Difractogramas de rayos x de polvo para MOF 3 en diferentes condiciones. Escalado *as-synthesized*: reacción escalada a 5 g; Activación: tras lavados con acetona y evacuación con calor y vacío; Agua: tras 72 horas en agitación en agua (elaboración propia).

### 5.3. Adsorción de colorantes

Con el fin de determinar las propiedades adsorbentes de los MOFs se realizaron experimentos de cinética e isotermas de adsorción para los colorantes azul de metileno y anaranjado de metilo. El **MOF-4a** no fue incluido en estos ensayos, debido a problemas en su dispersión en agua, impidiendo realizar un contacto adecuado con la disolución de colorante, además, no se contaba con información

estructural precisa que permitiera hacer relaciones estructura-adsorción ni comparaciones apropiadas con los **MOF-4b** y **-4c**.

En la figura 5.29 se muestra las estructuras de los colorantes y su dependencia con el pH. El pH de trabajo en los experimentos de adsorción fue cercano a 5.6 y en consecuencia los colorantes azul de metileno y anaranjado de metilo predominan las especies monocatiónica y aniónica, respectivamente



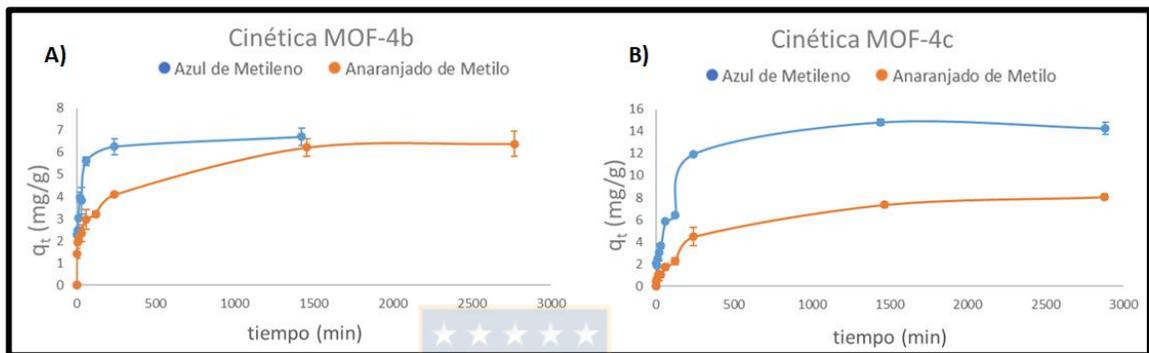
**Figura 5.29:** Estructuras de colorantes ensayados y dependencia del pH

(elaboración propia).<sup>83, 84</sup>

### 5.3.1. Cinética de adsorción

Determinar la cinética de adsorción de un material es una tarea de gran importancia, pues permite determinar el tiempo necesario para completar el proceso de adsorción y así establecer el tiempo de contacto entre el adsorbente

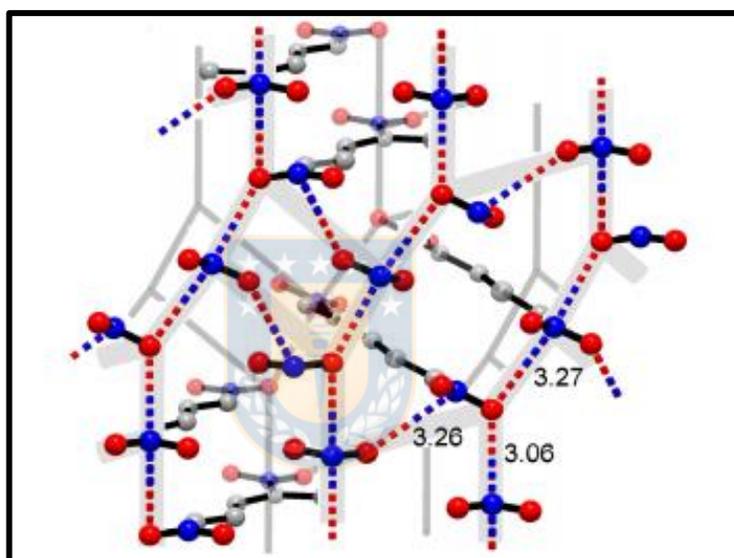
y el adsorbato, información muy útil para el diseño e implementación de un sistema de tratado de aguas contaminadas.<sup>22, 49, 85</sup> En la figura 5.30 se presentan los datos obtenidos de las cinéticas de adsorción para el azul de metileno y anaranjado de metilo con **MOF-4b** y con **MOF-4c**.



**Figura 5.30:** Cinética de adsorción de azul de metileno y anaranjado de metileno con a) **MOF-4b**; b) **MOF-4c** (elaboración propia).

Al observar ambas graficas presentadas en la figura 5.30 se puede ver que para el **MOF-4b** el azul de metileno (colorante catiónico) presenta una mayor rapidez de adsorción que el anaranjado de metilo (colorante aniónico), alcanzando un máximo de adsorción en menor tiempo. Esto puede deberse al grupo nitro del **MOF-4b**, que aloja una carga negativa en uno de sus oxígenos y permite una interacción fuerte con un dipolo positivo o con la carga positiva en el azul de metileno,<sup>86</sup> lo que concuerda con una favorable adsorción inicial por una fuerte interacción electrostática, que alcanza su límite rápidamente al ocupar todos los sitios activos (grupos nitro). Por otra parte, la adsorción de anaranjado de metilo con el **MOF-4b** puede ser atribuida al nitrógeno con carga positiva del grupo nitro,

que interacciona atractivamente con la carga negativa en los oxígenos del grupo sulfonato, mientras que la carga negativa en los oxígenos del grupo nitro puede interactuar favorablemente con el azufre deficiente en densidad electrónica del grupo sulfonato (similar a como sería una interacción entre dos grupos nitro, figura 5.31).



**Figura 5.31:** Interacciones grupo nitro – grupo nitro.<sup>87</sup>

Adicionalmente la nube  $\pi$  altamente deficiente en densidad electrónica (por el grupo nitro) puede generar una interacción atractiva con el colorante rico en densidad electrónica. No obstante, los oxígenos en ambos grupos se pueden repeler, haciendo a esta interacción menos favorable que la existente entre el grupo nitro y el azul de metileno. La ausencia de este impedimento entre los oxígenos para formar la interacción MOF-4b colorante puede ser la causa de que

el azul de metileno (~240 min.) necesite tiempos menores para alcanzar el equilibrio que en el caso del anaranjado de metilo (~1500 min.).

En cuanto al **MOF-4c** se observa que la cinética de adsorción para el azul de metileno es muy similar a la del anaranjado de metilo, salvo que la cantidad adsorbida en el equilibrio para el azul de metilo es aproximadamente 2.5 veces mayor que la del anaranjado de metilo, dejando en evidencia una interacción más favorable hacia el azul de metileno que hacia el anaranjado de metilo. El **MOF-4c** posee un grupo metoxilo que puede interactuar favorablemente con un colorante catiónico a través de un par de electrones sin compartir (base de Lewis)<sup>88</sup> y con la nube  $\pi$  activada del MOF (por el grupo metoxilo dador de densidad electrónica), es decir, dos fuerzas atractivas hacia el colorante catiónico azul de metileno, por el contrario, estas dos fuerzas tendrán una mala compatibilidad frente al colorante aniónico anaranjado de metilo.

Al comparar las cinéticas del **MOF-4b** y **-4c** se puede ver que estas últimas se encuentran un poco más distanciadas del eje y, esto significa que la adsorción es más lenta, lo que puede deberse a que el **MOF-4b** usa interacciones electrostáticas fuertes con el grupo nitro e interacciones  $\pi$  más débiles, mientras que el **MOF-4c** emplea interacciones dipolares y  $\pi$ , que al ser más débiles captan con menor rapidez al colorante desde la solución.

Los datos cinéticos fueron ajustados a los modelos de pseudo primer-orden (ec. 1) y pseudo-segundo orden (ec. 2), ya que son los modelos más usados para

explicar la cinética de adsorción de colorantes.<sup>22, 89</sup> Donde  $k_1$  y  $k_2$  representan las constantes de rapidez para sus respectivos modelos,  $t$  el tiempo,  $q_e$  la cantidad adsorbida en el equilibrio y  $q_t$  la cantidad adsorbida a tiempo  $t$ .

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{ec.1})^{22}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{ec.2})^{22}$$

En términos de adsorción, el modelo de pseudo-primer orden se encuentra asociado a interacciones débiles, como interacciones  $\pi$ , dipolares o algunos enlaces de hidrógeno, mientras que el modelo de pseudo-segundo orden se encuentra asociado a interacciones fuertes, como interacciones electrostáticas o algunos tipos de enlace hidrógeno.<sup>90</sup> Muchos MOFs forman *clusters*, que tienen grupos OH que se pueden desprotonar,<sup>91</sup> dando lugar a estructuras aniónicas altamente compatibles con colorantes catiónicos, o por el contrario existen estructuras donde el ion metálico posee sitios de coordinación que se pueden liberar, dando lugar a redes catiónicas altamente compatibles con colorantes aniónicos,<sup>92</sup> estos efectos también se pueden ver con grupos ácidos que adoptan carácter aniónico o aminas que adoptan carácter catiónico,<sup>28</sup> entre otras opciones. Estas características químicas de la estructura de muchos MOFs propician la generación de interacciones fuertes con los colorantes, favoreciendo un comportamiento cinético de pseudo-segundo orden, haciendo que este sea el modelo que mejor se ajusta a la mayoría de los casos.<sup>22, 89</sup>

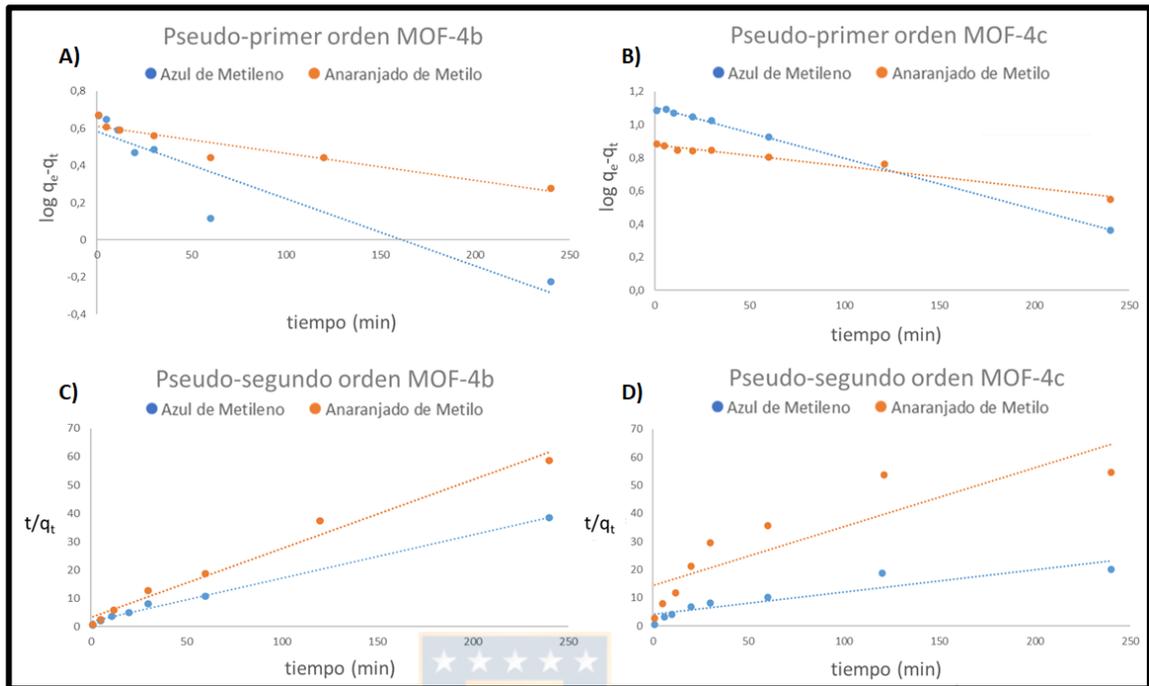
En la figura 5.32 se presentan las gráficas de los ajustes a ambos modelos y la tabla 5.3 se informan los parámetros cinéticos de cada modelo. Se observa en los gráficos de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden que la adsorción del **MOF-4b** se ajusta mejor al modelo de pseudo-segundo orden en concordancia con las interacciones electrostáticas y  $\pi$  MOF-colorante propuestas y lo reportado en bibliografía,<sup>90</sup> por el contrario el **MOF-4c**, que emplea interacciones dipolares y  $\pi$  se ajusta mejor a un modelo de pseudo-primer orden, lo cual está en concordancia con lo reportado en bibliografía.<sup>90</sup> Estas observaciones se confirman a través del coeficiente de determinación  $R^2$  presentado en la tabla 5.3.



**Tabla 5.3:** Parámetros de modelos de cinética de adsorción.

	$q_e, ex$ (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		$k_1$ (min.)	$q_e, cal$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (min.)	$q_e, cal$ (mg/g)	$R^2$
<b>MOF-4b<sup>AZ</sup></b>	6,71	$3,60 \times 10^{-03}$	1,79	0,8696	$1,40 \times 10^{-02}$	6,51	<b>0,9949</b>
<b>MOF-4b<sup>AN</sup></b>	6,08	$1,50 \times 10^{-03}$	1,84	0,9000	$1,80 \times 10^{-02}$	4,12	<b>0,9817</b>
<b>MOF-4c<sup>AZ</sup></b>	14,8	$3,10 \times 10^{-03}$	3,02	<b>0,9986</b>	$1,48 \times 10^{-03}$	12,7	0,8359
<b>MOF-4c<sup>AN</sup></b>	8,06	$1,30 \times 10^{-03}$	2,41	<b>0,9713</b>	$3,07 \times 10^{-03}$	4,77	0,7530

**AZ:** Azul de metileno; **AN:** Anaranjado de metilo  
 $q_e, ex$ : cantidad adsorbida en el equilibrio experimental (grafica de cinética).  
 $q_e, cal$ : cantidad adsorbida en el equilibrio calculada (ecuación del modelo).

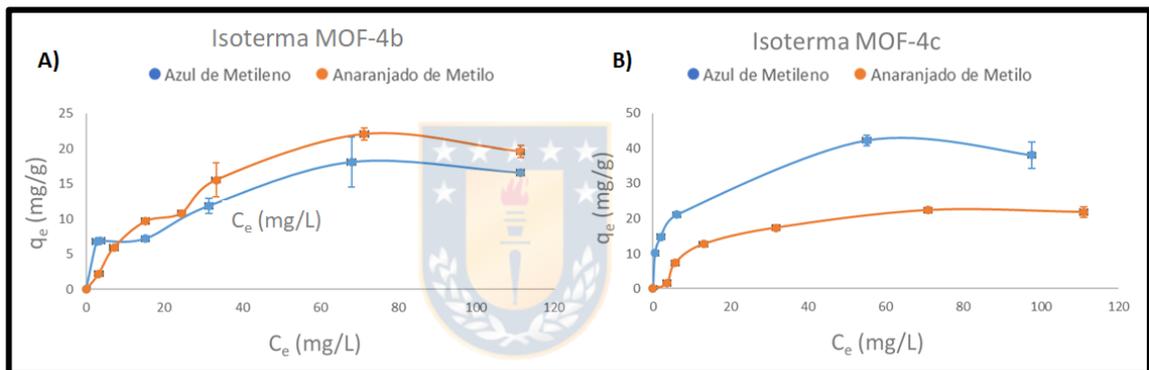


**Figura 5.32:** Ajuste a modelo de pseudo-primero orden a) **MOF-4b**; b) **MOF-4c**; ajuste a modelo de pseudo-segundo orden c) **MOF-4b**; d) **MOF-4c** (elaboración propia).

En cuanto a las constantes de rapidez ( $k_1$  y  $k_2$ ), se observa que los **MOF-4b** y **MOF-4c** presentan constantes del orden de  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$ , respectivamente, es decir, el **MOF-4b** adsorbe con mayor rapidez los colorantes, lo cual está en concordancia con lo discutido en las gráficas de cinética de adsorción (figura 5.30).

### 5.3.2. Isotermas de adsorción

Los experimentos de isotermas de adsorción son de gran importancia en la evaluación del desempeño como adsorbente de un material, pues informa acerca de la afinidad adsorbente-adsorbato, capacidad de adsorción, entre otros.<sup>22, 49, 93</sup> En la figura 5.33 se presentan los datos obtenidos de las isotermas de adsorción para el azul de metileno y anaranjado de metilo con **MOF-4b** y con **MOF-4c**.



**Figura 5.33:** Isotherma de adsorción de azul de metileno y anaranjado de metileno con a) **MOF-4b**; b) **MOF-4c** (elaboración propia).

Al ver la figura 5.33 A se puede ver que para el **MOF-4b** las capacidades de adsorción en el equilibrio son similares para ambos colorantes (18.1 y 21.5 mg/g para azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente), esto puede ser ya que en ambos casos existe la interacción electrostática del grupo nitro con el colorante, además en los puntos  $C_e \sim 30$  y  $70$  mg/L se puede ver que las barras de error (desviación estándar) se solapan entre sí, haciendo que en realidad estos dos valores sean iguales. En la figura 5.33 B se observa la isoterma del

**MOF-4c**, que muestra una marcada diferencia en la capacidad de adsorción entre ambos colorantes (40.7 y 22.4 mg/g para azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente), esto puede ser atribuido al grupo metoxilo, el cual es un grupo electronegativo y dador de densidad electrónica, haciendo que las interacciones del sustituyente y de la nube  $\pi$  del MOF sean ambas atractivas hacia el colorante catiónico azul de metileno. Para el caso del anaranjado de metilo las interacciones son menos favorables debido a que tanto el MOF como el colorante son ricos en densidad electrónica. No obstante, la capacidad de adsorción del anaranjado de metilo es mayor a la del **MOF-4b** lo que sugiere que existe alguna interacción diferente a las mencionadas en el apartado anterior para el **MOF-4c**, por ejemplo, las interacciones del par de electrones sin compartir del metoxilo con los hidrógenos de los anillos de benceno del colorante, formando enlaces de hidrogeno débiles.<sup>86</sup>

Los datos de las isothermas fueron ajustados a los modelos de isoterma de Langmuir (ec. 3) y Freundlich (ec. 4), ya que son los modelos más usados para explicar la adsorción de colorantes, siendo en la mayoría de los casos el modelo Langmuir el que ofrece un mejor modelamiento.<sup>22, 89</sup> Donde  $k_L$  y  $k_f$  representan las constantes en sus respectivos modelos,  $q_e$  la cantidad adsorbida en el equilibrio y  $q_m$  la cantidad adsorbida en la monocapa,  $C_e$  la concentración en el equilibrio y  $1/n$  el coeficiente de heterogeneidad.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{ec.3})^{22}$$

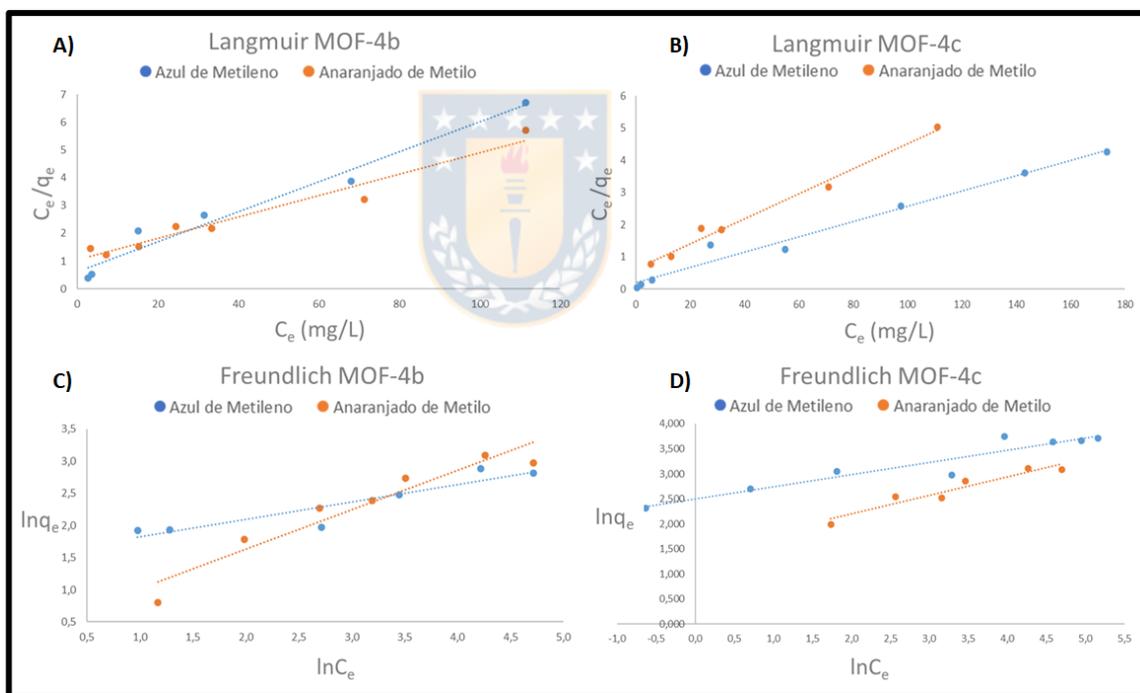
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad (\text{ec.4})^{22}$$

El modelo de Langmuir tiene dos propuestas importantes, la primera es que la energía de adsorción es homogénea sobre la superficie y que se hace mediante la formación de una monocapa no considerando las interacciones huésped-huésped,<sup>22</sup> lo cual encaja relativamente bien para los MOFs, debido a que estos se caracterizan por poros regulares y homogéneos, aunque localmente se vea una heterogeneidad en términos de interacciones. Respecto a la formación de una monocapa, una vez es adsorbido el colorante, que en general son de tamaño mediano a grandes y dado el tamaño de los poros en MOFs no hay espacio suficiente para la formación de multicapas.<sup>94</sup> En cuanto al modelo empírico de Freundlich, este postula la formación de multicapas, considerando las interacciones huésped-huésped sobre una superficie con energías de adsorción heterogéneas.<sup>22</sup> En la tabla 5.4 se informan los parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich, mientras que en la figura 5.34 se ven las gráficas de estos ajustes. Si bien un valor de  $K_L$  no siempre significa mayores capacidades de adsorción,<sup>22, 59</sup> esta constante se asocia con la energía de enlace adsorbato-adsorbente,<sup>95</sup> y se ve que el mayor valor pertenece para MOF-4c – azul de metileno, indicando una buena afinidad entre el grupo metoxilo y el colorante catiónico, mientras que en los otros tres casos, que poseen capacidades de adsorción similares tienen constantes con valores en un mismo rango.

**Tabla 5.4:** Parámetros de modelos de isotermas de adsorción.

	Langmuir				Freundlich		
	$q_m, ex$ (mg/g)	$q_m, cal$ (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_f$ (mg/g)	$n$ (g/L)	$R^2$
<b>MOF-4b<sup>AZ</sup></b>	18,1	18,5	0,0866	<b>0,9658</b>	4,70	3,68	0,8561
<b>MOF-4b<sup>AN</sup></b>	21,5	26,0	0,0366	<b>0,9851</b>	1,50	1,63	0,9161
<b>MOF-4c<sup>AZ</sup></b>	40,7	40,82	0,3587	<b>0,9970</b>	12,7	4,08	0,9580
<b>MOF-4c<sup>AN</sup></b>	22,4	25,00	0,0780	<b>0,9964</b>	4,42	2,72	0,9309

**AZ:** Azul de metileno; **AN:** Anaranjado de metilo  
 $q_m, ex$ : cantidad adsorbida en el equilibrio experimental (grafica isoterma).  
 $q_m, cal$ : cantidad adsorbida en el equilibrio calculada (ecuación del modelo).



**Figura 5.34:** Ajuste a modelo de Langmuir a) **MOF-4b**; b) **MOF-4c**; ajuste a modelo de Freundlich c) **MOF-4b**; d) **MOF-4c** (elaboración propia).

En la sección anterior ya se detallaron las interacciones que se cree están involucradas en la adsorción de cada pareja MOF-colorante. En la tabla 5.4 se puede ver que en todos los casos el modelo de Langmuir se ajusta mejor a los datos, respaldado por  $q_m$  (cantidad máxima adsorbida) calculados similares a las experimentales. Estos resultados eran esperables ya que la forma de la isoterma de adsorción es de tipo I o Langmuir<sup>81</sup>, que se caracteriza por ocurrir alta adsorción al inicio de la curva y llegar rápidamente a una meseta.

Si bien las capacidades de adsorción que se obtuvieron no son excepcionales (~20 mg/g para azul de metileno y anaranjado de metilo, salvo el **MOF-4c** que es de ~40 mg/g para azul de metileno) al compararlas con otros MOFs como el MOF-545, con una capacidad de adsorción de ~900 y 600 mg/g para azul de metileno y anaranjado de metilo.<sup>59</sup> Es importante considerar que los MOFs utilizados en este trabajo son neutros, y las mejores capacidades de adsorción se alcanzan utilizando MOFs iónicos, que establecen fuertes interacciones iónicas adsorbato-adsorbente.

## 6. Conclusión

Fue posible establecer metodologías sintéticas eficientes para la obtención de tres ligandos poli y heterotópicos (**4a**, **4b** y **4c**). Aun cuando el rendimiento global de la reacción alcanza un 17%, vale la pena destacar que es el único protocolo que permite la obtención de derivados de pirazolona-carbohidracida N-alquilados.

Fue posible establecer metodologías sintéticas eficientes para la obtención de tres MOFs (**MOF-4a**, **MOF-4b** y **MOF-4c**), los cuales presentaron buenos rendimientos (85%). La posibilidad de escalar la reacción (como mínimo al orden de los gramos) ofrece una ventaja comparativa frente a otros MOFs, que están limitados a la escala de mg.

Los MOFs sintetizados demostraron una satisfactoria estabilidad, al resistir condiciones como medio acuoso, tratamiento térmico (100°C) y el proceso de activación (lavados con acetona y secado a vacío), sin sufrir una pérdida apreciable en masa, cristalinidad o superficie específica accesible.

Con la información obtenida de los experimentos de adsorción fue posible corroborar la hipótesis, que planteaba una mayor afinidad del azul de metileno hacia un MOF con un grupo dador de densidad electrónica (**MOF-4c**) que hacia un MOF con un grupo sustractor de densidad electrónica (**MOF-4b**) con capacidades máximas de adsorción de 40.7 y 18.1 mg/g respectivamente.

También se trabajó con el colorante aniónico anaranjado de metilo, que se esperaba tuviese el comportamiento opuesto al azul de metileno. Esto se vio satisfactoriamente reflejado en el **MOF-4c** que presentó una marcada diferencia en la capacidad de adsorción entre ambos colorantes (40.7 y 22.4 mg/g para azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente). Por el contrario, el **MOF-4b** presenta un comportamiento equivalente para ambos colorantes (18.1 y 21.5 mg/g para azul de metileno y anaranjado de metilo respectivamente), probablemente debido a interacciones más complejas por parte del grupo nitro de lo que se pensó inicialmente y que requieren estudios complementarios, por ejemplo, a través de estudios teóricos, los cuales se encuentran actualmente en marcha.



A partir de los resultados obtenidos también es posible inferir:

**MOF-4a** posee una estructura diferente a los otros dos MOFs, lo cual puede deberse a la ausencia de un grupo funcional en el anillo de benceno, que interactúe con otras moléculas, como solvente o ligando para estabilizar la estructura de canales durante su formación, pues vacíos o poros grandes suelen ser inestables y difíciles de obtener, por lo que estabilizarse mediante este tipo de interacciones durante su formación es de gran ayuda.

La isoestructuralidad entre **MOF-4b** y **MOF-4c** sugiere la posibilidad de cambiar el sustituyente en la posición 4 del anillo de benceno por otros grupos que permitan establecer otro tipo de interacciones con las moléculas huésped, como

grupos amino, ácido sulfónico, ácido carboxílico, alcohol, etc. ofreciendo interacciones del tipo ácido-base o de enlace hidrógeno entre otras.

Los largos tiempos de equilibrio y limitada capacidad de adsorción en comparación con otros MOFs puede deberse al carácter neutro de los MOFs sintetizados, dificultando la incorporación y estabilización de grandes cantidades de colorante con carga positiva o negativa en su superficie. Con esto en mente en mente sería más apropiado apuntar a la adsorción de colorantes neutros u otros contaminantes neutros de interés como algunos fármacos y pesticidas.



## 7. Bibliografía

1. Batten, R.S.; Hoskins, B.F.; Moubaraki, B.; Murray, K.S. & Robson, R. (2000). An Alternative to Interpenetration Whereby Nets with Large Windows may Achieve Satisfactory Space Filling. *Chem. Commun.*, (13), 1095-109.
2. R. Batten, S., M. Neville, S. and R. Turner, D. (2009). Chapter 1 Introduction, 1.3 What is a Coordination Polymer? En *Coordination Polymers Design, Analysis and Application* (6-10) (1) (1). Reino Unido: RSCPublishing.
3. Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; García-Martínez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L. & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, 85(8), 1715-1724.
4. Seth, S. & Matzger, A.J. (2017). Metal–organic frameworks: examples, counterexamples, and an actionable definition. *Crystal Growth & Design*, 17(8), 4043-4048.
5. Manousi, N., Giannakoudakis, D. A., Rosenberg, E., & Zachariadis, G. A. (2019). Extraction of Metal Ions with Metal–Organic Frameworks. *Molecules*, 24(24), 4605.
6. Zong, Z.A.; Fan, C.B.; Zhang, X.; Meng, X.M.; Jin, F. & Fan, Y.H. (2019). Synthesis, crystal structures and dye removal properties of a series of metalorganic frameworks based on N-heterocyclic carboxylic acid ligands. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 282, 82-90.
7. Ding, M., Cai, X., & Jiang, H. L. (2019). Improving MOF stability: approaches and applications. *Chem. Sci*, 10(44), 10209-10230.
8. Devic, T., & Serre, C. (2014). High valence 3p and transition metal based MOFs. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 6097-6115.
9. Kökçam-Demir, Ü., Goldman, A., Esrafilı, L., Gharib, M., Morsali, A., Weingart, O., & Janiak, C. (2020). Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: design and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 49(9), 2751-2798.
10. Zhao, D., Timmons, D. J., Yuan, D., & Zhou, H. C. (2011). Tuning the topology and functionality of metal– organic frameworks by ligand design. *Acc. Chem. Res*, 44(2), 123-133.

11. Lv, X. L., Yuan, S., Xie, L. H., Darke, H. F., Chen, Y., He, T., ... & Zhou, H. C. (2019). Ligand Rigidity for Enhancing the Stability of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(26), 10283-10293.
12. Fan, L., Zhang, X., Sun, Z., Zhang, W., Ding, Y., Fan, W., ... & Lei, H. (2013). Ancillary ligands dependent structural diversity of a series of metal–organic frameworks based on 3, 5-bis (3-carboxyphenyl) pyridine. *Cryst. Growth Des.*, 13(6), 2462-2475.
13. Kazemi, S. & Safarifard, V. (2018). Carbon dioxide capture in MOFs: the effect of ligand functionalization. *Polyhedron*, 154, 236-251.
14. Ahmed, I., Khan, N. A., Yoon, J. W., Chang, J. S., & Jung, S. H. (2017). Protonated MIL-125-NH<sub>2</sub>: remarkable adsorbent for the removal of quinoline and indole from liquid fuel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(24), 20938-20946.
15. Chung, Y. M., Kim, H. Y., & Ahn, W. S. (2014). Friedel–Crafts acylation of p-xylene over sulfonated zirconium terephthalates. *Catal. Lett.*, 144(5), 817-824.
16. Fang, C., Deng, Z., Cao, G., Chu, Q., Wu, Y., Li, X., ... & Han, G. (2020). Co–Ferrocene MOF/Glucose Oxidase as Cascade Nanozyme for Effective Tumor Therapy. *Adv. Funct. Mater.*, 1910085.
17. Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; García-Martínez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L. & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure. Appl. Chem*, 85(8), 1715-1724.
18. Jha, B., & Singh, D. N. (2011). A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. *J. Mater. Educ.*, 33(1), 65.
19. Rojas, S., & Horcajada, P. (2020). Metal–organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water. *Chem. Rev.*, 120(16), 8378-8415.
20. Mashhadzadeh, A. H., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Munir, M. T., Habibzadeh, S., Salmankhani, A., ... & Saeb, M. R. (2020). Metal–Organic Framework (MOF) through the Lens of Molecular Dynamics Simulation: Current Status and Future Perspective. *J. Compos. Sci.*, 4(2), 75.
21. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *JAAP*, 89(2), 143-151.

22. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid. Interfac.*, 209, 172-184.
23. Sethia, G., & Sayari, A. (2016). Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. *Carbon*, 99, 289-294.
24. Lorenc-Grabowska, E., & Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes Pigm.*, 74(1), 34-40.
25. Rodgers, M. T., & Armentrout, P. B. (2000). Noncovalent metal–ligand bond energies as studied by threshold collision-induced dissociation. *Mass Spectrom. Rev.*, 19(4), 215-247.
26. Ma, S., Wang, X. S., Manis, E. S., Collier, C. D., & Zhou, H. C. (2007). Metal–Organic Framework Based on a Trinickel Secondary Building Unit Exhibiting Gas-Sorption Hysteresis. *Inorg. Chem.*, 46(9), 3432-3434.
27. Faria, R. G., Julião, D., Balula, S. S., & Cunha-Silva, L. (2021). Hf-Based UiO-66 as Adsorptive Compound and Oxidative Catalyst for Denitrogenation Processes. *Compounds*, 1(1), 3-14.
28. Sarker, M.; Song, J.Y. & Jhung, S.H. (2018). Carboxylic-Acid-Functionalized UiO-66-NH<sub>2</sub>: A Promising Adsorbent for both Aqueous-and Non-Aqueous-Phase Adsorptions. *Chem. Eng. J.*, 331(1), 124-131.
29. Knorr, L. (1883). Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 16(2), 2597-2599.
30. Brogden, R. N. (1986). Pyrazolone derivatives. *Drugs*, 32(4), 60-70.
31. Kornis, G. I. (2000). Pyrazoles, Pyrazolines, and Pyrazolones. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
32. Casas, J. S., Garcia-Tasende, M. S., Sanchez, A., Sordo, J., & Touceda, A. (2007). Coordination modes of 5-pyrazolones: A solid-state overview. *Coord. Chem. Rev.*, 251(11-12), 1561-1589.
33. Wan-Xue, Y., Li, Z., Guan-Cheng, X., Yan-Hui, Z., & Dian-Zen, J. (2015). Synthesis, Crystal Structure and Properties of Two Mn (II) Complexes with 4-Acylpyrazolone Derivative. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 31(1), 205-212.

34. Xu, G. C., Zhang, L., Zhang, Y. H., Guo, J. X., Shi, M. Q., & Jia, D. Z. (2013). Syntheses, Crystal Structures and Luminescent Properties of four Zn (II) Coordination Polymers with Pyrazolone Derivatives and 4,4'-bipyridine. *Cryst. Eng. Comm.*, 15(15), 2873-2880.
35. Maurya, M. R., Sarkar, B., Avecilla, F., & Correia, I. (2016). Vanadium (IV and V) complexes of pyrazolone based ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic applications. *Dalton Trans.*, 45(43), 17343-17364.
36. Luo, H. Y., Li, J. Y., Li, Y., Zhang, L., Li, J. Y., Jia, D. Z., & Xu, G. C. (2016). Cadmium (II) Complexes with a 4-acyl Pyrazolone Derivative and Co-Ligands: Crystal Structures and Antitumor Activity. *RSC Adv.*, 6(116), 114997-115009.
37. Marchetti, F., Pettinari, C., Di Nicola, C., Tombesi, A., & Pettinari, R. (2019). Coordination chemistry of pyrazolone-based ligands and applications of their metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 401, 213069.
38. Zhang, L., Xu, G. C., Yang, Y., Guo, J. X., & Jia, D. Z. (2013). Syntheses, structure diversity and properties of complexes with 4-acyl pyrazolone salicylidene hydrazide derivatives. *Dalton Trans.*, 42(12), 4248-4257.
39. Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Te.*, 16(2), 1193-1226.
40. Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M. V. V. R., & Ramakrishnan, V. V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, 5(1), 1-19.
41. Mon, M., Bruno, R., Tiburcio, E., Casteran, P. E., Ferrando-Soria, J., Armentano, D., & Pardo, E. (2018). Efficient Capture of Organic Dyes and Crystallographic Snapshots by a Highly Crystalline Amino-Acid-Derived Metal–Organic Framework. *Chem. Eur. J.*, 24(67), 17712-17718.
42. Shen, B., Liu, H. C., Ou, W. B., Eilers, G., Zhou, S. M., Meng, F. G., ... & Li, Y. Q. (2015). Toxicity induced by basic violet 14, direct red 28 and acid red 26 in zebrafish larvae. *J Appl Toxicol*, 35(12), 1473-1480.
43. Sasaki, Y. F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K., ... & Tsuda, S. (2002). The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. *MRGTEM*, 519(1-2), 103-119.
44. Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: a review. *J. Environ. Sci. Health C*, 34(4), 233-261.

45. O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., & Delée, W. (1999). Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biot.*, 74(11), 1009-1018.
46. Nidheesh, P. V., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210-227.
47. Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.*, 17(1), 145-155.
48. Ali, H. (2010). Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water Air Soil Pollut.*, 213(1), 251-273.
49. Duo, H., Tang, H., Ma, J., Lu, X., Wang, L., & Liang, X. (2019). Iron-based metal–organic framework as an effective sorbent for the rapid and efficient removal of illegal dyes. *New J. Chem.*, 43(38), 15351-15358.
50. Yin, C. Y., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.*, 52(3), 403-415.
51. Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., & Bello, O. S. (2012). Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges. *Toxicol. Environ. Chem.*, 94(10), 1846-1863.
52. Mezohegyi, G., van der Zee, F. P., Font, J., Fortuny, A., & Fabregat, A. (2012). Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. *J. Environ. Manage.*, 102, 148-164.
53. Lima, I. M., McAloon, A., & Boateng, A. A. (2008). Activated carbon from broiler litter: process description and cost of production. *Biomass Bioenergy*, 32(6), 568-572.
54. Ren, J., Dyosiba, X., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., & Liao, S. (2017). Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). *Coord. Chem. Rev.*, 352, 187-219.
55. Uddin, M. J., Ampiauw, R. E., & Lee, W. (2021). Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review. *Chemosphere*, 131314.

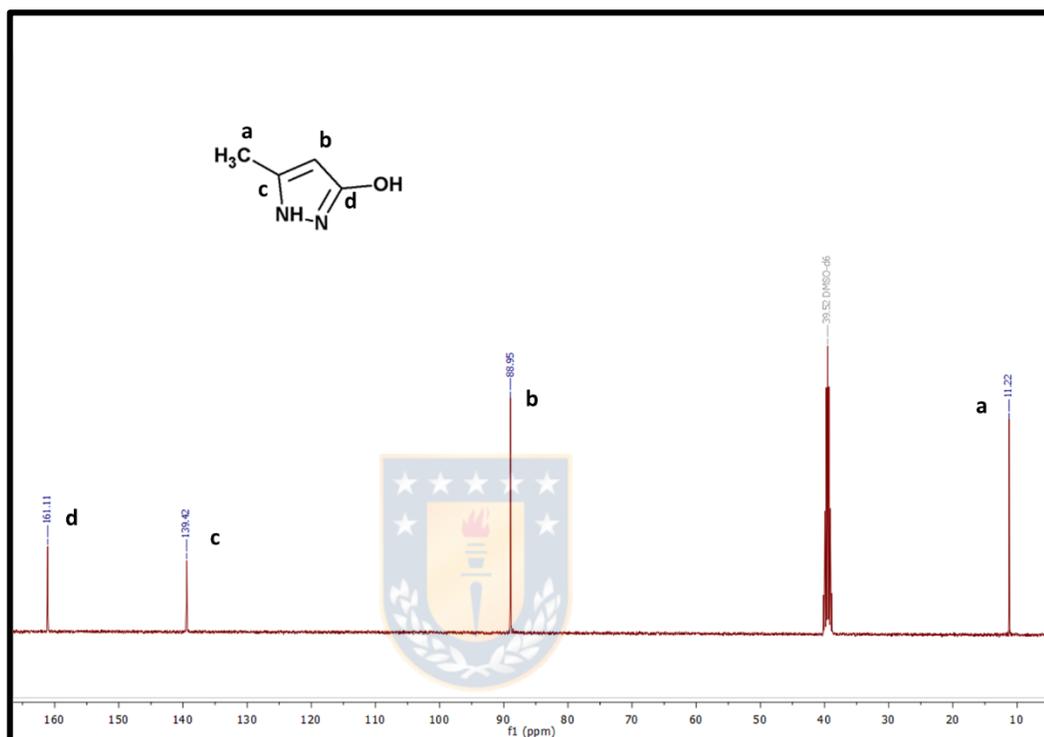
56. Meng, Q., Xin, X., Zhang, L., Dai, F., Wang, R., & Sun, D. (2015). A multifunctional Eu MOF as a fluorescent pH sensor and exhibiting highly solvent-dependent adsorption and degradation of rhodamine B. *J. Mater. Chem. A*, 3(47), 24016-24021.
57. Yan, A. X., Yao, S., Li, Y. G., Zhang, Z. M., Lu, Y., Chen, W. L., & Wang, E. B. (2014). Incorporating polyoxometalates into a porous MOF greatly improves its selective adsorption of cationic dyes. *Chem–Eur. J.*, 20(23), 6927-6933.
58. Woo, H. C., & Jhung, S. H. (2021). Adsorptive removal of nitro-or sulfonate-containing dyes by a functional metal–organic framework: Quantitative contribution of hydrogen bonding. *Chem. Eng. Sci.*, 130598.
59. Li, H., Cao, X., Zhang, C., Yu, Q., Zhao, Z., Niu, X., ... & Li, Z. (2017). Enhanced adsorptive removal of anionic and cationic dyes from single or mixed dye solutions using MOF PCN-222. *RSC Adv.*, 7(27), 16273-16281.
60. Bulut, Y., & Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.
61. Mnova 12.0. (2017). Mestrelab Research Chemistry Software Solutions. *Galician Innovation Agency*.
62. CrysAlis, P. R. O. (2011). Agilent Technologies. *Yarnton, Oxfordshire, England*.
63. Sheldrick, G. M. (2014). SHELXS-2014 and SHELXL-2014. *Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen, Germany*.
64. Nardelli, M. (1997). PARST-97. A System of Computer Routines for Calculating Molecular Parameters from Results of Crystal Structure Analyses, University of Parma.
65. Brandenburg, K., & Brendt, M. (2000). DIAMOND, Release 2.1 d. *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*, (302), 303.
66. Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R. & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 39(3), 453-457.
67. Belmar, J., Alderete, J., Zuñiga, C., Jimenez, C., Jimenez, V., Núñez, H., ... & Yori, A. (2001). Synthesis of 1-n-Alkyl-3-Methyl and 1-n-Alkyl-3-Phenyl-5-Pyrazolones and formyl derivatives. *Bol. Soc. Chil. Quím*, 46(4), 458-470.

68. Earle, M. J., McCormac, P. B., & Seddon, K. R. (1998). Regioselective alkylation in ionic liquids. *Chem. Comm.*, (20), 2245-2246.
69. Jensen, B. S. (1959). The Synthesis of 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5. *Acta Chem. Scand.*, 13(8), 1668–1670.
70. Belmar, J., Alderete, J., Parra, M., & Zuniga, C. (1999). Synthesis and Tautomerism of New 1-n-Alkyl-5-Pyrazolone Derivatives. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 44(3), 367-374.
71. Katritzky, A. R., & Maine, F. W. (1964). The Tautomerism of Heteroaromatic Compounds with Five-Membered Rings—IV: 1-Substituted Pyrazolin-5-ones. *Tetrahedron*, 20(2), 299-314.
72. Jadeja, R. N., Vyas, K. M., Gupta, V. K., Joshi, R. G., & Prabha, C. R. (2012). Syntheses, Characterization and Molecular Structures of Calcium (II) and Copper (II) Complexes Bearing O 2-Chelate Ligands: DNA Binding, DNA Cleavage and Anti-Microbial Study. *Polyhedron*, 31(1), 767-778.
73. Okafor, E. C. (1984). A <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectral study of some 4-acyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-ones in chloroform. *Spectrochimica Acta A*, 40(5), 397-401.
74. Despaigne, A. A. R., da Silva, J. G., do Carmo, A. C. M., Sives, F., Piro, O. E., Castellano, E. E., & Beraldo, H. (2009). Copper (II) and Zinc (II) Complexes with 2-Formylpyridine-Derived Hydrazones. *Polyhedron*, 28(17), 3797-3803.
75. Cordier, C., Vauthier, E., Adenier, A., Lu, Y., Massat, A., & Cossé-Barbi, A. (2004). Salicylaldehyde benzoyl hydrazone: isomerization due to water. A structural analysis using a combination of NMR, IR, and theoretical investigations. *J. Struct. Chem.*, 15(4), 295-307.
76. Howarth, A. J., Peters, A. W., Vermeulen, N. A., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2017). Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks. *Chem. Mater.*, 29(1), 26-39.
77. Hajiashrafi, S., & Kazemi, N. M. (2019). Preparation and evaluation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of MOF-5. *Heliyon*, 5(9), e02152.
78. A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennar, D.G. Watson, R. Taylor (1994). *Appendix A: Typical Interatomic Distances in Organic Compounds and Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the d- and f- block metals*, p. 751 "Structure Correlation" Vol. 1 Edited by Bürgi and Dunitz, Ed. Wiley-VCH, Germany.

79. Guo, C. L., Li, X. Z., Zhang, X. M., Wang, L., & Zhu, L. N. (2014). A novel porous metal–organic framework from a new bis (acylhydrazone) ligand capable of reversibly adsorbing/desorbing water and small alcohol molecules. *CrystEngComm*, 16(20), 4095-4099.
80. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ... & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 66(8), 1739.
81. Muttakin, M., Mitra, S., Thu, K., Ito, K., & Saha, B. B. (2018). Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 122, 795-805.
82. Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., ... & Long, J. R. (2012). Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks. *Chem. Rev*, 112(2), 724-781.
83. Sousa, H. R., Silva, L. S., Sousa, P. A. A., Sousa, R. R. M., Fonseca, M. G., Osajima, J. A., & Silva-Filho, E. C. (2019). Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. *J. Mater. Res. Technol.*, 8(6), 5432-5442.
84. Dirksen, A., Zuidema, E., Williams, R. M., De Cola, L., Kauffmann, C., Vögtle, F., ... & Pina, F. (2002). Photoactivity and pH sensitivity of methyl orange functionalized poly (propyleneamine) dendrimers. *Macromolecules*, 35(7), 2743-2747.
85. Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci.*, 10(5), 716-724.
86. Torrisi, A., Mellot-Draznieks, C., & Bell, R. G. (2009). Impact of ligands on CO<sub>2</sub> adsorption in metal-organic frameworks: first principles study of the interaction of CO<sub>2</sub> with functionalized benzenes. I. Inductive effects on the aromatic ring. *J. Chem. Phys.*, 130(19), 194703.
87. Bauzá, A., Sharko, A. V., Senchyk, G. A., Rusanov, E. B., Frontera, A., & Domasevitch, K. V. (2017).  $\pi$ -hole interactions at work: Crystal engineering with nitro-derivatives. *CrystEngComm*, 19(14), 1933-1937.
88. Ghosh, A., & Das, G. (2020). Green synthesis of Sn (II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 297, 110039.

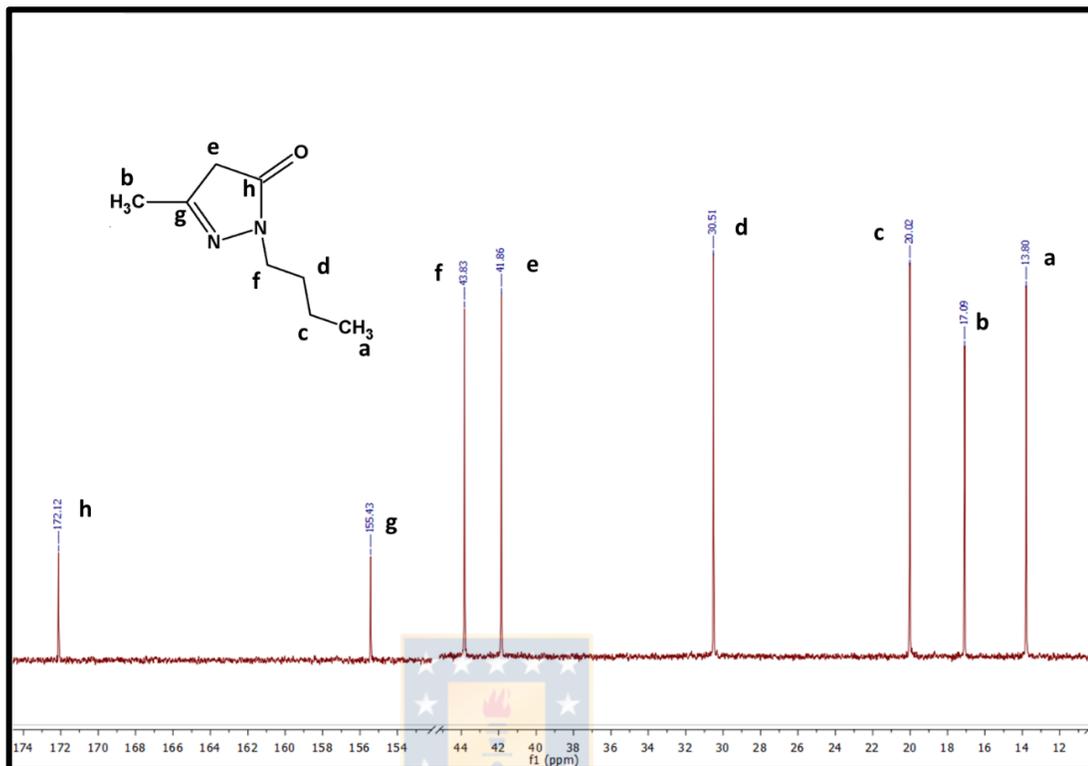
89. Jiang, D., Chen, M., Wang, H., Zeng, G., Huang, D., Cheng, M., ... & Wang, Z. (2019). The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption. *Coord. Chem. Rev.*, 380, 471-483.
90. Song, G., Zhu, X., Chen, R., Liao, Q., Ding, Y. D., & Chen, L. (2016). An investigation of CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on porous magnesium oxide. *Chem. Eng. Sci.*, 283, 175-183.
91. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., ... & Lillerud, K. P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.*, 22(24), 6632-6640.
92. DeCoste, J. B., Peterson, G. W., Schindler, B. J., Killops, K. L., Browe, M. A., & Mahle, J. J. (2013). The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal-organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66. *J. Mater. Chem A*, 1(38), 11922-11932.
93. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156(1), 2-10.
94. Rojas, S., & Horcajada, P. (2020). Metal-organic frameworks for the removal of emerging organic contaminants in water. *Chem. Rev.*, 120(16), 8378-8415.
95. Sun, C. J., Sun, L. Z., & Sun, X. X. (2013). Graphical evaluation of the favorability of adsorption processes by using conditional Langmuir constant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(39), 14251-14260.

## 8. Anexo



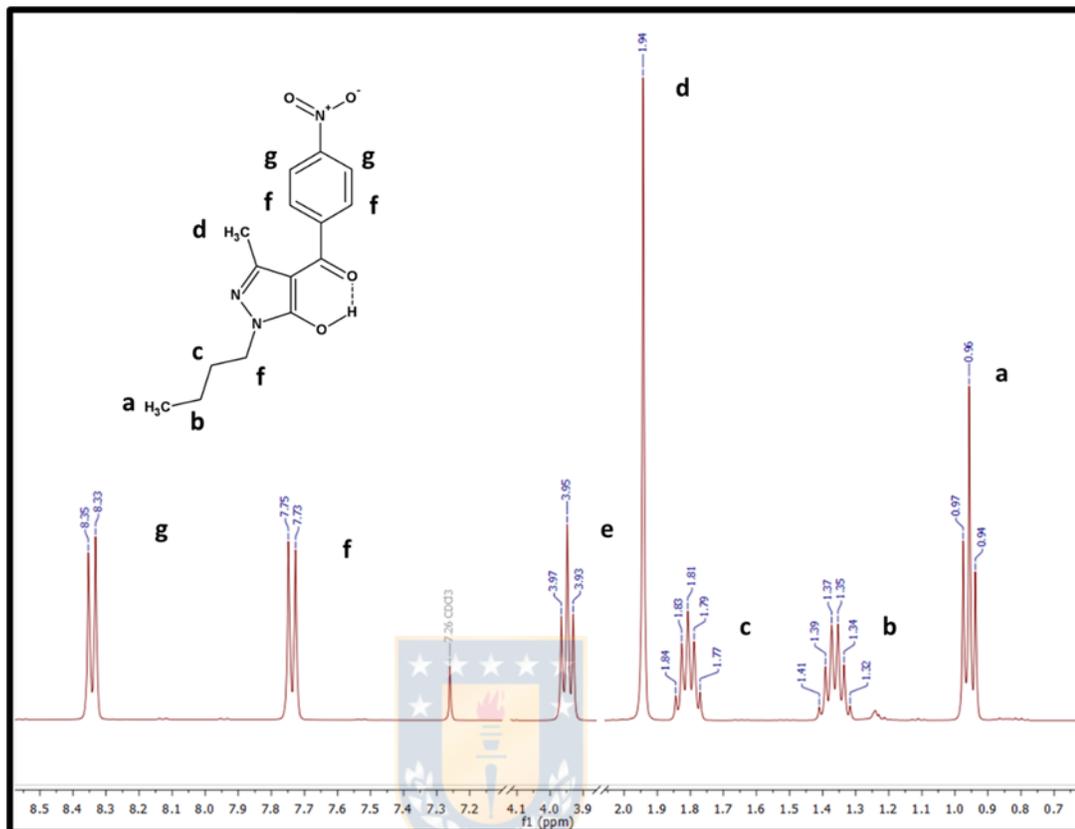
**Figura 8.1:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 11.2 (1C,  $\text{CH}_3$ ); 89.0 (1C, C-4); 139.4 (1C, C-3); 161.1 (1C, C-5).



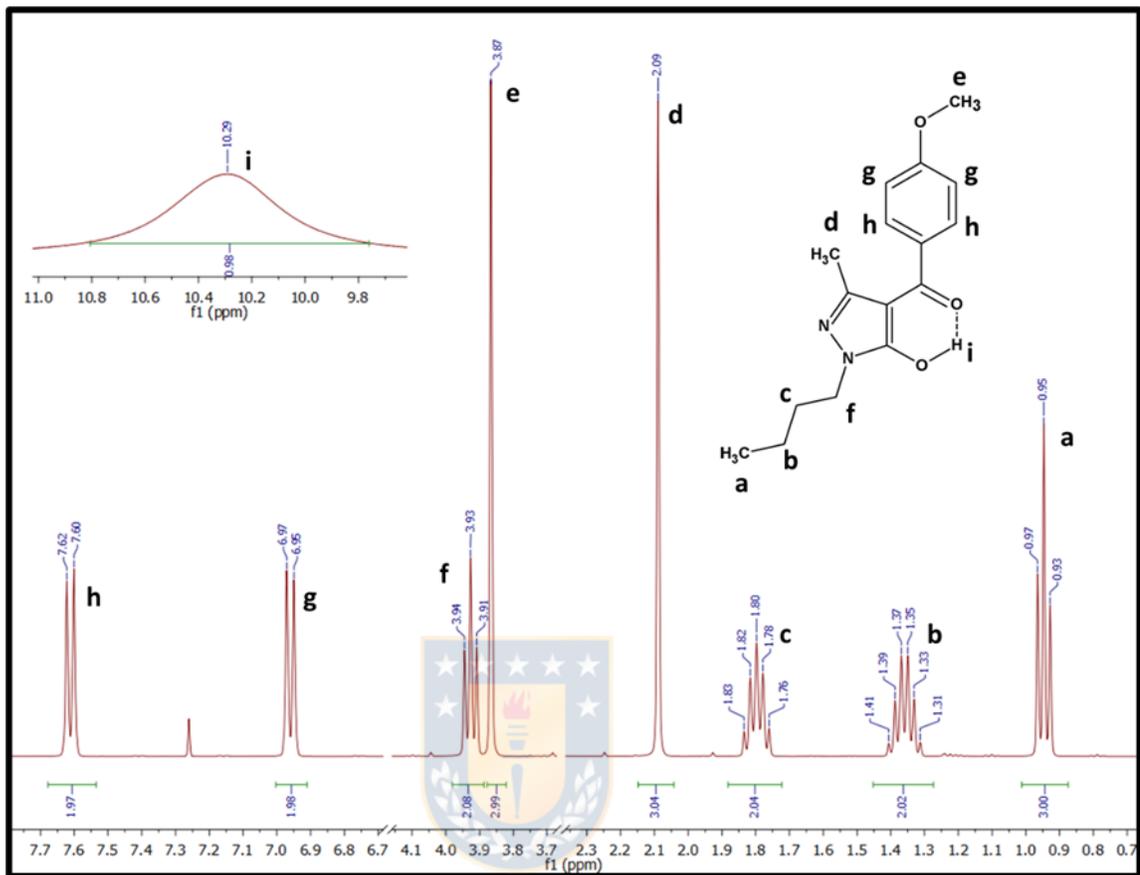
**Figura 8.2:** Espectro RMN <sup>13</sup>C de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 172.12 (1C, C=O); 155.43 (1C, C-3); 43.83 (1C, α-CH<sub>2</sub>); 41.86 (1C, C-4); 30.51; 20.02 (2C, cadena); 17.09 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.83 (1C, CH<sub>3</sub> cadena).



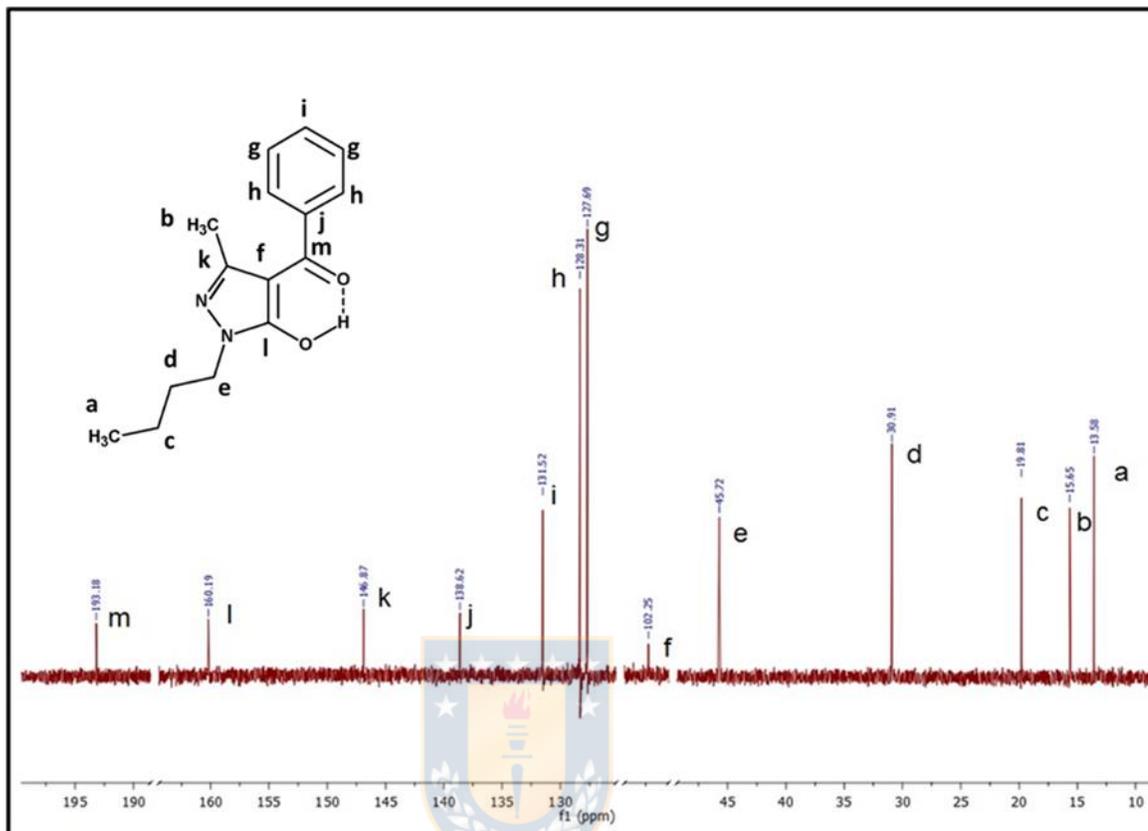
**Figura 8.3:** Espectro RMN <sup>1</sup>H de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pirazolona (**3b**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 8.34 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH aromático); 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH aromático); 3.95 (t, J = 7.2 Hz, 2H, α-CH<sub>2</sub>); 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.81 (q, J = 7.3 Hz, 2H, β-CH<sub>2</sub>); 1.36 (sext., J = 7.4 Hz, 2H, γ-CH<sub>2</sub>); 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub> cadena).



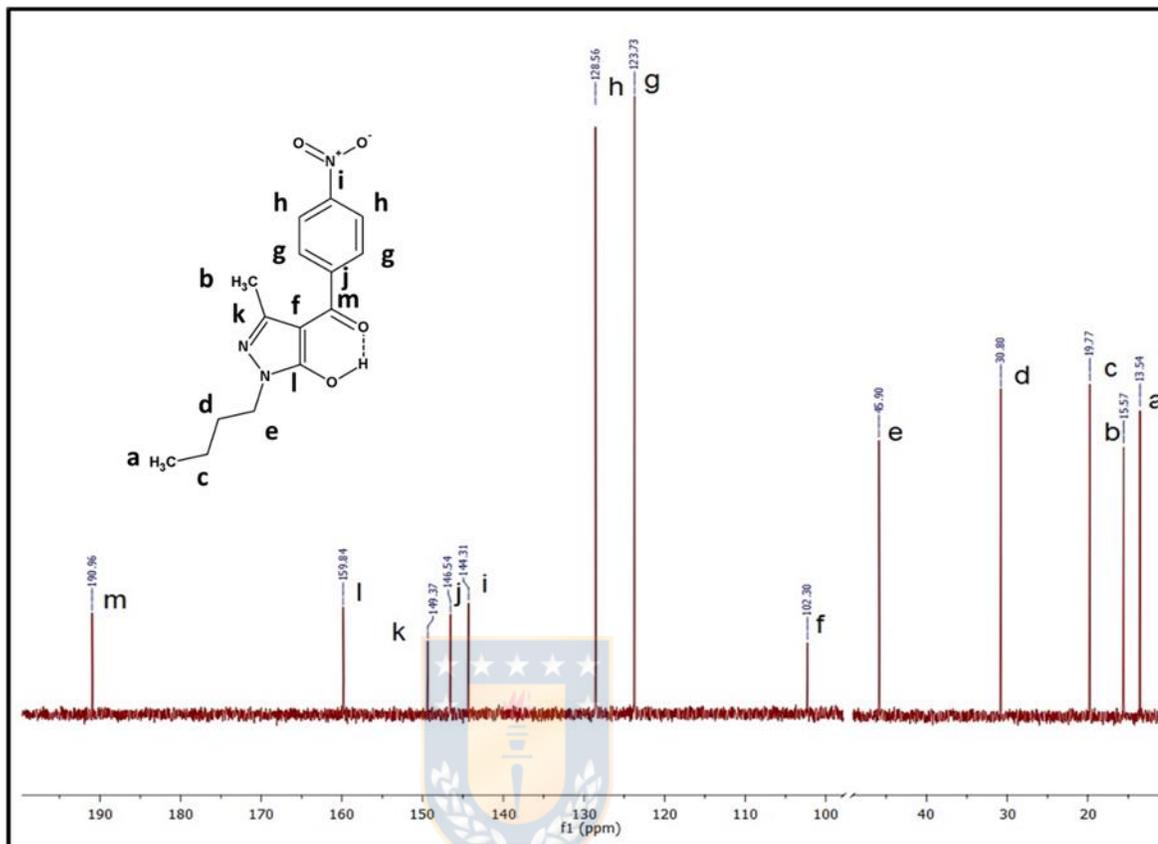
**Figura 8.4:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**3c**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 10.29 (s, 1H, O-H); 7.61 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, CH aromático); 6.96 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, CH aromático); 3.93 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.80 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 1.36 (sext.,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>); 0.95 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub> cadena).



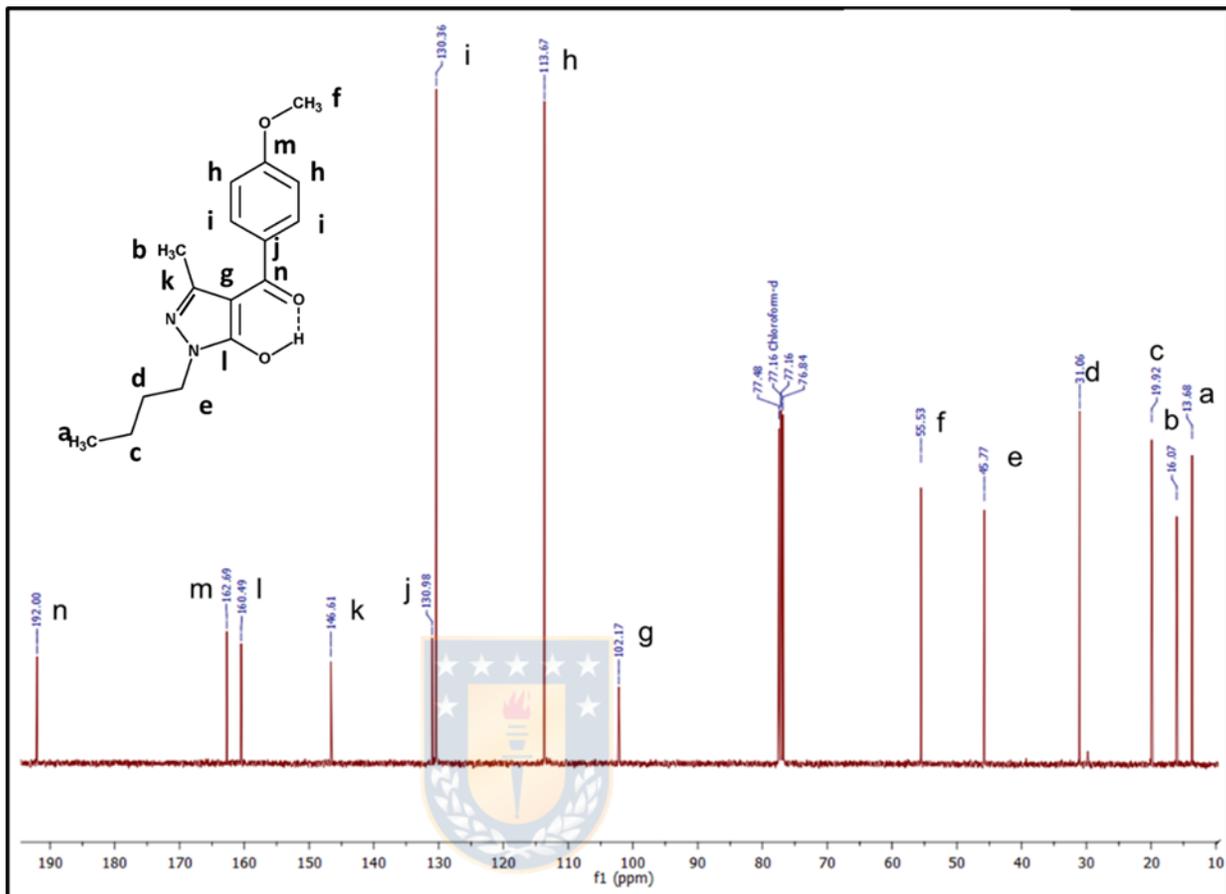
**Figura 8.5:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de 1-butil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona (**3a**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 193.18 (1C, C=O); 160.19 (1C, C $^{\text{sp}2}$ -O, heterociclo); 146.87 (1C, C-3 heterociclo) 138.62 (1C, C1-benceno); 131.52 (1C, C4-benceno); 128.31 (2C, C2/C6-benceno); 127.69 (2C, C3/C5-benceno); 102.25 (1C, C-4 heterociclo); 45.72 (1C,  $\alpha$ -CH $^2$ ); 30.91, 19.81 (2C, CH $^2$  cadena); 15.65(1C, CH $^3$  C-3); 13.58 (1C, CH $^3$  cadena).



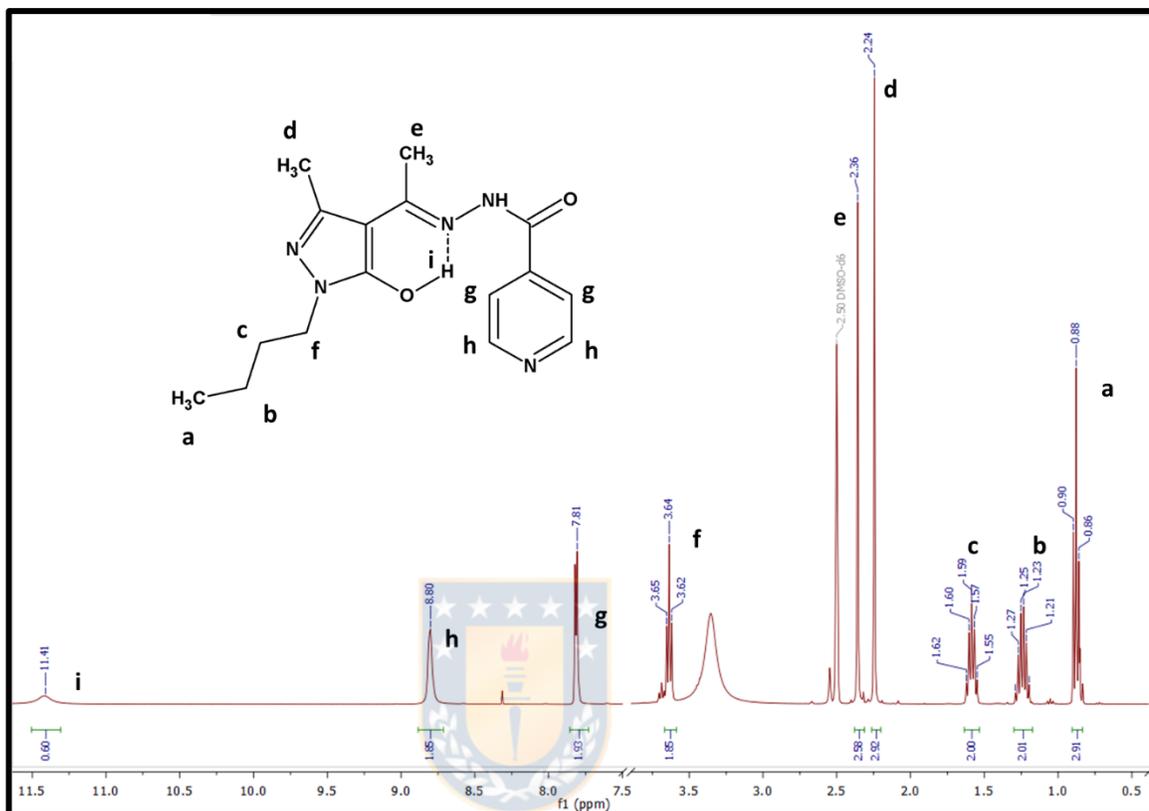
**Figura 8.6:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pirazolona (**3b**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 190.96 (1C, C=O); 159.84 (1C, C $^{\text{sp}^2}$ -O heterociclo); 149.37 (1C, C1 - benceno); 146.54 (1C, C-3 heterociclo); 144.31 (1C, C-NO $_2$ ); 128.56 (2C, C3/C5 benceno); 123.73 (2C, C2/C6 benceno); 102.30 (1C, C-4 heterociclo); 45.90 (1C,  $\alpha$ -CH $_2$ ); 30.80; 19.77 (2C, cadena); 15.57 (1C, CH $_3$  C-3); 13.54 (1C, CH $_3$  cadena).



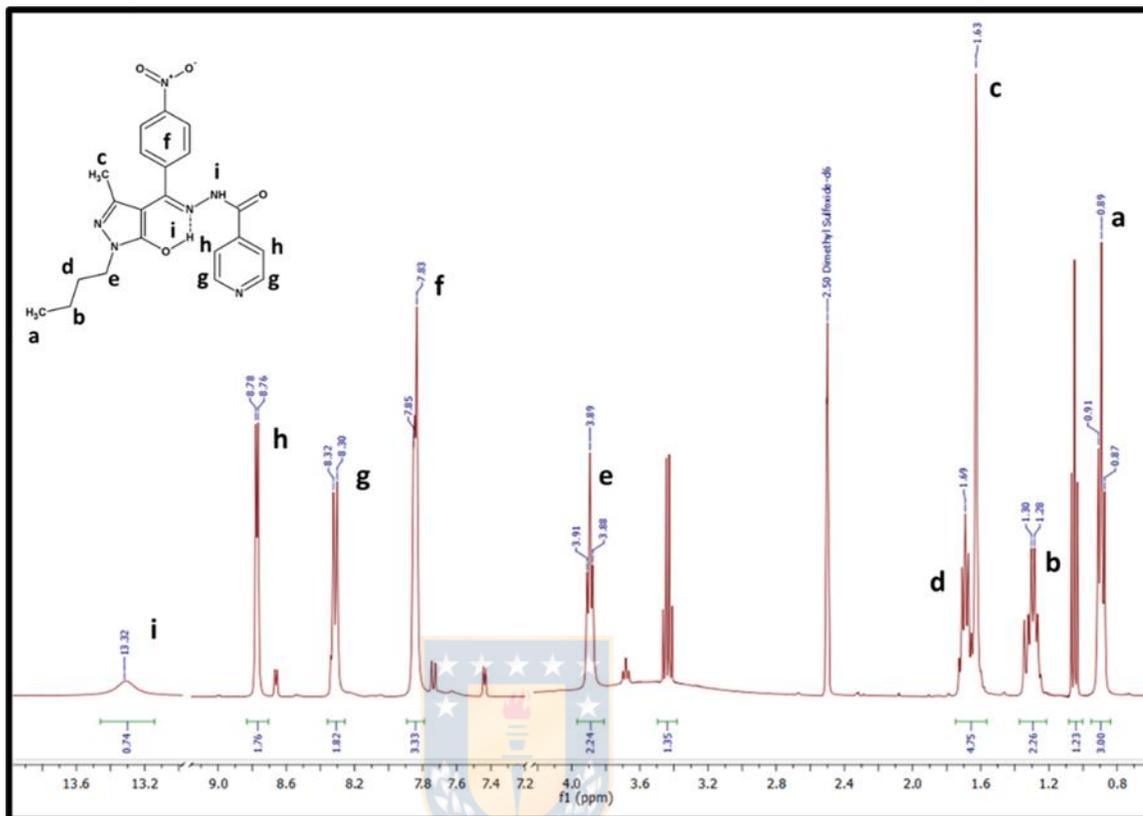
**Figura 8.7:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**3c**) en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 192.00 (1C, C=O); 162.69 (1C, C-OCH<sub>3</sub>); 160.49 (1C, C<sup>sp2</sup>-O heterociclo); 146.61 (1C, C-3 heterociclo); 130.98 (1C, C1-benceno); 130.36 (2C, C-2/C-6 benceno); 113.67 (2C, C-3/C-5 benceno); 102.17 (1C, C-4 heterociclo); 55.53 (1C, O-CH<sub>3</sub>); 45.37 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 31.06; 19.92 (2C, cadena); 16.07 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.68 (1C, CH<sub>3</sub> cadena).



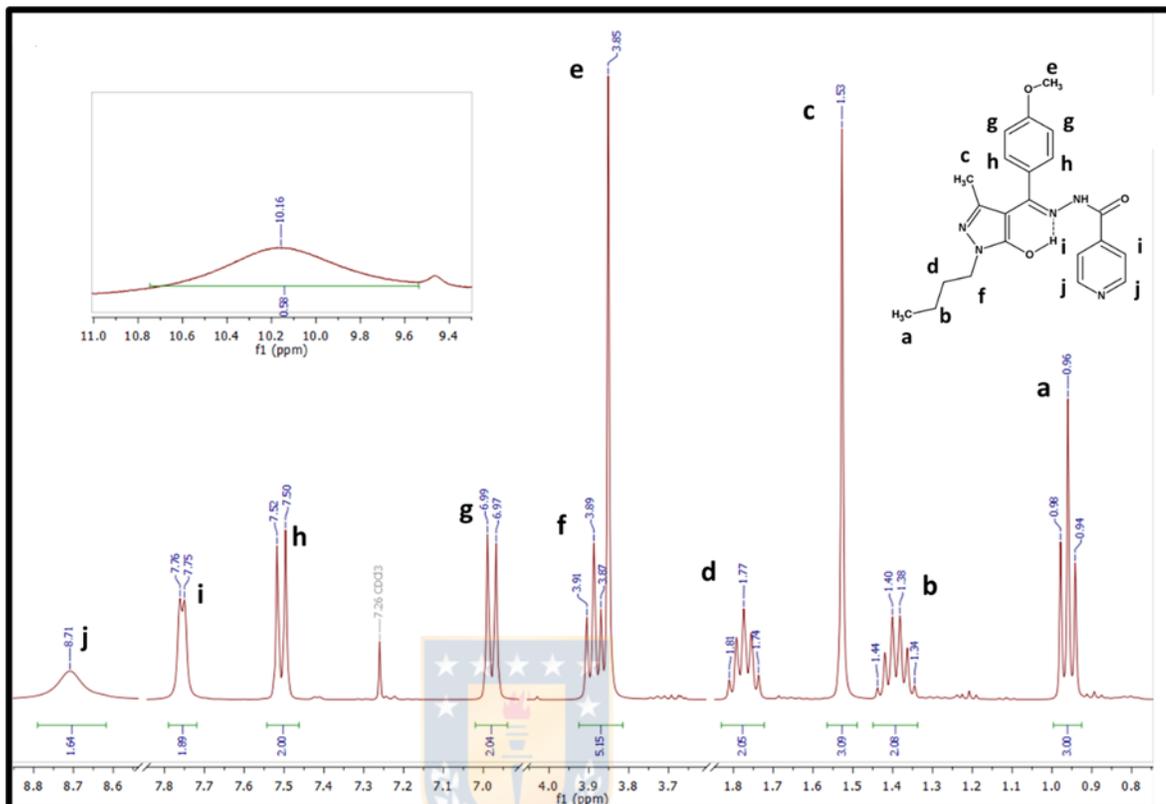
**Figura 8.8:** Espectro RMN <sup>1</sup>H de N'-[1-(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)etiliden]isonicotinoyl hidrazona en dimetilsulfoxido (elaboración propia).

Asignación: 11.42 (s, 1H, N-H, O-H); 8.80 (s, 2H, o- piridina); 7.81 (d, 2H, J = 5.7 Hz, m-piridina); 3.66 (t, 2H, J = 6.9 Hz, CH<sub>2α</sub>); 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub> del carbonilo); 2.24(s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.58 (q, 2H, J = 7.0 Hz, CH<sub>2β</sub>); 1.24 (sex, 2H, , J = 7.3 Hz, CH<sub>2γ</sub>); 0.91 – 0.82 (m, 3H, CH<sub>3</sub> cadena alifática).



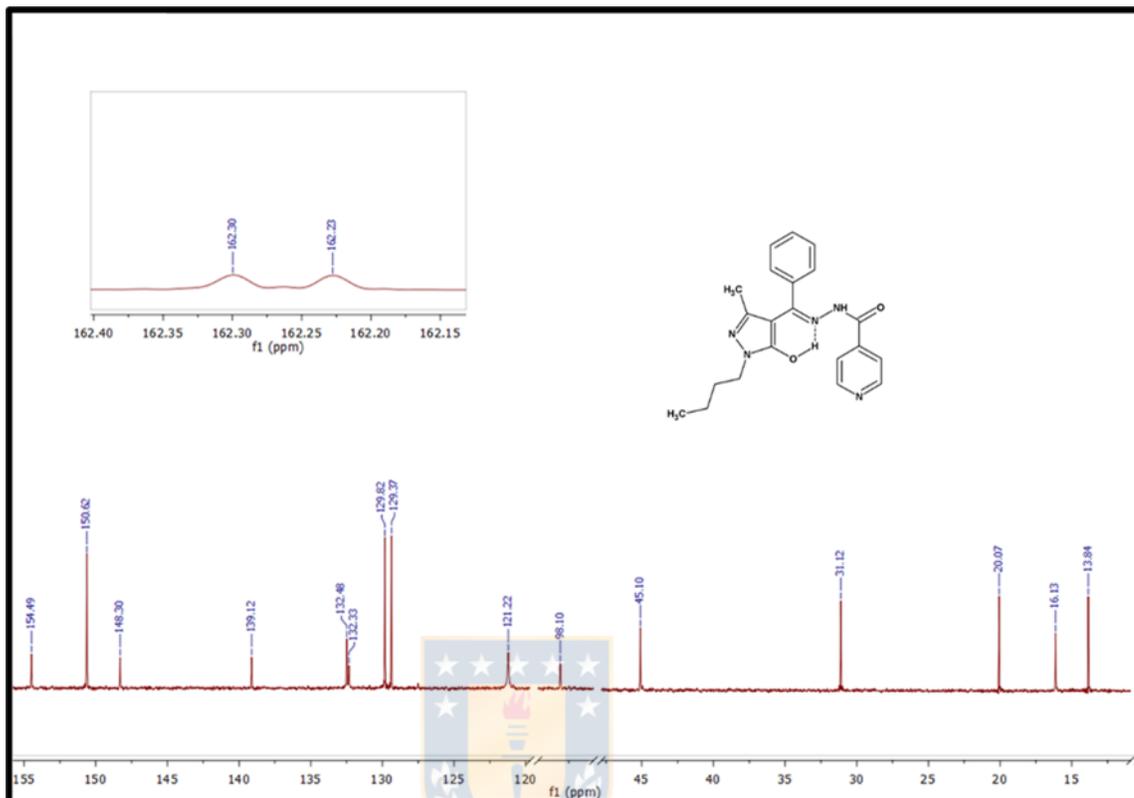
**Figura 8.9:** Espectro RMN <sup>1</sup>H de **4b** en dimetilsulfoxido (elaboración propia).

Asignación: 13.32 (s, 1H, N-H); 8.77 (d, 2H, J = 4.9 Hz, H2 y H6 piridina); 8.31 (d, 2H, J = 8.2 Hz, H3 y H5 piridina); 7.84 (d, 4H, J = 6.7 Hz, fenilo); 3.89 (t, 2H, J = 6.8 Hz, α-CH<sub>2</sub>); 1.73 – 1.58 (m, 5H, CH<sub>3</sub>, C-3 y β-CH<sub>2</sub>); 1.29 (sex, 2H, J = 8.5 Hz, γ-CH<sub>2</sub>) 0.89 (t, 3H, J = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub> cadena alifática).



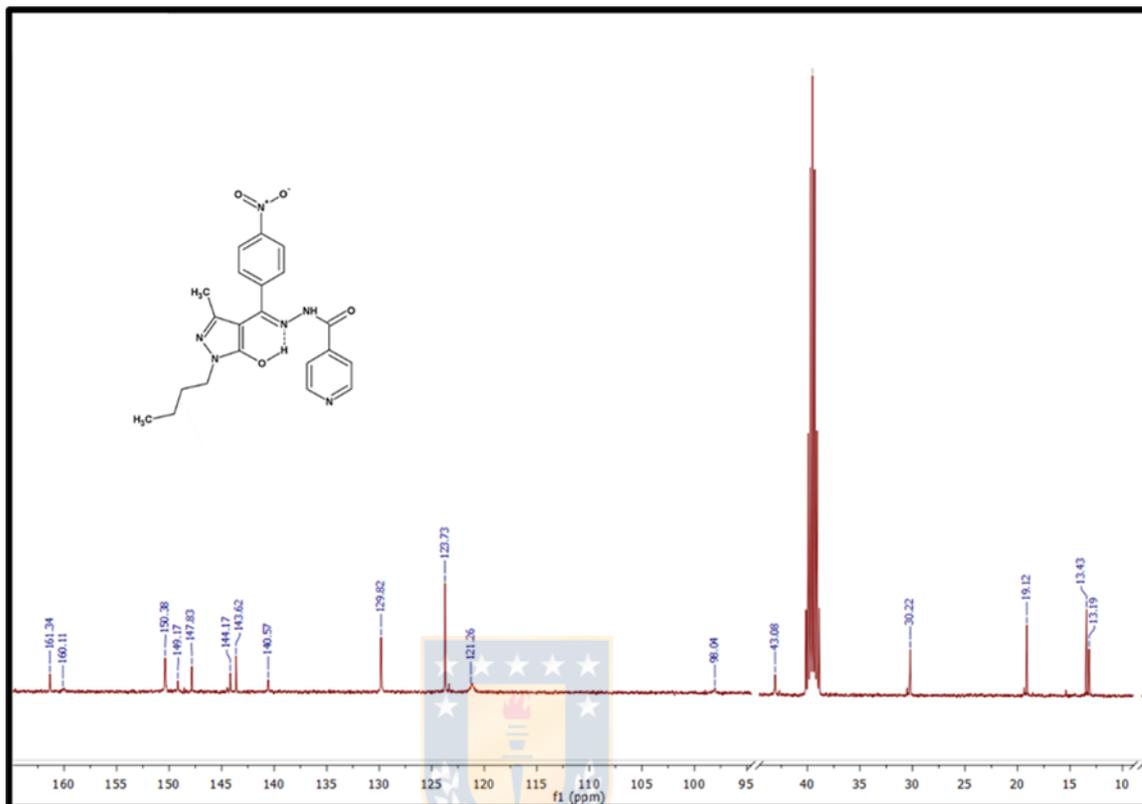
**Figura 8.10:** Espectro RMN <sup>1</sup>H de **4c** en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 10.16 (s, 1H, NH u OH); 8.71 (s, 2H, H2 y H6 piridina); 7.76 (d, 2H, J = 5.0 Hz, H3 y H5 piridina); 7.51 (d, 2H, J = 8.6 Hz H2 y H6 fenilo); 6.98 (d, 2H J = 8.7 Hz, H3 y H5 -fenilo); 3.89(t, 2H, J = 7.1 Hz, α-CH<sub>2</sub>); 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 1.77(q, 2H, J = 7.3 Hz, β-CH<sub>2</sub>); 1.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C-3); 1.39 (sext., 2H, J = 7.5 Hz, γ-CH<sub>2</sub>); 0.96 (t, 3H, J = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub> cadena alifática).



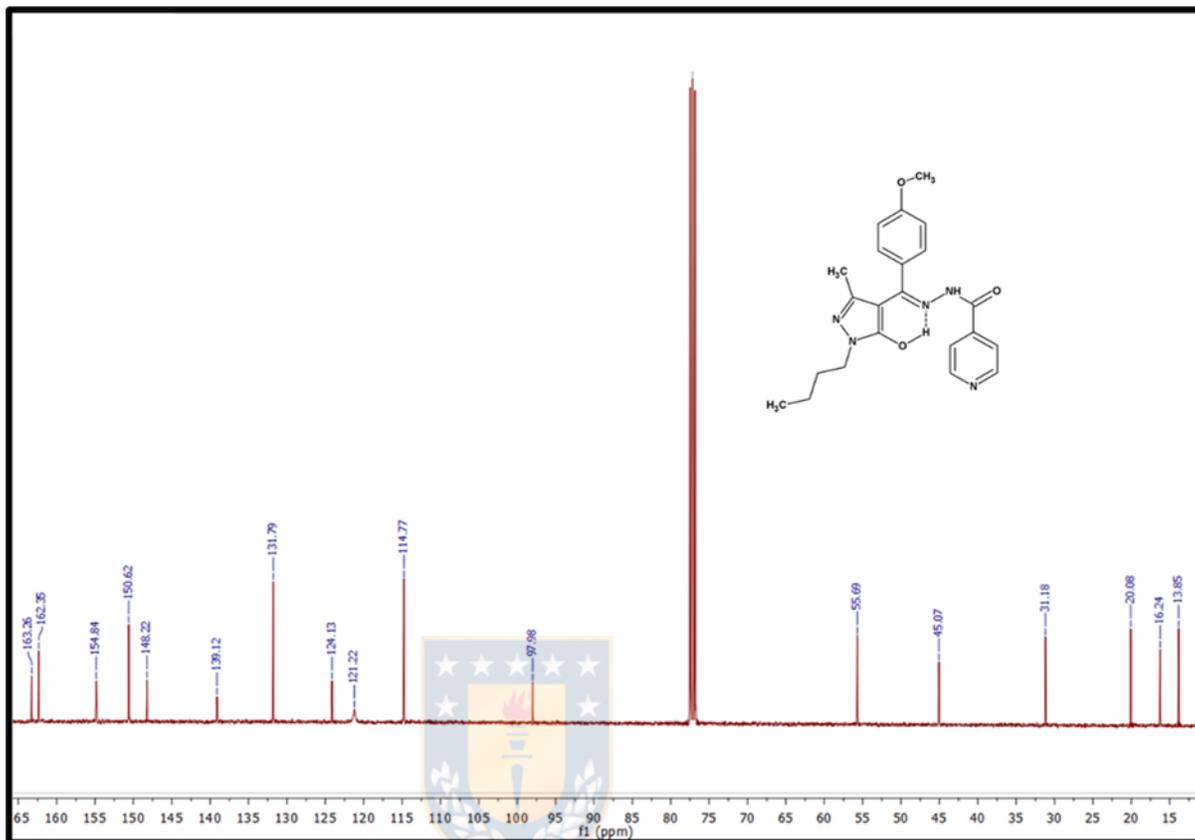
**Figura 8.11:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  de **4a** en cloroformo (elaboración propia).

Asignación: 162.30 (1C, C=O); 162.23 (1C, C<sup>sp2</sup>-O heterociclo); 154.49, 150.62, 148.30, 139.12, 132.48, 132.33, 129.82, 129.37, 121.22 (13C, aromático); 98.10 (1C, C-4 heterociclo); 45.10 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 31.12, 20.07 (2C, cadena alquílica); 16.13 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.84 (CH<sub>3</sub> cadena).



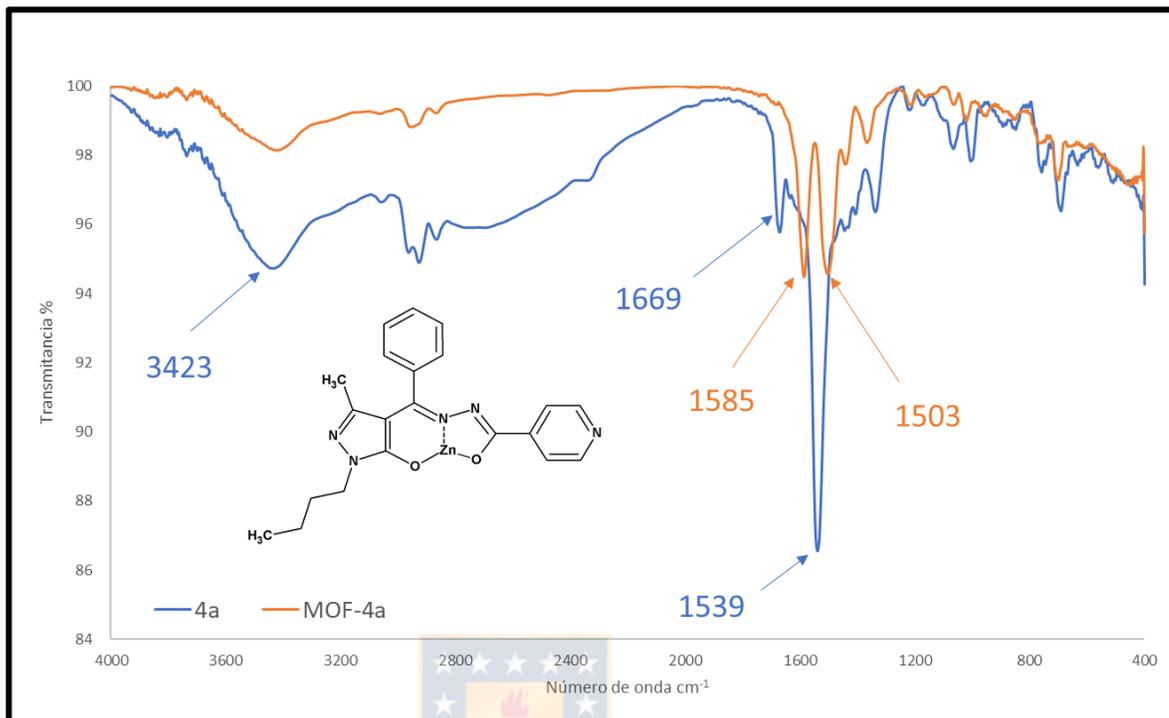
**Figura 8.12:** Espectro RMN <sup>13</sup>C de **4b** en dimetilsulfoxido (elaboración propia).

Asignación: 161.34 (1C, C=O); 160.11 (1C, C<sup>sp2</sup>-O heterociclo); 150.38, 149.17, 147.83, 144.17, 143.62, 140.57, 129.82, 123.73, 121.26 (13C, aromático); 98.04 (1C, C-4 heterociclo); 43.08 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 30.22, 19.12 (2C, cadena alquílica); 13.43 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.19 (CH<sub>3</sub> cadena).

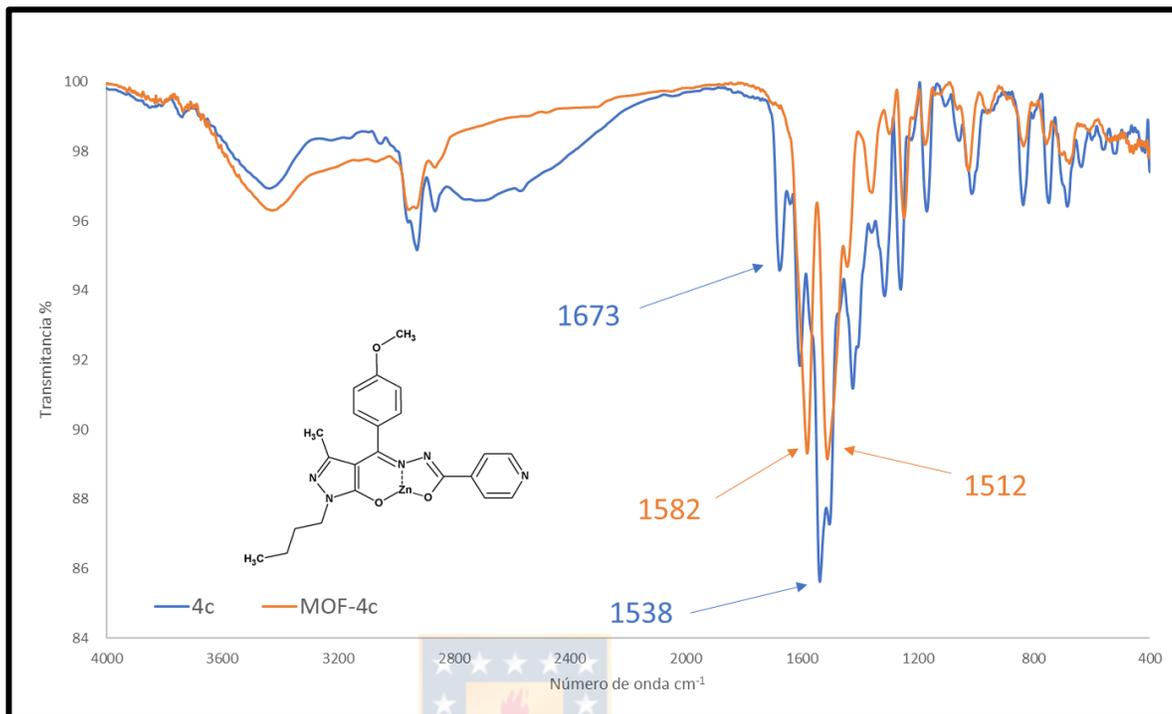


**Figura 8.13:** Espectro RMN <sup>13</sup>C de **4c** en cloroformo (elaboración propia).

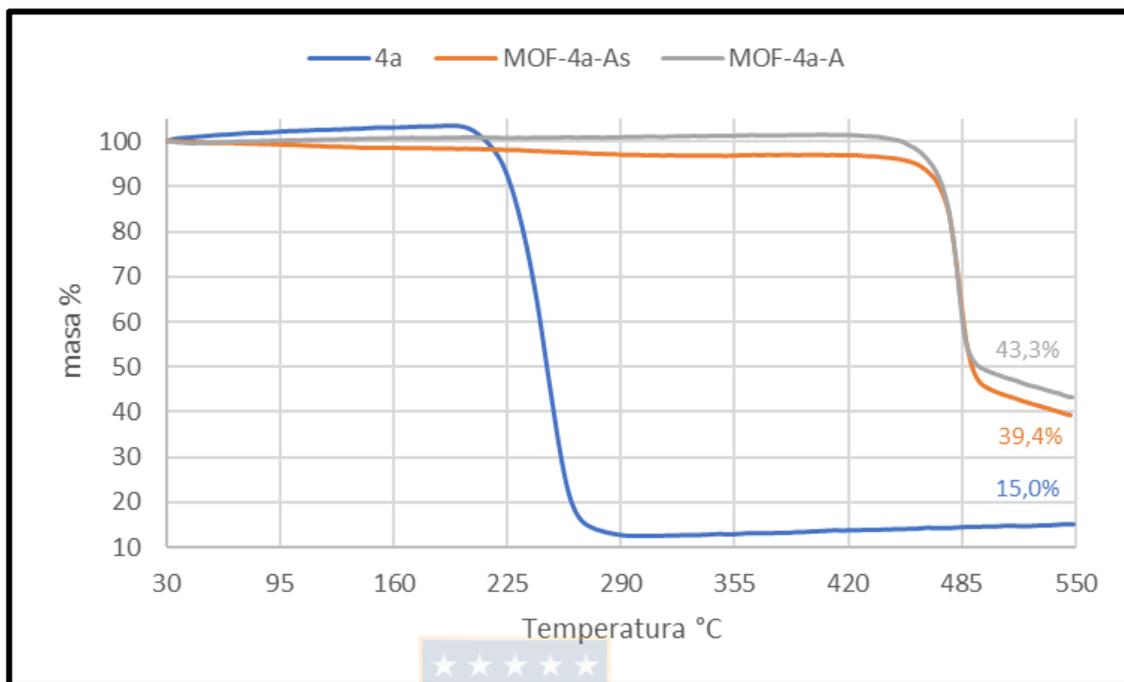
Asignación: 163.26 (1C, C=O); 162.35 (1C, Csp<sup>2</sup>-O heterociclo); 154.84, 150.62, 148.22, 139.12, 131.79, 124.13, 121.22, 114.77 (13C, aromáticos); 97.98 (1C, C-4 heterociclo); 55.69 (1C, O-CH<sub>3</sub>); 45.07 (1C, N-CH<sub>2</sub>); 31.18, 20.08 (2C, cadena); 16.24 (CH<sub>3</sub> anillo); 13.85 (CH<sub>3</sub> cadena).



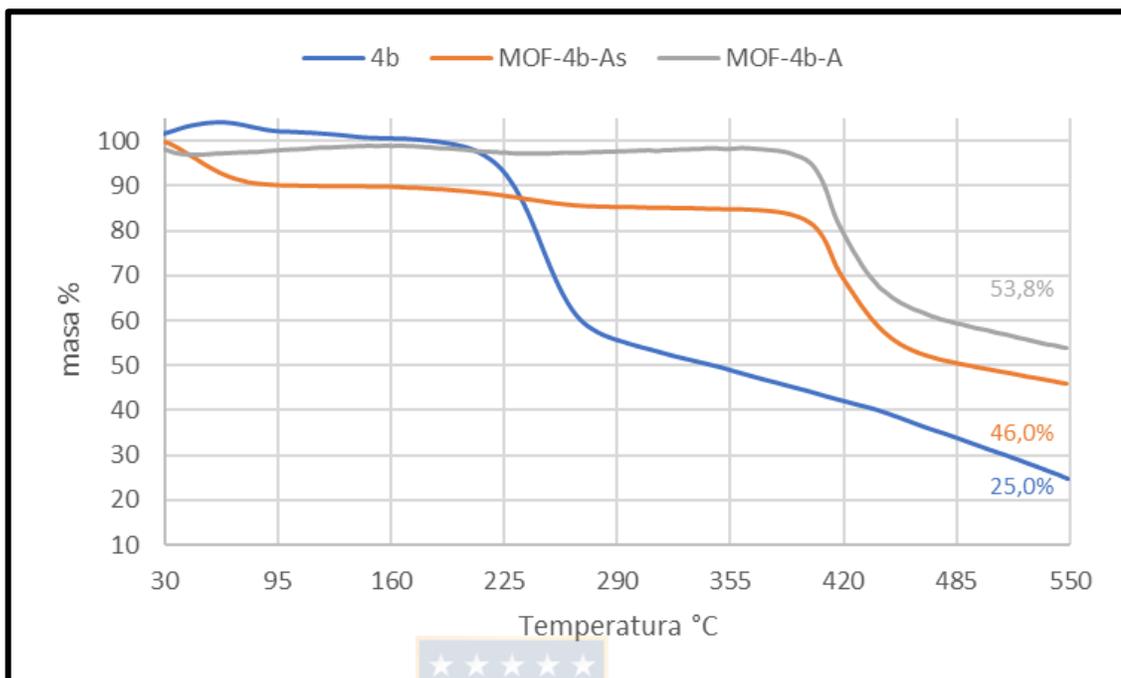
**Figura 8.14:** Comparación de FT-IR entre ligando libre (**4a**) y coordinado (**MOF-4a**) (elaboración propia).



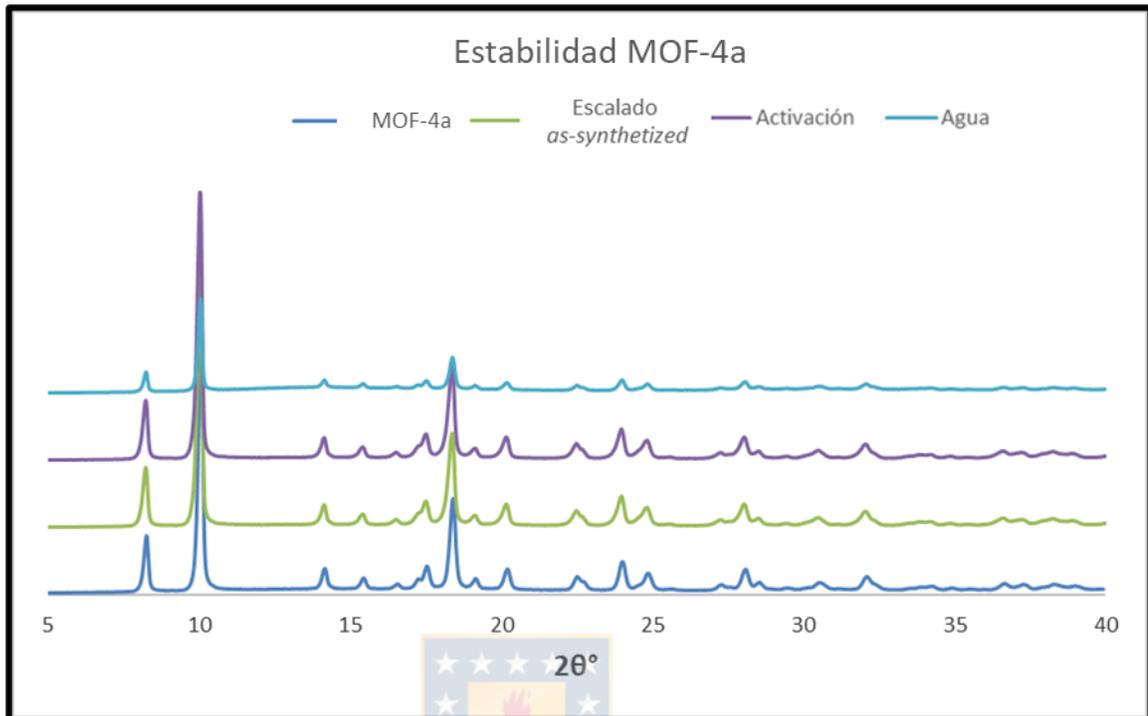
**Figura 8.15:** Comparación de FT-IR entre ligando libre (**4c**) y coordinado (**MOF-4c**) (elaboración propia).



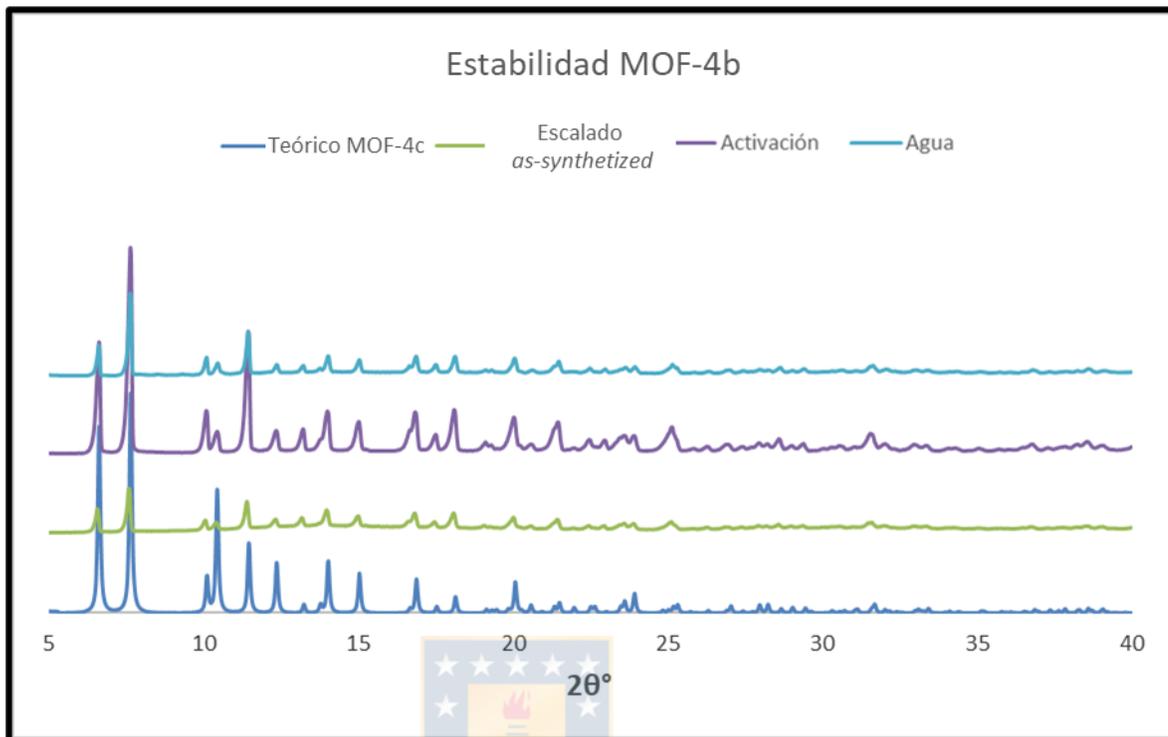
**Figura 8.16:** TGA comparativo entre **4a** (azul), **MOF-4a** *as-synthesized* (naranja) y **MOF-4a** activado (gris) (elaboración propia).



**Figura 8.17:** TGA comparativo entre **4b** (azul), **MOF-4b** *as-synthesized* (naranja) y **MOF-4b** activado (gris) (elaboración propia).



**Figura 8.18:** Difractogramas de rayos x de polvo para **MOF-4a** en diferentes condiciones. **MOF-4a:** cantidades descritas en metodología; **Escalado as-synthesized:** reacción escalada a 5 g; **Activación:** tras lavados con acetona y evacuación con calor y vacío; **Agua:** tras 72 horas en agitación en agua (elaboración propia).



**Figura 8.19:** Difractogramas de rayos x de polvo para **MOF-4b** en diferentes condiciones. Escalado *as-synthesized*: reacción escalada a 5 g; Activación: tras lavados con acetona y evacuación con calor y vacío; Agua: tras 72 horas en agitación en agua (elaboración propia).