



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Programa de magíster en Ciencias con Mención en Química

DISEÑO DE *METAL-ORGANIC FRAMEWORKS* PARA LA
ADSORCIÓN SELECTIVA DE CONTAMINANTES
NITROAROMÁTICOS

POR
RODRIGO FERNANDO CASTILLO GÓMEZ

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Magister en ciencias con mención en química.

Académicos Guías
Dr. Claudio Jiménez Águila
Dra. Paulina Hidalgo Córdova

Concepción, Mayo 2026

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

Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo viene de la mano de muchas personas, sin ir más lejos de mis supervisores los doctores Claudio y Paulina, trabajar bajo su ala nuevamente ha sido de las mejores experiencias que tenido, agradezco la libertad que me han dado para desarrollarme de manera profesional y personal. Sin su soporte o conocimiento me hubiese sido imposible llegar a este punto.

Me gustaría agradecer de igual manera a los doctores Julio, Felipe y David, aprender y discutir de química con ustedes volvió todo este proceso en algo que me apasiona hacer todos los días de mi vida.

Mis compañeros de laboratorio también hicieron de este camino uno feliz, gracias a Keila y Josefa no incendié el HPLC y gracias a Vicente y Joaquin me di cuenta a tiempo de los errores que estaba cometiendo.

Agradezco a mis colegas Sebastián, Carlos y Diego, los admiro y aprendo de ustedes cada vez que discutimos nuestro trabajo. Estoy agradecido de poder haber compartido con ustedes durante toda mi estancia en la facultad desde hace ya un montón de años.

A mis amigos de por aquí, Diego, Dylan, Oscar, Emilio, Bruno y por supuesto a las Franes, partimos caminos distintos y cada vez que los veo recuerdo como me enamoré de la investigación y supe que estaba en el lugar correcto.

Lograr esto hubiese sido imposible sin mis padres, Ximena y Rodrigo (viejo), deje su casa hace ya tanto tiempo y aun así nunca han dejado de cuidarme, siempre han estado para mi y gracias a eso puedo presentarme hoy como un profesional competente, este trabajo nuevamente es para ustedes.

Finalmente quiero agradecer a mi esposa Valentina, llevamos peleando 4 tesis juntos, nuestro hogar tiene olor a libros viejos, café y vino. Estoy seguro de que nuestro esfuerzo va a ser recompensado. Este es el inicio del viaje con el que soñamos desde hace tanto tiempo, y recién comienza.

Financiamiento otorgado por los proyectos FONDECYT regular 1221631, proyecto anillo regular ACT210059 y FONDEQUIP EQM200138.

“El animal hay que comérselo de a churrasco”

Contenido

Índice de Tablas	6
Índice de figuras	6
Resumen	11
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Contaminantes Emergentes.....	12
1.2. Sistemas de remediación.....	14
1.3. Polímeros de coordinación: <i>Metal-Organic Frameworks</i>	17
1.4. Pirazolonas como conectores en MOF's.....	24
1.5. Antecedentes previos.....	26
2. HIPÓTESIS	28
3. OBJETIVOS DE TRABAJO.....	28
3.1. Objetivo general.....	28
3.2. Objetivos específicos.....	28
4. METODOLOGÍA	30
4.1. Obtención de los ligandos piridincarbohidracidas derivados de acilpirazolona ...	32
4.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (1)	32
4.1.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (2).....	33
4.1.3. Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (3n)	34
4.1.4. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)alquiliden]isonicotinoil hidrazonas (4n).....	39
4.2. Obtención de MOF MUDEC.....	44
4.2.1. Síntesis de los polímeros de coordinación	44
4.2.2. Estudios punto de carga cero (<i>pzc</i>)	48
4.3. Estabilidad térmica	49
4.4. Estabilidad en disolución acuosa.....	49
4.5. Estudios de adsorción de contaminantes.....	49
4.5.1. Desarrollo de curva de calibración de nitrobenzeno en HPLC.....	49
4.5.2. Cinética de adsorción de nitrobenzeno.....	50
4.5.3. Isotherma de adsorción de nitrobenzeno.....	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos.....	52
5.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (1) y 1-butil-3-metil-5-pirazolona (2).	52

5.1.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-acil-5-pirazolonas (3n).....	56
5.1.3. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)alquilidén]isonicotinoil hidrazonas (4n).....	59
5.2. Obtención de los MOFs MUDEC.....	66
5.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los MOFs MUDEC (<i>Zn</i>)	66
5.2.2. Caracterización textural y estabilidad térmica de los MOFs.....	76
5.2.3. Ensayos de adsorción en agua: Estabilidad en agua y punto de carga cero (PCZ).....	81
5.2.4. Ensayos de adsorción en agua: Cinéticas de adsorción de nitrobenceno. 84	
5.2.5. Interpretación de cinéticas: Ecuación de Hammett.....	89
5.2.6. Ensayos de adsorción en agua: Isotermas de adsorción de nitrobenceno 93	
6. CONCLUSIONES	100
7. Referencias.....	103
8. Anexos.....	111

Índice de Tablas

Tabla 4.1. Información cristalográfica del ligando (4a).....	41
Tabla 4.2: Información cristalográfica de MOF-OCH ₃	47
Tabla 4.3: MOFs y sus pH de punto de carga cero.....	49
Tabla 5.1. Distancias y tipo de enlace obtenidos desde Estructura cristalográfica de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)(4-metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4a).....	66
Tabla 5.2. Distancias de enlace del ligando al momento de la coordinación en el MOF.....	72
Tabla 5.3. Scores entregados por <i>ShapeCode</i> respecto a la geometría del metal.....	73
Tabla 5.4. Estudios de adsorción de N ₂ de los 5 MOFs.....	79
Tabla 5.5: Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción.....	89
Tabla 5.6: Valores de σ de Hammett para anillos aromáticos <i>para</i> -sustituidos.....	92
Tabla 5.7: Parámetros de los modelos de isothermas de adsorción.....	97
Tabla 8.1. Método HPLC desarrollado para el análisis de compuestos nitroaromáticos.....	134
Tabla 8.2. Distancias y ángulos de enlace de Zinc (II) en el MOF.....	134

Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema con los contaminantes emergentes más usados. (Elaboración propia).	13
Figura 1.2. Organigrama general de sistemas de remediación ambiental. (Modificado).	14
Figura 1.3. (A) 4,4'-bipiridina con dos vacantes de coordinación (politópico) y conformacionalmente apuntado hacia lados opuestos (divergente); ³⁹ (B) ion de Zr en una geometría octaédrica; (C) un clúster de iones de Zr unidos por puentes μ -oxo y 12 vacantes de coordinación. (Adaptados).....	18
Figura 1.4. Clasificación de las metalosupramoléculas según la extensión de la red cristalina en el espacio.....	19
Figura 1.5. Comparación de las áreas superficiales de materiales adsorbentes: (A) áreas superficiales en una serie de MOF's; (B) áreas superficiales en distintos materiales orgánicos e inorgánicos.....	20
Figura 1.6. Estrategias para mejorar la interacción <i>guest-host</i> . (Adaptado).....	22
Figura 1.7. Evaluación de la adsorción de: (a) acetileno, (b) dióxido de carbono y metano en función de la modificación del ligando. (Adaptado)	23
Figura 1.8. (a) Organización de Zeolitas (ilustración); (b) SEM carbón activado; (c) estructura cristalográfica MOF; Tabla: capacidades de adsorción reportadas para materiales porosos. (Adaptado).....	24
Figura 1.9. Metodología sintética propuesta por Knorr. (Elaboración propia).	25
Figura 1.10. Quelato formado por las acilpirazolonas. (Elaboración propia).	25
Figura 1.11. Equilibrio tautomérico de las acilpirazolonas y su capacidad coordinante a metales. (Elaboración propia).	26

Figura 1.12. MOF basado en un ligando del tipo piridincarbohidracidas derivada de metoxi-acilpirazolonas y zinc (II) y sus grupos metoxi orientados hacia el centro el poro. (Elaboración propia).....	27
Figura 1.13. Ligandos propuestos. (Elaboración propia).....	27
Figura 4.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (Elaboración propia).....	32
Figura 4.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (Elaboración propia).....	33
Figura 4.3. Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (3n) (Elaboración propia).	34
Figura 4.4. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)alquiliden]isonicotinoil hidrazonas (4n) (Elaboración propia).....	39
Figura 4.5. Síntesis general de los MOF MUDEC (Elaboración propia).....	44
Figura 5.1. Esquema general síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona. (Elaboración propia).....	52
Figura 5.2. Tendencia reportada en el equilibrio tautomérico de la pirazolona en función del solvente. (Elaboración propia).....	53
Figura 5.3. Alquilación de N-nucleófilos a través de una reacción catalizada por cobre y promovida por especies radicalarias orgánicas. (Elaboración propia).....	54
Figura 5.4. Espectro de ¹ H RMN de la 1-butil-3-metil-5-pirazolona (2) y los cambios en el tautomero tras la reacción. (Elaboración propia).....	55
Figura 5.5. Cambios en la reactividad de la 1-butil-3-metil-5-pirazolona en función de la temperatura y las estructuras cristalinas de los productos obtenidos. (Elaboración propia).....	56
Figura 5.6. Mecanismo de reacción S _N Ac en pirazolonas en presencia de Ca(OH) ₂ . (Elaboración propia).....	57
Figura 5.7. Espectro apilado de ¹ H RMN de las cinco acilpirazolonas en la región aromática. (Elaboración propia).....	58
Figura 5.8. Zona aromática del espectro de ¹ H RMN de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4d). (Elaboración propia).....	60
Figura 5.9. Espectro de ¹³ C RMN de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4d). (Elaboración propia).....	61
Figura 5.10. Espectro de HSQC (A); (B) y HMBC (C); (D) de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).....	62
Figura 5.11. Unidad asimetría ligando 4a en ORTEP. (Elaboración propia).....	64
Figura 5.12. Estructura cristalográfica de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il)(4-metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4a). (Elaboración propia).....	65
Figura 5.13. Empaquetamiento cristalino a través de los enlaces de hidrogeno (en azul) del compuesto (4a). (Elaboración propia).....	66
Figura 5.14. Tamaños de los cristales obtenidos en la fase prístina de los MUDEC - OCH ₃ y -Cl sustituidos. (Elaboración propia).....	68
Figura 5.15. (a) unidad asimétrica de la estructura cristalina del MUDEC-OCH ₃ (ORTEP); (b) habito de coordinación del ligando coordinado a 3 átomos de zinc. (Elaboración propia).....	69
Figura 5.16. Diferencias estructurales en la estructura cristalográfica del ligando (a) y del ligando coordinado en el MOF (b). (Elaboración propia). Operación de simetría (b: 2+x-y, 4-y, 1/2+z; a: 3-x, 1-x+y, 1/2+z).....	70
Figura 5.17.(a) Ion zinc (II) coordinado por tres ligandos; (b) Esfera de coordinación del ion zinc (II). Operaciones de simetría N3 (c): x-y, -y, z+1/2; N5 (d): -x, -x+y, z+1/2; O1 (e): x-y, -y, z+1/2; O3 (f): x-y, -y, z+1/2. Nota: Átomos de la figura (a) son	

representados en bastones para facilitar la visibilidad del habito de coordinación del metal.....	72
Figura 5.18. (a) Estructura empaquetada del polímero de coordinación reportado basado en carbohidracidas basadas en fenilbenzilpirazolonas, encerrado en amarillo la expansión de la red por 4,4'bipiridina; (b) empaquetamiento del MUDEC-OCH ₃ destacando los agregados triangulares que dan forma al poro; (c) unidad asimétrica de la estructura reportada encerrado en rectángulos la expansión estructural; (d) ligando utilizado en el polímero de coordinación reportado.....	74
Figura 5.19. (a) estructura extendida en el plano <i>bc</i> del MUDEC-OCH ₃ ; (b) Diámetro interno (20.98 Å) de la cavidad del MOF representado en una figura de esperas. (Elaboración propia).....	75
Figura 5.20. Comparación difractogramas de polvo de los MOFs y el patrón teórico obtenido de la estructura cristalina. (Elaboración propia).....	76
Figura 5.21. Ciclo de histéresis (adsorción y desorción) de los MUDEC -OCH ₃ y -NO ₂ . Inserto: grafica característica para un ciclo de histéresis tipo IV (Elaboración propia).....	79
Figura 5.22. Análisis termogravimétrico de los cinco MUDEC activados: (A) MUDEC-OCH ₃ ; (B) MUDEC-NO ₂ ; (C) MUDEC-CH ₃ ; (D) MUDEC-Cl; (E) MUDEC -CF ₃ . (Elaboración propia).....	80
Figura 5.23. Comparación TGA del MUDEC-OCH ₃ activado y <i>as synthesize</i> . (Elaboración propia).....	81
Figura 5.24. Difractograma de polvo de los MOFs tras 24 en agitación en agua. (Elaboración propia).....	82
Figura 5.25. Ensayo de punto de carga cero en MUDEC-OCH ₃ . (Elaboración propia).....	83
Figura 5.26. Curva de calibración para nitrobenzono hecha en HPLC. (Elaboración propia).....	84
Figura 5.27. Cinética de adsorción de nitrobenzono con los cinco MUDEC. (Elaboración propia).....	86
Figura 5.28. (A) Ajuste a modelo de pseudo-primer orden; (B) ajuste a modelo de pseudo-segundo orden. (Elaboración propia).....	89
Figura 5.29. Gráfico de la ecuación de Hammett basado en los datos cinéticos de pseudo-segundo orden de los MUDEC. (Elaboración propia).....	92
Figura 5.30. Isotherma de adsorción de nitrobenzono con los cinco MUDECs. (Elaboración propia).....	93
Figura 5.31. (A) Ajuste a modelo de Langmuir; (B) ajuste a modelo Freundlich. (Elaboración propia).....	96
Figura 8.1. Espectro RMN ¹ H de 3-metil-piraz-5-ol en DMSO _d ₆ (Elaboración propia).....	111
Figura 8.2. Espectro RMN ¹³ C de 3-metil-piraz-5-ol en DMSO _d ₆ (Elaboración propia).....	112
Figura 8.3. Espectro FT-IR de 3-metil-piraz-5-ol (Elaboración propia).....	112
Figura 8.4. Espectro ¹ H RMN de 1-butil-3-metil-5-pirazolona en CDCl ₃ (Elaboración propia).....	113
Figura 8.5. Espectro ¹³ C RMN de 1-butil-3-metil-5-pirazolona en CDCl ₃ (Elaboración propia).....	113
Figura 8.6. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (Elaboración propia)....	114
Figura 8.7. Espectro RMN ¹ H de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (3a) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).....	114

Figura 8.8. Espectro de FT-IR de de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (3a). (Elaboración propia).	115
Figura 8.9. Espectro RMN ¹ H de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona (3b) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	115
Figura 8.10. Espectro RMN ¹³ C de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona (3b) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	116
Figura 8.11. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona (3b). (Elaboración propia).	116
Figura 8.12. Espectro RMN ¹ H de 1-butil-3-metil-4-(4-metilbenzoil)-5-pirazolona (3c) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	117
Figura 8.13. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-metilbenzoil)-5-pirazolona (3c). (Elaboración propia).	117
Figura 8.14. Espectro RMN ¹ H de 1-butil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-pirazolona (3d) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	118
Figura 8.15. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-pirazolona (3d). (Elaboración propia).	118
Figura 8.16. Espectro RMN ¹ H de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	119
Figura 8.17. Espectro RMN ¹³ C de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	120
Figura 8.18. Cuartetos asociados a acoplamiento flúor-carbono en espectro RMN ¹³ C de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e) en CDCl ₃ . (Elaboración propia).	120
Figura 8.19. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e). (Elaboración propia).	120
Figura 8.20. Espectro de RMN ¹ H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	121
Figura 8.21. Espectro de RMN ¹³ C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	121
Figura 8.22. Espectro FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	122
Figura 8.23. Espectro de RMN ¹ H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	122
Figura 8.24. Espectro de FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	123
Figura 8.25. Espectro de RMN ¹ H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	123
Figura 8.26. Espectro de RMN ¹³ C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	124
Figura 8.27. Espectro correlacionado HSQC de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).	124
Figura 8.28. Espectro correlacionado HMBC de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).	125
Figura 8.29. Espectro FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).	125
Figura 8.30. Espectro de RMN ¹ H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	126
Figura 8.31. Espectro de RMN ¹³ C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	126
Figura 8.32. Espectro de FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	127

Figura 8.33. Espectro de RMN ^1H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	127
Figura 8.34. Espectro de RMN ^{13}C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4	128
Figura 8.35. Espectro de FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4..	129
Figura 8.36. Espectro FT-IR MUDEC-6 (Zn) (-OCH ₃ sustituido). (Elaboración propia).	130
Figura 8.37. Espectro FT-IR MUDEC-7 (Zn) (-NO ₂ sustituido). (Elaboración propia).	130
Figura 8.38. Espectro FT-IR MUDEC-8 (Zn) (-CH ₃ sustituido). (Elaboración propia).	131
Figura 8.39. Espectro FT-IR MUDEC-9 (Zn) (-Cl sustituido). (Elaboración propia).	131
Figura 8.40. Espectro FT-IR MUDEC-10 (Zn) (-CF ₃ sustituido). (Elaboración propia).	132
Figura 8.41. Mecanismo de reacción propuesto para la alquilación mediada por cobre y radicales. (Adaptado). ⁷⁴	133
Figura 8.42. Cinética de adsorción MOF-OCH ₃ (Elaboración propia).	134
Figura 8.43. Cinética de adsorción MOF-NO ₂ (Elaboración propia).	134
Figura 8.44. Cinética de adsorción MOF-CH ₃ (Elaboración propia).	135
Figura 8.45. Cinética de adsorción MOF-Cl (Elaboración propia).	135
Figura 8.46. Cinética de adsorción MOF-CF ₃ (Elaboración propia).	136
Figura 8.47. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-OCH ₃ . (Elaboración propia).	136
Figura 8.48. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-NO ₂ . (Elaboración propia).	137
Figura 8.49. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-CH ₃ . (Elaboración propia).	137
Figura 8.50. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-Cl. (Elaboración propia).	137
Figura 8.51. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-CF ₃ . (Elaboración propia).	138
Figura 8.52. Isotherma de adsorción MOF-OCH ₃ (Elaboración propia).	138
Figura 8.53. Isotherma de adsorción MOF-NO ₂ (Elaboración propia).	139
Figura 8.54. Isotherma de adsorción MOF-CH ₃ (Elaboración propia).	139
Figura 8.55. Isotherma de adsorción MOF-Cl (Elaboración propia).	140
Figura 8.56. Isotherma de adsorción MOF-CF ₃ (Elaboración propia).	140
Figura 8.57. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-OCH ₃ (Elaboración propia).	141
Figura 8.58. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-NO ₂ (Elaboración propia).	141
Figura 8.59. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-CH ₃ (Elaboración propia).	142
Figura 8.60. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-Cl (Elaboración propia).	142
Figura 8.61. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-CF ₃ (Elaboración propia).	143

Resumen

Producto de la actividad industrial a gran escala, cada vez más especies químicas caen dentro de la categoría de contaminantes emergentes, y a pesar de la gran variedad de materiales aplicados en su remoción, la variabilidad estructural de los contaminantes como en el caso de los derivados nitroaromáticos dificultan la tarea, por lo que encontrar materiales que sean selectivos y eficientes en la captura de estos es una necesidad.

Actualmente existen una gran variedad de materiales utilizados como adsorbentes de contaminantes, de naturaleza orgánica o inorgánica. En este contexto los *Metal-Organic Frameworks* (MOF's por sus siglas en inglés) han llamado la atención por su versatilidad y características bien definidas, tales como su porosidad permanente, sus altas áreas específicas y alta capacidad de funcionalización. Este trabajo involucra la exploración sintética de una serie de conectores orgánicos funcionalizados con el fin de obtener MOF's basados piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas y Zn(II) como nodo metálico para evaluar las capacidades de adsorción de cada uno de estos en función de las propiedades electrónicas dadas por el ligando. Primero se sintetizaron cuatro ligandos orgánicos diferenciados por sustituyentes y su carácter de dador/sustractor débil/fuerte de densidad electrónica, los que fueron caracterizados mediante FT-IR, RMN de ^1H y ^{13}C . Posteriormente, mediante síntesis solvotermal, se obtuvieron los *Metal-Organic Frameworks* (MUDEC) entre los ligandos y el ion zinc(II). Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante FT-IR, difracción de rayos X de monocristal y polvo. Luego se evaluaron sus propiedades físicas y químicas con la finalidad de conocer la estabilidad térmica y química de estos materiales. Finalmente se estudió la capacidad de adsorción del nitrobenzono a través de cinéticas e isotermas de adsorción en solución, determinando la concentración adsorbida a través de HPLC.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminantes Emergentes

El concepto de contaminantes emergentes (CEs) se refiere a una categoría de contaminantes que, a pesar de estar presente en el ambiente, no han sido monitoreados o regulados de manera concreta.¹ Estos contaminantes incluyen fármacos, productos de cuidado personal, compuestos químicos industriales, y nanomateriales.² Estos son compuestos químicos (Figura 1.1) que por lo general han sido detectados en las últimas décadas y su impacto medioambiental se reconoce de manera tardía.³

Cabe hacer notar que, muchos de estos contaminantes son estables químicamente y persisten por largos periodos de tiempo en los ecosistemas, bioacumulándose en la cadena trófica, conduciendo así a riesgos potenciales tanto para los mismos ecosistemas, como para la salud y desarrollo humano.⁴

Considerando las características físicas y químicas de los CEs pueden ser categorizados como:⁴

- Compuestos orgánicos, entre los que se encuentran los contaminantes orgánicos persistentes, como pesticidas (ej: hexaclorobenceno, endrina, aldrín), compuestos químicos industriales, como los bifenilos policlorados (BPCs), o fármacos, como los disruptores endocrinos.⁵
- Compuestos inorgánicos, como metales pesados (ej: plomo mercurio, cadmio), sales como nitratos, fosfatos y sulfatos, y gases como dióxido de carbono o dióxido de azufre.⁶
- Contaminantes particulados como nanopartículas y microplásticos.⁷

grupos nitro dificulta su remoción¹¹ y hace necesario el diseño de materiales adsorbentes capaces de interactuar selectivamente con este tipo de moléculas.

1.2. Sistemas de remediación

La remediación y tratamiento de CE's involucra varias metodologías, cada una teniendo enfoques distintos que van desde la captura del contaminante hasta la descomposición a moléculas más sencillas.¹ Estas metodologías (Figura 1.2) pueden presentar alta eficiencia de remoción, sin embargo, se diferencian principalmente en si destruyen o no las especies contaminantes retenidas.¹²

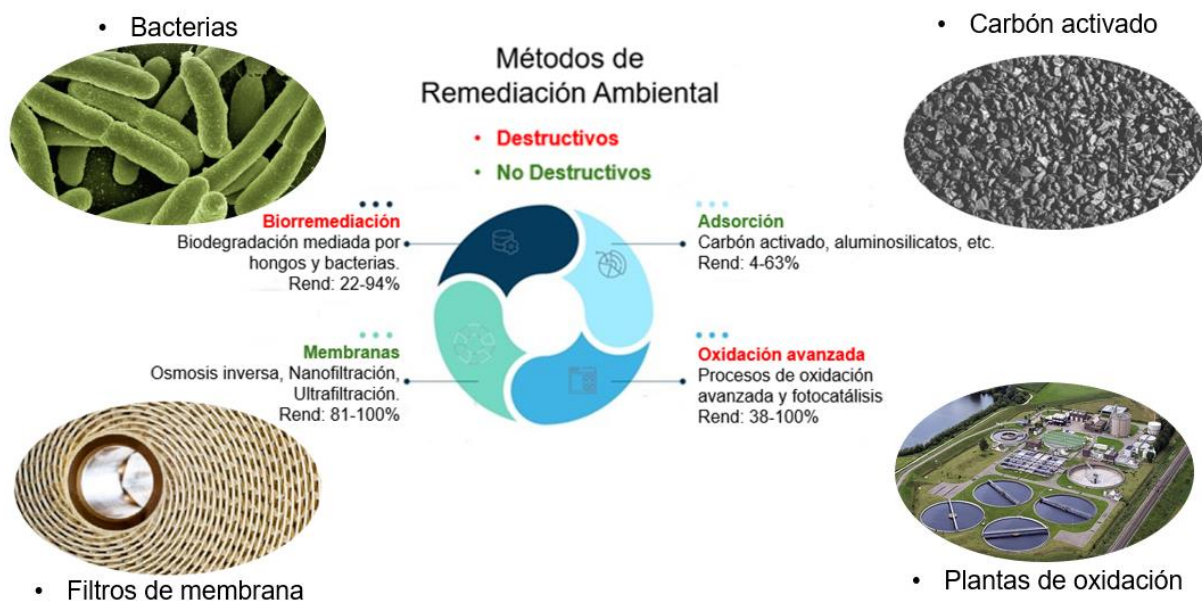


Figura 1.2. Organigrama general de sistemas de remediación ambiental. (Modificado).¹²

Métodos de remediación ambiental como los procesos de oxidación avanzada (POA)¹³ o procesos de fotocátalisis avanzada (PFA)¹⁴ se basan en la degradación química de los CE's, vía reacciones mediadas por radicales libres en el caso de los

POA¹⁵ o reacciones mediadas por fotocatalizadores en el caso de los PFA.¹⁶ Estos métodos han sido reportados como efectivos ante una gran variedad de especies químicas de naturaleza orgánica como pesticidas o antibióticos,^{13,14} o de naturaleza inorgánica tales como gases tóxicos derivados de compuestos clorosulfurados.¹⁷ Si bien son estrategias de remediación versátiles, requieren de una alta demanda energética, y se ha observado que algunos productos generados durante estos procesos pueden presentar una toxicidad comparable, o incluso superior, a la de sus precursores.¹⁶

Otra estrategia viene dada por la biorremediación, en el cual se usan microorganismos de naturaleza bacteriana o fúngica para convertir contaminantes emergentes en sustancias menos dañinas.¹⁸ Esta estrategia es efectiva para muchos contaminantes orgánicos, es una alternativa económica y sustentable, pero los microorganismos involucrados requieren condiciones acotadas de pH,¹⁹ temperaturas²⁰ y condiciones aeróbicas estrictas, siendo estos requerimientos metodológicos el mayor obstáculo de esta forma de remediación.²¹

Finalmente existen métodos para capturar CEs a través de la separación física desde su matriz acumulativa gaseosa o líquida, como la filtración con membranas y la adsorción física.²²

La filtración con membranas, de forma más concreta la osmosis reversa (OR),²³ la nanofiltración (NF)²³ y la ultrafiltración (UF)²⁴ permiten excluir contaminantes mediante mecanismos asociados principalmente al tamaño, la carga y las interacciones con la membrana. Estas tecnologías son altamente eficientes en matrices acuosas, en donde la OR y UF en particular se han utilizado en la última década por su capacidad para remover un amplio espectro de CE, incluyendo microcontaminantes como microplásticos y contaminantes orgánicos.²⁴ El reto principal en

estos materiales es evitar la obturación de las membranas, lo que disminuye su vida útil y eficiencia. Estas membranas tienen altos costos de mantención y en el caso de la OR hay altos costos energéticos asociados.

La adsorción física finalmente, se ha consolidado como una estrategia eficiente para la remoción de contaminantes desde matrices acuosas y gaseosas.²⁵ Este acercamiento a la remediación ambiental se basa en la capacidad de varios materiales de atraer y retener estas especies químicas mediante adsorción, en donde los contaminantes son retenidos en la superficie del adsorbente.²⁶

Dentro de los materiales adsorbentes más estudiados se encuentra el carbón activado, minerales aluminosilicatos como zeolita o halloysita,²⁷ y nanocompositos (materiales que combinan dos o más materiales a escala nanométrica).

Estos materiales que se caracterizan por tener estructuras porosas y, en el caso de algunos como el carbón activado, altas áreas superficiales.²⁸ Esto significa que las cavidades porosas que los componen tienen una gran superficie disponible para adsorber e interactuar con las moléculas huésped una vez ingresan a la estructura.

Los materiales porosos son sumamente versátiles y efectivos en la adsorción de un amplio rango de especies químicas, por ejemplo, el carbón activado es eficiente en la captura de contaminantes emergentes orgánicos, normalmente residuos de pesticidas y fármacos,²⁷ mientras que materiales arcillosos como la caolinita tienen capacidades de adsorción destacables, particularmente cuando se trata de la remoción de metales pesados.^{30,31}

A pesar de esto, la capacidad de reutilización de estos materiales tiende a ser baja, en especial tratándose de matrices acuosas, pues las redes porosas tienden a colapsar.³² Además, si bien son materiales versátiles respecto de los contaminantes

que pueden adsorber, no son selectivos, por lo que requieren emplear técnicas de funcionalización para incrementar su utilidad práctica.³¹

1.3. Polímeros de coordinación: *Metal-Organic Frameworks*

Los polímeros de coordinación (PCs) entendidos como redes extendidas formadas por centros metálicos y ligandos orgánicos comenzaron a estudiarse sistemáticamente durante la década de 1980.³³ Estos arreglos de coordinación consisten en un arreglo de coordinación supramolecular construido a partir de conectores orgánicos o ligandos que coordinan a centros metálicos en forma de iones propagando esta unión en al menos una dirección del espacio.³⁴

En química supramolecular se ha establecido que la formación de estos arreglos está gobernada por procesos cinéticos y termodinámicos asociados al reconocimiento, ensamblaje y reorganización de las subunidades. Estos fenómenos suelen describirse como:³⁵

- **Autorreconocimiento:** Describe la capacidad de una molécula o subunidad de reconocer específicamente a otra subunidad compatible a través de su complementariedad estructura, electrónica o estérica.
- **Autoensamblaje:** Retrata el proceso por el cual las moléculas o subunidades se ensamblan espontáneamente en estructuras más complejas a través de interacciones no covalentes.
- **Autoreparación:** Consiste en la ruptura de los ensamblajes supramoleculares formados con la finalidad de alcanzar el arreglo que sea termodinámicamente más estable.

Los polímeros de coordinación se definen y caracterizan, entre otros aspectos, por su dimensionalidad, es decir, la capacidad extender su estructura en una o más dimensiones de manera virtualmente infinita,³⁴ replicando una unidad básica. Esta dimensionalidad de los PCs depende, principalmente, de la naturaleza estructural del ligando, que tendrá como requisito estricto, ser:

- Politépico: implica tener más de un sitio de coordinación con el centro metálico.³⁶
- Divergente: posee sitios de coordinación que al momento de la coordinación esté conformacionalmente obligado a interactuar con más de un centro metálico.³⁶

Además, la geometría del centro metálico o del clúster también incide en la propagación en el espacio del MOF,³⁷ entendiendo a este último como una agrupación de iones metálicos unidos entre sí (Figura 1.3), muchas veces a través de puentes tipo μ -oxo y que pueden simular la geometría de un ion metálico con un alto número de vacantes de coordinación.^{37,38}

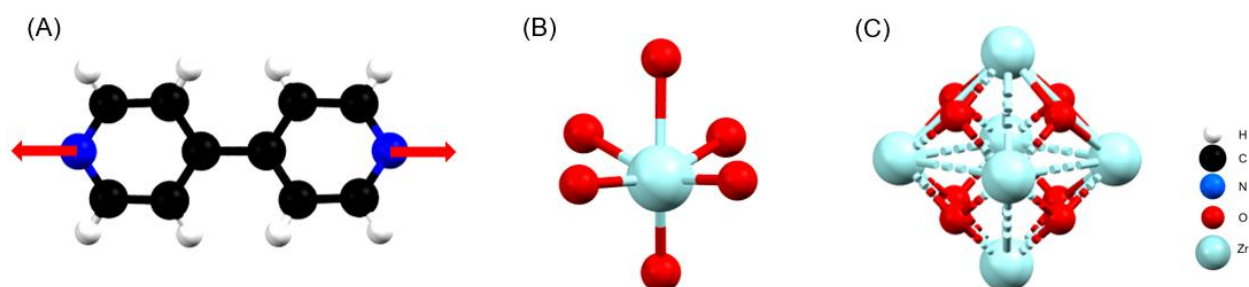


Figura 1.3. (A) 4,4'-bipiridina con dos vacantes de coordinación (politépico) y conformacionalmente apuntado hacia lados opuestos (divergente);³⁹ (B) ion de Zr en una geometría octaédrica;⁴⁰ (C) un clúster de iones de Zr unidos por puentes μ -oxo y 12 vacantes de coordinación.⁴¹ (Adaptados).

Una de las clasificaciones más frecuentes para los polímeros de coordinación es la dimensionalidad de la red en el espacio, pudiendo ser redes monodimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D) (Figura 1.4), siendo los 2D y 3D normalmente denominados como de alta dimensionalidad.⁴²

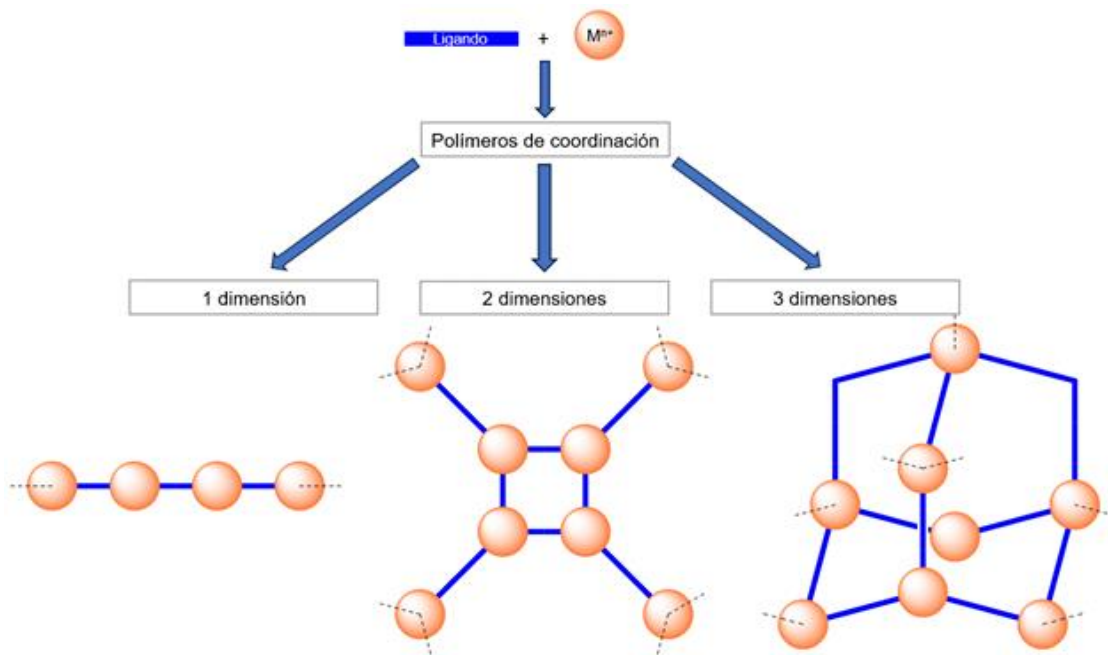


Figura 1.4. Clasificación de las metalosupramoléculas según la extensión de la red cristalina en el espacio.⁴³

Dentro de los polímeros de coordinación de alta dimensionalidad existen los *Metal-organic frameworks* cuya coordinación tridimensional conduce a una estructura porosa. La característica que define a los MOF's y los separa del resto de polímeros de coordinación es que esta porosidad se considera como permanente,⁴⁴ esto significa que sin importar los fenómenos de adsorción o desorción que ocurran dentro de la estructura, esta debiera mantener su integridad.

La elevada área superficial es otra propiedad fundamental de la porosidad de los MOF's.²⁸ Estos polímeros de coordinación destacan frente a otros materiales utilizados como adsorbentes o soporte de catalizadores como zeolitas, carbón activado o nanotubos de carbono (Figura 1.5)⁴⁵. El MOF NU-110E⁴⁶ (siglas en inglés para Northwestern University) ejemplifica esta superioridad al poseer un área superficial considerablemente mayor que la del carbón activado (dependiendo del MOF por sobre un 300%).

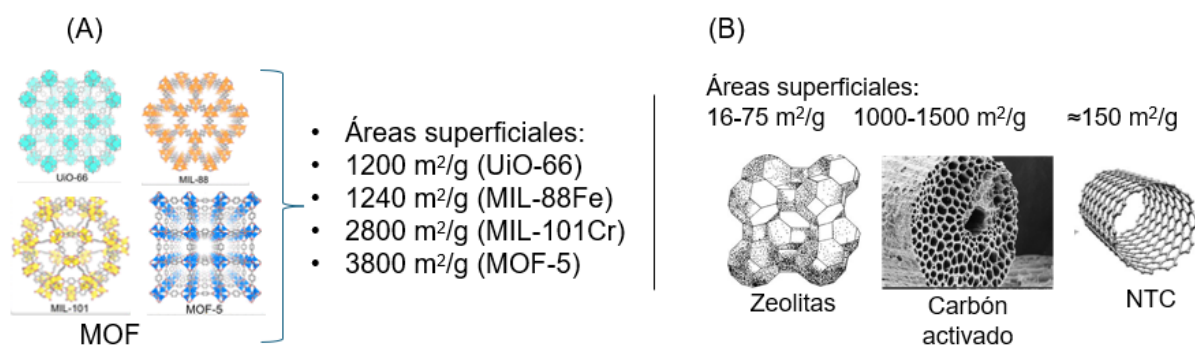


Figura 1.5. Comparación de las áreas superficiales de materiales adsorbentes: (A) áreas superficiales en una serie de MOF's; (B) áreas superficiales en distintos materiales orgánicos e inorgánicos.^{47,48}

El creciente interés en la funcionalización pre-sintética (modificaciones realizadas a los precursores del material) o post-sintética (modificaciones sobre el material ya construido)⁴⁹ de MOFs, radica en su potencial para mejorar la interacción entre la superficie del material y el adsorbato⁵⁰ mediante la introducción de sitios activos en el material (para catálisis,⁵¹ reacciones de adsorción o conducción eléctrica), entendiéndose que esto siempre conlleva a modificar las características electrónicas del material.⁵²

Un aspecto notable de los MOFs como adsorbentes es que las interacciones que tienen las moléculas adsorbidas con el MOF pueden ser modulables.⁴⁹ Esto se refiere a que las características estructurales y electrónicas dentro del poro del MOF pueden ajustarse para favorecer o debilitar la interacción con una especie adsorbida determinada, aumentando la eficacia del material en su aplicación (Figura 1.6). Es importante entender esta modificación como una estrategia adaptable a un uso en particular, por ejemplo, en la captura de contaminantes en general se busca aumentar las capacidades de adsorción, pero en el transporte de fármacos esto no es así, ya que la desorción, vale decir la tasa liberación controlada del adsorbato es algo que

también se puede lograr con este tipo de modificaciones. Esta característica estructural es fundamental para entender los cambios en las capacidades y selectividad en el proceso de adsorción de los MOFs frente a una molécula huésped y, por lo tanto, una herramienta para evaluar su desempeño global y proyección como un material.

Para cambiar las interacciones *host-guest* de manera pre-sintética existen varias estrategias, todas considerando la isoestructuralidad del material original respecto al modificado:

- Funcionalizar del ligando, es decir modificar sintéticamente el ligando para cambiar las interacciones con el o los adsorbatos, ya sea de manera favorable o no.⁴⁹
- Cambiar la naturaleza de los centros metálicos, manteniendo la estructura, para así modular las propiedades electrónicas del MOF como la afinidad electrónica en la superficie o habilitando sitios de coordinación insaturados para interactuar con los adsorbatos, por ejemplo, de cara a promover una reacción química sustentable soportada en los centros metálicos del MOF.⁵³⁵⁴

Por otro lado, las modificaciones post-sintéticas consisten en:

- La generación de defectos, consistente en la ruptura de la estructura del polímero de coordinación de manera controlada, dejando espacios libres y dispuestos para albergar moléculas exógenas.⁴⁹
- Adición de átomos aislados, que consiste en la inserción de centros metálicos individuales, pero sin la necesidad de la ruptura estructural para lograrlo.⁵⁵

Estrategias para mejorar la interacción anfitrión-huésped



Figura 1.6. Estrategias para mejorar la interacción *guest-host*. (Adaptado).⁴⁹

Aunque existen varias alternativas para promover la afinidad entre la molécula huésped y el material anfitrión, se ha visto que los cambios más significativos resultan al modificar los ligandos por sobre todos los otros métodos anteriormente descritos.

49

Por ejemplo, se reportó que la funcionalización del ligando puede cambiar significativamente las interacciones entre el MOF y una serie de gases como el acetileno, el dióxido de carbono y el metano (Figura 1.7) en función de las características electrónicas adquiridas por la sustitución del ligando.⁴⁹

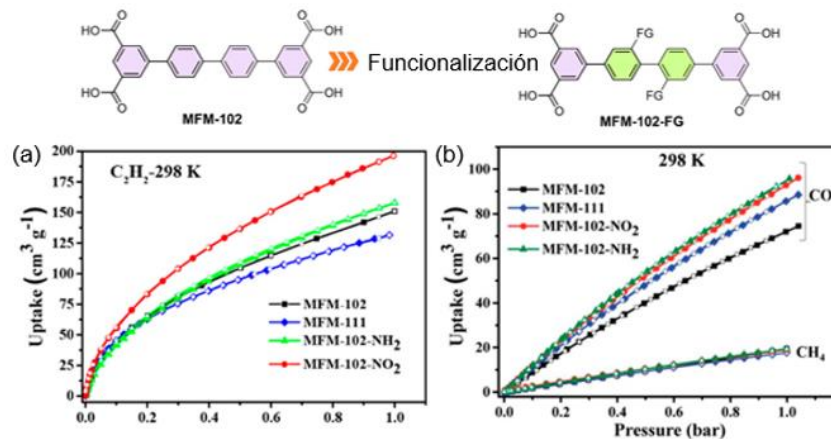
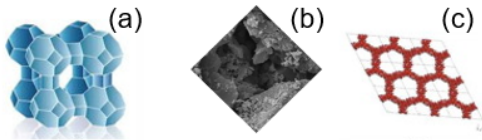


Figura 1.7. Evaluación de la adsorción de: (a) acetileno, (b) dióxido de carbono y metano en función de la modificación del ligando. (Adaptado)⁴⁹

Chen y colaboradores,⁴⁹ demostraron que un MOF basado en un ligando nitró sustituido fue más efectivo en la captura de gases como acetileno y dióxido de carbono que su contraparte sin este sustituyente, esto en función de sus resultados experimentales en términos cantidad de gas adsorbida en cada experimento. Este aumento experimental en las capacidades de adsorción se complementó con cálculos teóricos y se determinó que el grupo nitró del ligando promueve la formación de enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos de los anillos aromáticos y el acetileno o dióxido de carbono. En el caso del metano, dada su baja densidad electrónica no se establecieron interacciones fuertes entre el material y los gases, lo que condujo a una baja capacidad de adsorción en todos los MOF's, muy por debajo del acetileno y el dióxido de carbono.

Respecto a contaminantes emergentes los MOFs han sido ampliamente usados en su captura, incluso con derivados nitroaromáticos.⁵⁶ Se ha reportado como estos polímeros de coordinación cristalinos superan en términos de capacidad máxima de adsorción a materiales porosos minerales como hidroxiapatita nanocristalina⁵⁷ o fuajasita⁵⁸ (un tipo de zeolita) (Figura 1.8). La efectividad de los MOFs en la adsorción

de CEs está dada por las interacciones electroestáticas, π - π , enlaces de hidrogeno e interacciones acido-base, provista por la naturaleza del ligando o el hábito de coordinación resultante en el metal.⁵⁹



Contaminante	Adsorbente	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Interacción adsorbato/adsorbente
Nitrobenceno	Fuajasita	267	*
	Hidroxiapatita nanocristalina	9	*
	MIL-68(Al)	1130	Enlace de H
	MIL-53(Al)	610	Interacción π - π
<i>p</i> -nitrofenol	Perlas de sílica	116	*
	Ceniza de caña	8,3	*
	MIL-68(Al)	271	Interacción π - π y enlace de H
	NH2-MIL-53(Al)	298	Enlace de H
* Interacción adsorbato/adsorbente no reportada			

Figura 1.8. (a) Organización de Zeolitas (ilustración); (b) SEM carbón activado; (c) estructura cristalográfica MOF; Tabla: capacidades de adsorción reportadas para materiales porosos. (Adaptado).⁵⁶⁻⁵⁹

Los MOF's son entonces una alternativa más que conveniente para establecer una metodología eficiente, selectiva y escalable para capturar contaminantes emergentes, considerando su desempeño y su adaptabilidad estructural.

1.4. Pirazolonas como conectores en MOF's

Las pirazolonas son acilhidrazonas que constituyen un heterociclo de cinco miembros, reportado por L. Knorr en 1883.⁶⁰ Tal como se describe en la Figura 1.9, se obtuvo por primera vez mediante la condensación de una hidracina con un β -cetoéster.

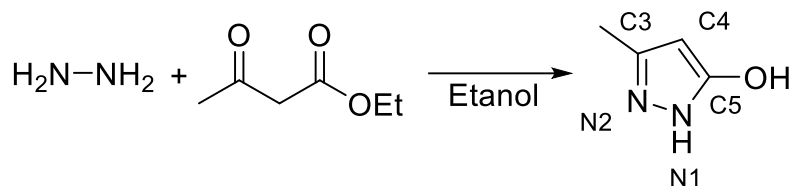


Figura 1.9. Metodología sintética propuesta por Knorr. (Elaboración propia).⁶⁰

Dentro de la gran variedad de derivados de pirazolona, se encuentran las 4-acil-5-pirazolonas, que se obtienen mediante la sustitución nucleofílica acílica entre el heterociclo y un cloruro de ácido.⁶¹ Los derivados 4-acil-5-pirazolona son de interés debido a su actividad farmacológica,⁶² catalítica,⁶³ entre otras.⁶⁴ No obstante, para el desarrollo de polímeros de coordinación destaca especialmente su capacidad de coordinar centros metálicos mediante la formación de quelatos N, O y O,O, dependiendo de su forma tautomérica y de las condiciones de reacción (Figura 1.10).⁶⁵

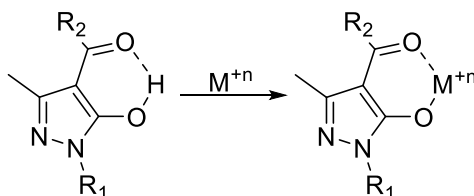


Figura 1.10. Quelato formado por las acilpirazolonas. (Elaboración propia).

El anillo de pirazolona y sus derivados presenta un equilibrio tautomérico prototrópico, que corresponden a la formación de diferentes estructuras originadas por la migración de un átomo de hidrógeno, tal como se ve en la Figura 1.11. El equilibrio tautomérico se verá desplazado en solución al cambiar parámetros como temperatura, concentración o la polaridad del solvente en el que se encuentre disuelta la pirazolona.

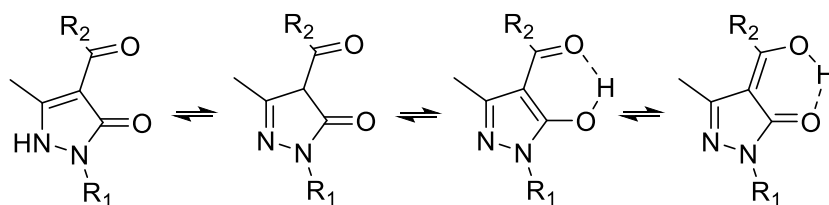


Figura 1.11. Equilibrio tautomérico de las acilpirazolonas y su capacidad coordinante a metales. (Elaboración propia).

1.5. Antecedentes previos

Nuestro equipo de trabajo ha obtenido un MOF basados en zinc (II) y ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas (Figura 1.12). Para estos materiales se observó como la posición *para* del anillo bencénico que sustituye a la pirazolona quedaba orientada hacia el centro del poro del MOF dejando espacio suficiente para que Ces con anillos aromáticos sean potencialmente capaces de interaccionar con estos anillos. Esto ofrece la posibilidad de funcionalización pre-sintética del ligando, modulando las propiedades electrónicas al interior del poro, lo que finalmente podría facilitar o dificultar la adsorción y retención de contaminantes orgánicos aromáticos. En este sentido y considerando la estructura de los compuestos nitroaromáticos, consistentes en por lo menos un benceno mono o multi sustituido con grupos nitro (pudiendo además haber otro tipo de sustituyente), es razonable plantear que este material sería una buena plataforma para explorar la capacidad la adsorción de contaminantes nitroaromáticos, poniendo foco en la afinidad o repulsión que tengan estos en función de las interacciones que se puedan generar.

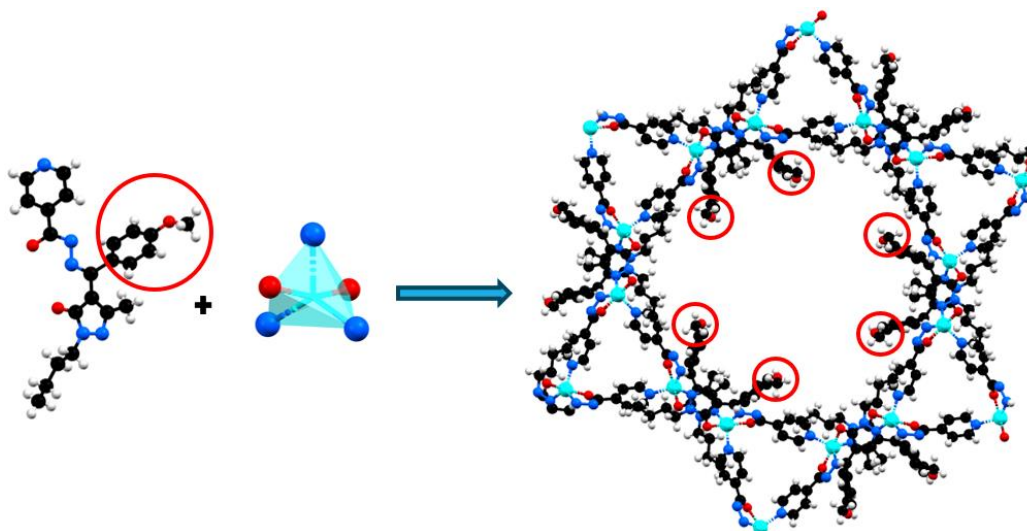


Figura 1.12. MOF basado en un ligando del tipo piridincarbohidracidas derivada de metoxi-acilpirazolonas y zinc (II) y sus grupos metoxi orientados hacia el centro el poro. (Elaboración propia).

En función de estos antecedentes, se propone la obtención de una serie de MOF's basados en zinc (II) y una serie de ligandos piridincarbohidracida derivadas de acilpirazolonas funcionalizados con sustituyentes aromáticos de diferente carácter electrónico (Figura 1.13). Esta estrategia permitirá evaluar si la modificación presintética del ligando conserva la isoestructuralidad de la red y, al mismo tiempo, modula el ambiente químico del poro. De esta manera, se busca establecer una relación entre la naturaleza electrónica del sustituyente y la capacidad de adsorción de contaminantes nitroaromáticos en solución acuosa.

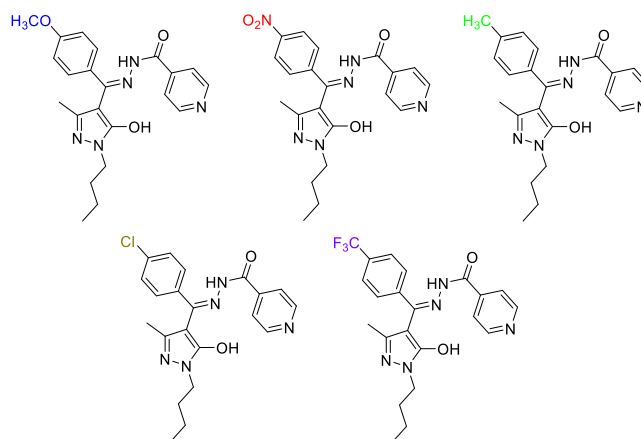


Figura 1.13. Ligandos propuestos. (Elaboración propia).

2. HIPÓTESIS

A partir de toda la información entregada anteriormente se plantean dos hipótesis, donde existe dependencia entre ellas: primero será posible obtener cuatro MOF's a partir de los ligandos del tipo piridincarbohidracidas y estos presentarán isoestructuralidad; y segundo las capacidades de adsorción de estos MOF's frente a compuestos nitroaromáticos mostrarán una correlación basada en los efectos dadores o sustractores de densidad electrónica de los sustituyentes $-OCH_3$, $-NO_2$, $-CH_3$ y $-CF_3$.

3. OBJETIVOS DE TRABAJO

3.1. Objetivo general

- Evaluar la capacidad de adsorción de derivados nitroaromáticos con una serie de MOFs basados en ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas.

3.2. Objetivos específicos

- Obtención de cuatro ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas (FTIR, 1H RMN, ^{13}C RMN).
- Obtención de cuatro de MOF's a partir de Zn(II) y los ligandos anteriormente sintetizados (FTIR).
- Evaluación estructural de los MOF's obtenidos (SCXRD y PXRD).
- Evaluación de la estabilidad térmica y químicas de los materiales obtenidos (TGA, VTPXRD, PXRD).

- Evaluación de las propiedades texturales de los MOF's obtenidos (ADS N₂).
- Estudiar las cinéticas e isothermas de adsorción de una serie de derivados nitroaromáticos en solución acuosa para los distintos MOF's. (HPLC).
- Estudiar la cinética e isoterma de adsorción de los MOF's en soluciones de derivados nitro-aromáticos en los distintos materiales.

4. METODOLOGÍA

Todos los reactivos de partida y solventes utilizados fueron adquiridos desde fuentes comerciales (Merck o Sigma Aldrich). Todos los solventes utilizados en el análisis cromatográfico son de grado HPLC. El agua utilizada en el análisis cromatográfico fue filtrada en un sistema milipore mili-Q. Los ligandos orgánicos sintetizados fueron posteriormente caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (^1H) y carbono (^{13}C). Los espectros de FT-IR fueron medidos en un espectrofotómetro NICOLET FT-IT y analizados en el infrarrojo de campo medio (4000 a 400 cm^{-1}), informados con los valores de frecuencia (ν) en centímetros recíprocos (cm^{-1}). Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) y carbono (RMN- ^{13}C) fueron medidos en un espectrómetro Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para ^1H y 100.6 MHz para ^{13}C). Los desplazamientos químicos fueron informados en ppm (δ) y desde campo bajo a campo alto. La abreviación de multiplicidad de señales usada es: singlete (s), doblete (d), triplete (t), doblete de dobletes (dd), doblete de tripletes (dt), quinteto (q), sexteto (sext) y señal ancha (bs).

Las estructuras cristalinas de los complejos fueron obtenidas mediante un difractor de rayos X de monocristal. Los monocristales fueron elegidos directamente desde el producto de la reacción solvotermal y fueron medidos en un difractor de rayos X de monocristal Bruker D8 Venture equipado con un monocromador con radiación de Mo ($K\alpha = 0.71073\text{ \AA}$) a 296 K. El difractor D8 VENTURE incorpora un detector bidimensional de nueva generación CMOS Photon III-C14. Todos los patrones de difracción fueron integrados con el software APEX4 y la absorción multi-scan fue corregida con SADABS.⁶⁶ Las estructuras cristalinas se resolvieron utilizando la técnica de *intrinsic phasing* y se refinaron con una matriz

completa de mínimos cuadrados de F^2 usando SHELXT⁶⁷ en Olex 2 version 1.5.⁶⁸ El análisis estructural, los cálculos geométricos y la manipulación gráfica de los complejos se realizaron mediante los programas Mercury⁶⁹ y Diamond.⁷⁰

Los patrones de difracción de polvo fueron obtenidos en un difractómetro marca Bruker D4 Endeavor, equipado con un monocromador de grafito con radiación de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Las muestras fueron montadas en portamuestras circulares con un diámetro interno de 10 mm, para ser medidas en un rango de 2θ entre 5° y 80° , con un paso de 0.0995° y un tiempo de medida de 0.5 segundos por paso.

El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza marca NETZSCH TG modelo 209 F1 Iris 220-1, en atmósfera de $N_2(g)$, en el rango de 30 a 550°C en capsulas de aluminio, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 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.

Las concentraciones remanentes en disolución de contaminantes nitroaromáticos se midieron en un sistema completo de HPLC Chromaster Plus de 600 bares, con bomba de gradiente cuaternaria con purga automática CM5160, un muestreador automático de bucle estándar CM5260, un horno de columna CM5310 y un detector UV-VIS de longitud de onda variable CM5420. Todas las muestras fueron medidas en una columna cromatográfica Nucleodur® c18 de $250 \times 4.6 \text{ mm}$, con un tamaño de partícula de $3 \mu\text{m}$ y un tamaño de poro de 110 \AA .

4.1. Obtención de los ligandos piridincarbohidricas derivados de acilpirazolona

La síntesis de los ligandos se llevó a cabo a través de una ruta sintética de cuatro pasos.⁷¹

4.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (1)

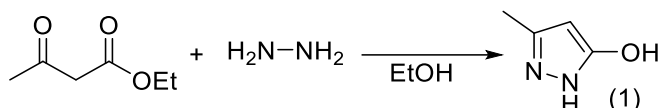


Figura 4.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (Elaboración propia).

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 mezcla se mantuvo bajo agitación hasta alcanzar temperatura ambiente. Luego esta solución se lleva a 5°C. La mezcla se filtra y se lava con etanol frío. Se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento: 96%

P.F.: 222°C - 224°C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3415 (N-H/O-H); 2924 y 2855 (Csp³-H); 1617 (C=C); 1554 (N-H).

¹H RMN (DMSO-*d*₆, ppm): 10.31 (s, 2H, O-H, N-H); 5.21 (s, 1H, CH); 2.08 (s, 3H, CH₃).

¹³C RMN (DMSO-*d*₆, ppm): 161.51 (1C, C-5); 139.80 (1C, C-3), 89.35 (1C, C-4); 11.63 (1C, CH₃).

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

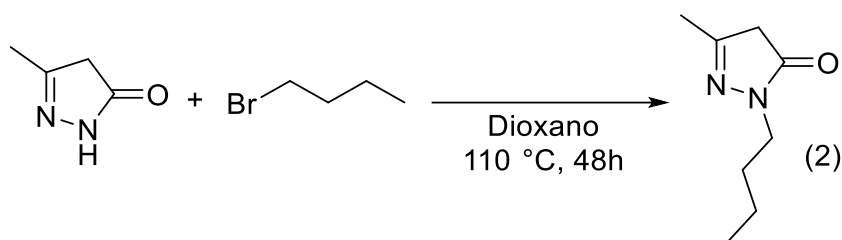


Figura 4.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (Elaboración propia).

En un balón de fondo redondo 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 NaHCO₃ 10% m/v y se procede a extraer con dos porciones de 80.0 mL de diclorometano, luego se seca la fase orgánica con Na₂SO₄ 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 -5°C. Se filtra el sólido obtenido y es disuelto en el mínimo volumen posible de dietiléter ebulviendo, la disolución se deja enfriar hasta temperatura ambiente y luego a 5°C y se deja reposar por 24 horas. Transcurrido el tiempo se filtran los cristales blancos obtenidos.

Rendimiento: 33%

P.F.: 77°C - 80°C.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2959-2935 (Csp³-H); 1774 (C=O); 1549 (N-H).

¹H RMN (CDCl₃, ppm): 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃ cadena); 1.35 (sext, *J* = 7.3 Hz, 2H, γ-CH₂); 1.66 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, β-CH₂); 2.11(s, 3H, CH₃, C-3); 3.21 (s, 2H, CH₂, C-4); 3.63 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, α-CH₂).

¹³C RMN (CDCl₃): 172.02 (1C, C=O); 155.36 (1C, C-3); 43.70 (1C, α-CH₂); 41.74 (1C, C-4); 30.39; 19.89 (2C, cadena); 16.97 (CH₃ anillo); 13.67 (1C, CH₃ cadena).

4.1.3. Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (**3n**)

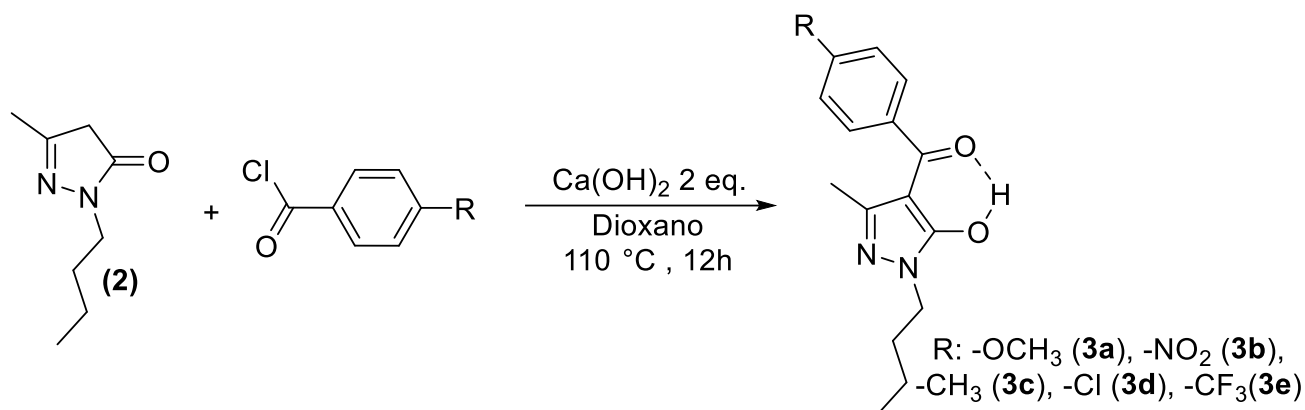


Figura 4.3. Síntesis de 4-acil-1-butil-3-metil-5-pirazolona (**3n**) (Elaboración propia).

Esta reacción se llevó a cabo con 5 cloruros de ácido aromáticos distintos, variando la sustitución del carbono 4- del anillo. Los sustituyentes utilizados fueron un grupo metoxi (-OCH₃); nitro (-NO₂); metilo (-CH₃); cloro (-Cl); y trifluorometilo (-CF₃).

Procedimiento general:

En un matraz de dos cuellos de 500 mL con un refrigerante en posición de reflujo y un embudo de adición, en atmosfera de argón, 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 hasta que el balón alcance temperatura ambiente, y desde el embudo de adición se agrega el cloruro de ácido con un goteo constante y lento. Posteriormente la mezcla de reacción se refluje por catorce 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 Na₂SO₄ 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 añade $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.5 equivalentes por cada 2 equivalentes producto teórico) 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 enfría a 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_2SO_4 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.

4.1.3.1. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (**3a**)

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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento: 60%

P.F.: 107°C - 110°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3069 (Csp²-H); 2930-2877(Csp³-H); 1676 (C=O); 1506 (C=C).

¹H RMN (CDCl_3 , ppm): 7.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, fenilo, meta respecto OCH_3); 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, fenilo, orto respecto OCH_3); 3.96 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 3.90 (s,

3H, OCH₃); 2.12 (s, 3H, CH₃, C-3); 1.83 (p, *J* = 7.5 Hz, 2H, β-CH₂); 1.39 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2H, γ-CH₂); 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃).

¹³C RMN (CDCl₃, ppm): 192.0 (1C, C=O); 162.7 (1C, C-OCH₃); 160.5 (1C, Csp²-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, O-CH₃); 45.4 (1C, N-CH₂); 31.06; 19.9 (2C, cadena); 16.1 (CH₃ anillo); 13.7 (1C, CH₃ cadena).

4.1.3.2. 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)₂ 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(CH₃COO)₂·H₂O. Se obtiene un sólido amarillo claro.

Rendimiento: 74 %

P.F.: 165°C - 167 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3446 (O-H); 3116 (Csp²-H); 2938 (Csp³-H); 1610 (C=O); 1519 (C=C); 1347 (-NO₂).

¹H RMN (CDCl₃, ppm): 8.38 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, fenilo, orto respecto NO₂); 7.77 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, meta respecto NO₂); 3.99 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, α-CH₂); 1.98 (s, 3H, CH₃, C-3); 1.84 (p, *J* = 7.3 Hz, 2H, β-CH₂); 1.40 (sext., *J* = 7.3 Hz, 2H, γ-CH₂); 0.99 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃ cadena).

¹³C RMN (CDCl₃, ppm): 191.01 (1C, C=O); 159.85 (1C, Csp²-O heterociclo); 149.37 (1C, C1 - benceno); 146.59 (1C, C-3 heterociclo); 144.29 (1C, C-NO₂); 128.57 (2C, C3/C5 benceno); 123.75 (2C, C2/C6 benceno); 102.31 (1C, C-4 heterociclo); 45.91 (1C, α CH₂); 30.81; 19.72 (2C, cadena); 15.57 (1C, CH₃ C-3); 13.56 (1C, CH₃ cadena).

4.1.3.3. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-metilbenzoil)-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 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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento: 50%

P.F.: 114°C - 117 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3444 (O-H), 3029 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2950 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1636 (C=O); 1541 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 7.54 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, fenilo, meta respecto CH_3); 7.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, fenilo, orto respecto CH_3); 3.96 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 2.45 (s, 3H, CH_3); 2.07 (s, 3H, CH_3 , C-3); 1.83 (p, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.39 (sext., $J = 7.4$ Hz, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3 cadena).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 192.0 (1C, C=O); 162.7 (1C, C- CH_3); 160.5 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ 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, O- CH_3); 45.4 (1C, N- CH_2); 31.06; 19.9 (2C, cadena); 16.1 (CH_3 anillo); 13.7 (1C, CH_3 cadena).

4.1.3.4. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-pirazolona (**3d**).

Se emplean 5.36 g (34.8 mmol) de **2**, 4.88 g (65.9 mmol) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento: 68%

P.F.: 114°C - 117 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3303 (O-H), 3021 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2956-2930 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1605 (C=O); 1547 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, fenilo, orto respecto Cl); 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, meta respecto Cl); 3.97 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 2.05 (s, 3H, CH_3 , C-3); 1.83 (p, $J = 7.4$ Hz, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.39 (sext., $J = 7.4$ Hz, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 0.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3 cadena).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 191.01 (1C, C=O); 159.85 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ heterociclo); 149.37 (1C, C1 - benceno); 146.59 (1C, C-3 heterociclo); 144.29 (1C, C-Cl); 128.57 (2C, C3/C5 benceno); 123.75 (2C, C2/C6 benceno); 102.31 (1C, C-4 heterociclo); 45.91 (1C, αCH_2); 30.81; 19.72 (2C, cadena); 15.57 (1C, CH_3 C-3); 13.56 (1C, CH_3 cadena).

4.1.3.5. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (**3e**).

Se emplean 5.36 g (34.8 mmol) de **2**, 4.88 g (65.9 mmol) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento: 40%

P.F.: 114°C - 117 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3195 (O-H), 3047 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2953 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1635 (C=O); 1515 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 7.75 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, fenilo, orto respecto CF_3); 7.69 (d, $J = 7.96$ Hz, 2H, meta respecto CF_3); 3.95 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 1.96 (s, 3H, CH_3 , C-

3); 1.81 (p, $J = 7.4$ Hz, 2H, β -CH₂); 1.37 (sext., $J = 7.4$ Hz, 2H, γ -CH₂); 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH₃ cadena).

¹³C RMN (CDCl₃, ppm): 191.88 (1C, C=O); 159.95 (1C, Csp²-O heterociclo); 146.70 (1C, C3 heterociclo); 141.96 (1C, C-1 benceno); 133.07 (q, $^2J_{C-F} = 32.81$, 1C, C4 benceno); 127.95 (1C, C3 heterociclo); 125.45 (q, $^3J_{C-F} = 3.61$, 2C, C2/C6 benceno); 123.65 (q, $^1J_{C-F} = 272.58$, 1C, 1C, C-CF₃); 102.25 (1C, C-4 heterociclo); 45.83 (1C, α CH₂); 30.86; 19.79 (2C, cadena); 15.62 (1C, CH₃ C-3); 13.57 (1C, CH₃ cadena).

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

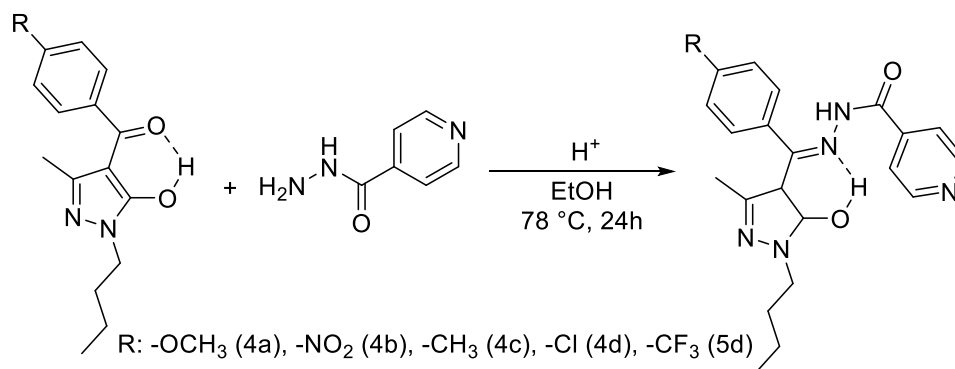


Figura 4.4. Síntesis de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1*H*-pirazol-4-il)alquiliden]isonicotinoil hidrazonas (**4n**) (Elaboración propia).

Procedimiento general: En un matraz de fondo redondo de 100 mL se disuelven cantidades equimolares de la 4-acil-5-pirazolona (**3n**) y piridin-4-carbohidracida, 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 traspa a un vaso de precipitado de 250 mL y se añade agua caliente hasta alcanzar una solución de etanol 50 % v/v, usando el volumen inicial de etanol como referencia, Luego se lleva a ebullición, asegurándose de que esté todo disuelto para luego dejar que alcance temperatura ambiente, finalmente se enfría a aproximadamente 5°C

hasta observar la aparición de cristales. De ser necesario se recrystaliza desde una mezcla etanol-agua 1:1.

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

Se disuelven 1.00 g (3.5 mmol) de **3a** y 0.48 g (3.5 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. Se obtiene un sólido amarillo pálido.

Rend: 64%

P.F.: 157°C - 160 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3069 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2985-2930 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1676 (C=O , amida); 1607 (C=O , py); 1506 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 10.16 (s, 1H, NH/OH); 8.77 (bs, 2H, o-piridina); 7.80 (s, 2H, m-piridina); 7.53 (d, $J = 8.2$, 2H, fenilo, meta respecto OCH_3); 7.00 (d, $J = 8.3$, 2H, fenilo, orto respecto OCH_3); 3.90 (t, $J = 7.5$, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 3.88 (s, 3H, OCH_3); 1.80 (p, $J = 7.2$, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.55 (s, 3H, CH_3 , C-3 heterociclo); 1.41 (sext., $J = 7.4$, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 0.98 (t, $J = 7.4$, 3H, CH_3 cadena alifática).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 163.14 (1C, C=O); 162.23 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ heterociclo); 154.78, 150.57, 148.13, 131.70, 123.98, 114.8 (13C, aromáticos); 97.86 (1C, C-4 heterociclo); 55.58 (1C, O-CH_3); 44.95 (1C, N-CH_2); 31.08, 19.97 (2C, cadena); 16.15 (CH_3 anillo); 13.75 (CH_3 cadena).

Tabla 4.1. Información cristalográfica del ligando (**4a**).

Formula molecular	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3$
Masa molar (g/mol)	407.5
Color del cristal	Naranja claro/translucido

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P1\ 2_1/n\ 1\ (14)$
a (Å)	8.6559(2)
b (Å)	14.5756(4)
c (Å)	17.1574(5)
Volumen de celda (Å ³)	2096.27(10)
Densidad calculada (g/cm ³)	1.291
F(000)	864
Reflexiones recolectadas	15880
Reflexiones independientes [R _{int} /R _{sigma}]	4262
I/σ(i)	17.7

4.1.4.2. 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 refluje por 24 horas. Se obtiene un sólido naranja.

Rendimiento: 57%

P.F.: 149°C - 151 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3459 (O-H, N-H); 3120 (Csp²-H); 2960-2932(Csp³-H); 1639 (C=O, amida); 1607 (C=O, py); 1522 (C=C); 1542 (N-H, amida); 1347 (-NO₂).

¹H RMN (CDCl₃, ppm): 8.88 (bs, 2H, o-piridina); 8.44 (d, *J* = 7.8, 2H, m-piridina); 8.34 (d, *J* = 8.8, 2H, orto respecto NO₂); 8.27 (d, *J* = 8.8, 2H, meta respecto NO₂); 3.94 (t, *J* = 7.1, 2H, α-CH₂); 1.82 (p, *J* = 7.3, 2H, β-CH₂); 1.44 (s, 3H, CH₃, C-3); 1.44 (sex, *J* = 8.6, 2H, γ-CH₂) 1.01 (t, *J* = 7.3, 3H, CH₃ cadena alifática).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 161.3 (1C, C=O); 160.1 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ 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_2); 30.2, 19.1 (2C, cadena alquílica); 13.4 (CH_3 anillo); 13.2 (CH_3 cadena).

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

Se disuelven 1.00 g (3.9 mmol) de **3c** 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. Se obtiene un sólido amarillo pálido.

Rendimiento: 75%

P.F.: 203-205°C

FT-IR (KBr , cm^{-1}): 3440 (N-H, O-H); 3062 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2968-2932 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1676 (C=O, amida); 1607 (C=O, py); 1509 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 8.77 (d, $J = 5.4$, 2H, o-piridina); 7.79 (d, $J = 6.1$, 2H, m-piridina); 7.47 (d, $J = 8.1$, 2H, fenilo meta respecto CH_3); 7.32 (d, $J = 7.9$, 2H, fenilo orto respecto CH_3); 3.91 (t, $J = 7.1$, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 2.45 (s, 3H, CH_3); 1.80 (p, $J = 7.2$, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.51 (s, 3H, CH_3 , C-3); 1.42 (sext., $J = 7.3$ 2H, $\gamma\text{-CH}_2$); 0.99 (t, $J = 7.3$, 3H, CH_3 cadena alifática).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 162.17 (1C, C=O); 162.13 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ heterociclo); 154.76, 150.50, 148.25, 143.31, 139.01, 129.94, 129.75, 129.20, 121.09 (13C, aromáticos); 97.88 (1C, C-4 heterociclo); 44.97 (1C, CH_3); 31.05, 21.60, 19.97 (2C, cadena); 16.12 (CH_3 anillo); 13.75 (CH_3 cadena).

4.1.4.4. Síntesis de N'-[(1-butiril-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4d**)

Se disuelven 1.00 g (3.9 mmol) de **3d** 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 refluxe por 24 horas. Se obtiene un sólido amarillo pálido.

Rendimiento: 72%

P.F.: 203-205°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3303 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2956-2930 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1649 (C=O , amida); 1605 (C=O , py); 1547 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 8.75 (bs, 2H, o-piridina); 7.77 (d, $J = 4.83$, 2H, m-piridina); 7.54 (d, $J = 8.5$, 2H, orto respecto Cl); 7.50 (d, $J = 8.5$, 2H, meta respecto Cl); 3.90 (t, $J = 7.1$, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 1.79 (p, $J = 7.3$, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.41 (s, 3H, CH_3 , C-3); 1.41 (sex, $J = 7.4$, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$) 0.98 (t, $J = 7.4$, 3H, CH_3 cadena alifática).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 162.19 (1C, C=O); 162.05 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ heterociclo); 153.27, 150.48, 147.71, 138.93, 131.11, 129.58, 121.07 (13C, aromático); 98.10 (1C, C-4 heterociclo); 44.98 (1C, N-CH_2); 30.98, 19.94 (2C, cadena alifática); 16.15 (CH_3 anillo); 13.73 (CH_3 cadena).

4.1.4.5. Síntesis de N'-[(1-butiril-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)-(4-trifluorometilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4e**)

Se disuelven 1.00 g (3.9 mmol) de **3e** y 0.54 g (3.9 mmol) piridin-4-carbohidracida en 40.0 mL de etanol absoluto, junto con 4 gotas de ácido acético glacial y se refluxe por 24 horas. Se obtiene un sólido amarillo pálido.

Rendimiento: 55%

P.F.: 203-205°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3219 (O-H, N-H); 3050 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2958-2931 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1694 (C=O, amida); 1603 (C=O, py); 1522 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , ppm): 8.78 (bs, 2H, o-piridina); 8.82 (bs, $J = 7.8$, 2H, m-piridina, orto respecto CF_3); 7.73 (d, $J = 7.9$, 2H, meta respecto CF_3); 3.92 (t, $J = 7.1$, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 1.81 (p, $J = 7.4$, 2H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.47 (s, 3H, CH_3 , C-3); 1.45 (sex, $J = 7.3$, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$) 1.00 (t, $J = 7.3$, 3H, CH_3 cadena alifática).

^{13}C RMN (CDCl_3 , ppm): 161.3 (1C, C=O); 160.1 (1C, $\text{Csp}^2\text{-O}$ 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_2); 30.2, 19.1 (2C, cadena alquílica); 13.4 (CH_3 anillo); 13.2 (CH_3 cadena).

4.2. Obtención de MOF MUDEC

4.2.1. Síntesis de los polímeros de coordinación

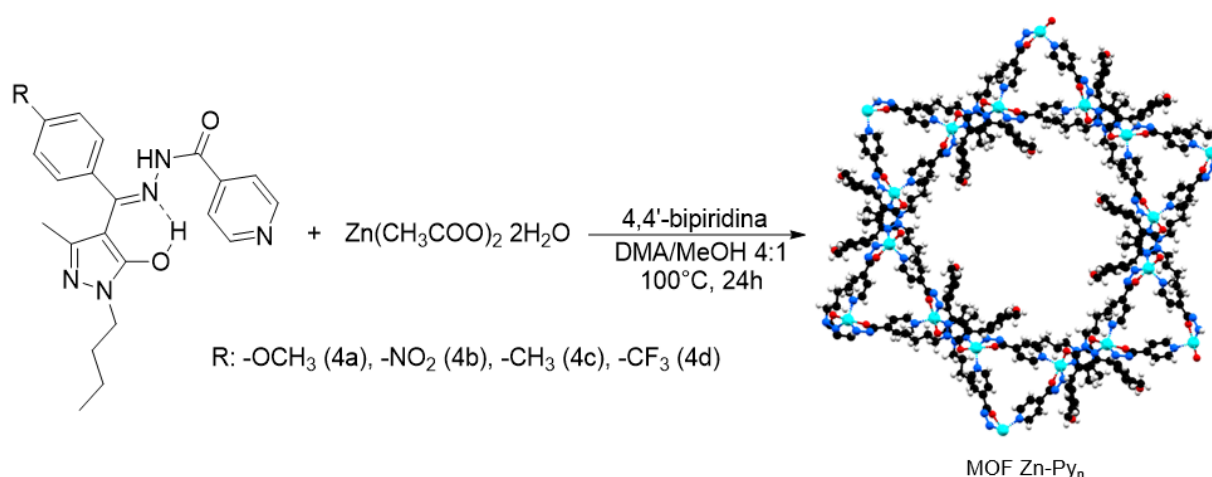


Figura 4.5. Síntesis general de los MOF MUDEC (Elaboración propia).

Procedimiento general (Síntesis solvotermal):

En un reactor de teflón provisto con autoclave de acero, se disuelven 0.265 mmol de **4n** y 4,4' bipiridina (0.265 mmol, 41.4 mg), en una mezcla dimetilacetamida/metanol (4:1). Una vez homogeneizada la mezcla, se le añade un equivalente en mol de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (58.2 mg) y se agita hasta la total disolución de los reactivos. 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 coloree 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 tubo tipo falcon, se le añade acetona y se mantiene con agitación orbital por 1 hora a 350 rpm, transcurrido el tiempo se detiene la agitación, se centrifuga y el sólido se vuelve a suspender en acetona repitiendo el ciclo de lavado por cuatro veces. Finalmente, el sólido se filtra y el MOF se seca en una estufa de vacío a 40 °C.

4.2.1.1. Síntesis de MUDEC-5 (-OCH₃)

Se disuelven 104.3 mg de **4a** (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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.265 mmol). Cristales amarillos translucidos con forma de aguja.

Rendimiento: 56%

Temperatura descomposición: 414°C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3422 (O-H /N-H); 3071 (Csp²-H); 2963-2862 (Csp³-H; 1582 y 1512 (C=C); 1248 (C-O).

Tabla 4.2. Información cristalográfica de MUDEC-OCH₃.

Ligando	4a
Formula molecular	Zn[C ₂₂ H ₂₃ N ₅ O ₃]
Masa molar (g/mol)	470.9
Color del cristal	Amarillo
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	<i>P</i> 3 ₁ c (159)
a (Å)	26.7586(5)
b (Å)	26.7586(5)
c (Å)	9.114(2)
Volumen de celda (Å ³)	5651.7(2)
Densidad calculada (g/cm ³)	1.291
F(000)	864
Reflexiones recolectadas	15880
Reflexiones independientes [R _{int} /R _{sigma}]	6099
I/σ(i)	18.3

4.2.1.2. Síntesis de MUDEC-6 (-NO₂)

Se disuelven 108.2 mg de **4b** (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(CH₃COO)₂ · 2H₂O (0.265 mmol). Sólido cristalino naranja.

Rendimiento: 48%

Temperatura descomposición: 393°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3422 (O-H/N-H); 3071 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2963-2862 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1582 y 1512 (C=C); 1248 (C-O).

4.2.1.3. Síntesis de MUDEC-7 (-CH₃)

Se disuelven 100.2 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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.265 mmol). Sólido cristalino amarillo.

Rendimiento: 51%

Temperatura descomposición: 426°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3422 (O-H/N-H); 3071 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2963-2862 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1582 y 1512 (C=C); 1248 (C-O).

4.2.1.4. Síntesis de MUDEC-8 (-Cl)

Se disuelven 105.4 mg de **4d** (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 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.265 mmol). Cristales aguja amarillos.

Rendimiento: 65%

Temperatura descomposición: 443°C

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3422 (O-H/N-H); 3071 ($\text{Csp}^2\text{-H}$); 2963-2862 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1582 y 1512 (C=C); 1248 (C-O).

4.2.1.5. Síntesis de MUDEC-9 (-CF₃)

Se disuelven 114.0 mg de **4e** (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(CH₃COO)₂ · 2H₂O (0.265 mmol). Cristales aguja amarillos.

Rendimiento: 68%

Temperatura descomposición: 444°C

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3422 (O-H/N-H); 3071 (Csp²-H); 2963-2862 (Csp³-H; 1582 y 1512 (C=C); 1248 (C-O).

4.2.2. Estudios punto de carga cero (*pzc*)

Para conocer el punto de pH en disolución acuosa donde la carga electrostática superficial de los MOFs es cero se llevó a cabo un experimento en el que los materiales se suspendieron en una disolución acuosa tampón a valores de pH= 4; 7; y 10. Después de 24h se midió el pH de las disoluciones con el material y se graficó el cambio del valor de pH tras 24h en función de este pH.⁷² A través del intercepto se puede conocer el pH al que los materiales tienen una carga superficial nula:

Tabla 4.2: MUDEC y sus pH de punto de carga cero.

MUDEC	pH (<i>pzc</i>)
-OCH₃	8.8
-NO₂	8.7
-CH₃	8.8
-Cl	8.9
-CF₃	8.8

4.3. Estabilidad térmica

Para comprobar la estabilidad térmica de los materiales se hizo una pastilla de 5 mg de cada MOF, se dispusieron en una capsula de aluminio y se calentaron en una termobalanza bajo atmosfera de N₂, incrementando la temperatura en una rampa de 10 °C/ minuto hasta alcanzar los 550 °C.

4.4. Estabilidad en disolución acuosa.

Antes de llevar a cabo los estudios de adsorción en agua se comprobó si los materiales son estables en este solvente, para esto 30 mg de cada MOF fueron suspendidos y agitados en agua por 48h. Posteriormente su difractograma de polvo fue comparado con el de los materiales prístinos evaluando así su isoestructuralidad.

4.5. Estudios de adsorción de contaminantes

4.5.1. Desarrollo de curva de calibración de nitrobenceno en HPLC

Desde una disolución acuosa stock de 20 ppm de nitrobenceno se realizaron nueve diluciones entre 0.03-18.53 ppm. Alícuotas de 1.5 mL de cada una de estas diluciones fueron puestas en viales y se midieron cromatogramas utilizando una longitud de onda de 254 nm. Las condiciones cromatográficas empleadas fueron: volumen de inyección 10 µL, un flujo de 1 mL/min, fase móvil acetonitrilo/agua en una concentración 60% v/v los primeros 8 minutos de corrida, y de los 8 a los 12 minutos la fase móvil tiene una concentración del 70% v/v. Todos los puntos experimentales se realizaron por triplicado. Los promedios de las áreas fueron graficados en función de la concentración, obteniéndose la relación lineal entre la concentración y el área de las señales mediante la regresión lineal de los datos graficados.

4.5.2. Cinética de adsorción de nitrobenceno

Los ensayos de cinética de adsorción se llevaron a cabo en viales de centelleo de vidrio de 20 mL. Se utilizó una masa de 10.0 mg de cada MOF y se suspendieron con 18.00 mL de una solución acuosa de nitrobenceno de 25 mg/L. El pH de las disoluciones acuosas fue de 8.8, garantizando una superficie sin cargas electroestáticas en la superficie del material. Los viales se mantuvieron en agitación constante a 250 rpm en un agitador orbital a 25°, y se recolectaron alícuotas de 0.1 mL a los tiempos: 1, 5, 10, 30, 60, 120, 1080, 1440 y 2880 minutos. La alícuota obtenida se filtró a través de un filtro de jeringa de PVDF de 0.45 μm y se utilizaron insertos de viales para garantizar la correcta inyección a través del *autosampler*. Todos los puntos se realizaron por triplicado. Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden, con el fin de analizar el comportamiento de adsorción de nitrobenceno sobre los distintos MUDEC.

4.5.3. Isotherma de adsorción de nitrobenceno

Los ensayos de isothermas de adsorción se llevaron a cabo en viales de centelleo de vidrio de 20 mL. Se utilizó una masa de 10.0 mg de MOF y se suspendieron en 18.00 mL de una solución acuosa de colorante a diferentes concentraciones (3-45 mg/L). El pH de las disoluciones acuosas fue de 8.8, garantizando una superficie sin cargas electroestáticas en la superficie del material. Los viales se mantuvieron en agitación constante en un agitador orbital a 25°C y 250 rpm por 24 horas. Transcurrido el tiempo se tomó una alícuota de 1.500 mL, se filtró a través de un filtro de jeringa de PVDF de 0.45 μm y se inyectó un volumen de 10 μL en un HPLC. Todos los puntos se realizaron

por triplicado. Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich para evaluar el comportamiento de adsorción y estimar los parámetros asociados a la capacidad de adsorción máxima y la heterogeneidad superficial de los materiales.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis y caracterización de los ligandos

La síntesis de los ligandos constituye una etapa clave para la construcción de los MOFs propuestos, ya que estos conectores incorporan una unidad piridínica capaz de coordinar al centro metálico, un fragmento derivado de acilpirazolona con capacidad quelante y un anillo aromático *para*-sustituido que permite modular electrónicamente el entorno del poro. Por esta razón, la discusión de la síntesis se centra en cada precursor, la confirmación estructural de los ligandos finales y la influencia de los sustituyentes sobre sus propiedades espectroscópicas.

5.1.1. Síntesis de 3-metil-5-pirazolona (**1**) y 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**).

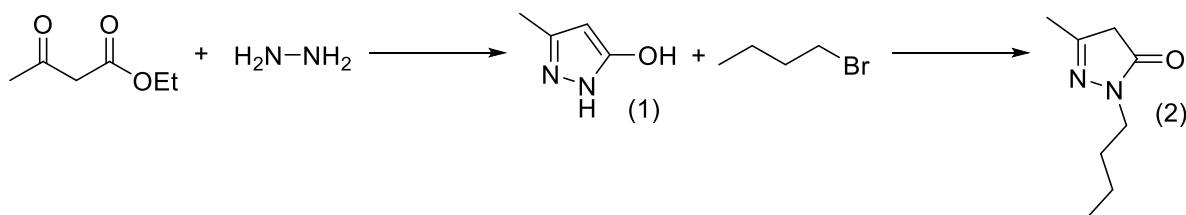


Figura 5.1. Esquema general síntesis de 1-butil-3-metil-5-pirazolona. (Elaboración propia).

La síntesis de la 3-metil-5-pirazolona (**1**) consiste en la condensación entre una hidracina y el acetoacetato de etilo como β -cetoéster. Esta es una reacción sencilla, que al ser exotérmica no requiere de una fuente de calor externa para promover la conversión. Se obtiene por sobre un 95% de rendimiento y es fácilmente escalable, durante el desarrollo de esta investigación se llegaron a sintetizar 60g en un solo *batch* con un 97% de rendimiento. El paso siguiente es la N-alkilación de la pirazolona (Figura 5.1), particularmente la N-butilación, esta reacción se da con

rendimientos muy bajos, durante el desarrollo de este trabajo solo se alcanzó un rendimiento máximo del 33%. Para promover la formación del producto N-alquilado y no el O-alquilado se utilizaron condiciones de reacción que dificultan la formación de intermediarios iónicos que pudiesen competir con el nitrógeno nucleofílico. Entre ellas, la utilización de un solvente de baja polaridad como el dioxano respecto a alcoholes o DMF. La relación de la quimioselectividad y la polaridad del solvente viene dada por el desplazamiento en el equilibrio tautomérico respecto a la polaridad de la disolución (figura 5.2). Se ha reportado como en solventes polares el equilibrio tautomérico es desplazado hacia el tautómero OH (Figura 5.2, c),⁷³ el que en esta reacción es el precursor del producto no deseado. Por otro lado, la utilización de solventes menos polares favorece el equilibrio hacia el tautómero CH (Figura 5.2, a).

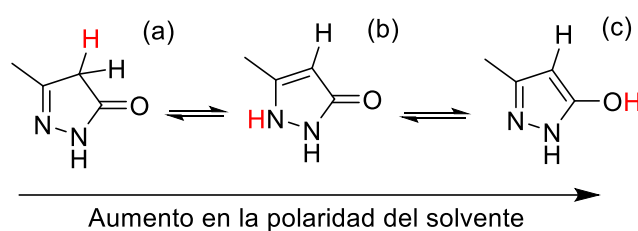


Figura 5.2. Tendencia reportada en el equilibrio tautomérico de la pirazolona en función del solvente. (Elaboración propia).

Adicionalmente se evaluó la utilización de distintas bases en el medio de reacción, pero ni la utilización de bases orgánicas o inorgánicas generó un aumento en el rendimiento de la reacción, más aún, dificultó la purificación del producto.

Dado que las modificaciones evaluadas en las condiciones de reacción no permitieron mejorar significativamente el rendimiento, se exploró una estrategia sintética alternativa. Esta consistió en una reacción catalizada por cobre (I), cuyo mecanismo involucra intermediarios radicalarios (Figura 5.3). Se exploró esta ruta alterna de cara a indagar una reactividad distinta, aun cuando los costos asociados a la reacción

superan a la reacción en términos de reactivos era superior. Esta prueba se llevó a cabo utilizando un halogenuro de alquilo secundario (puesto que la reacción solo está reportada para derivados secundarios y terciarios) y una fuente de peróxido orgánica⁷⁴ (ver mecanismo propuesto en anexo Figura 8.41). Se aislaron los productos de la reacción y mediante RMN no se observó ningún rastro del producto deseado.

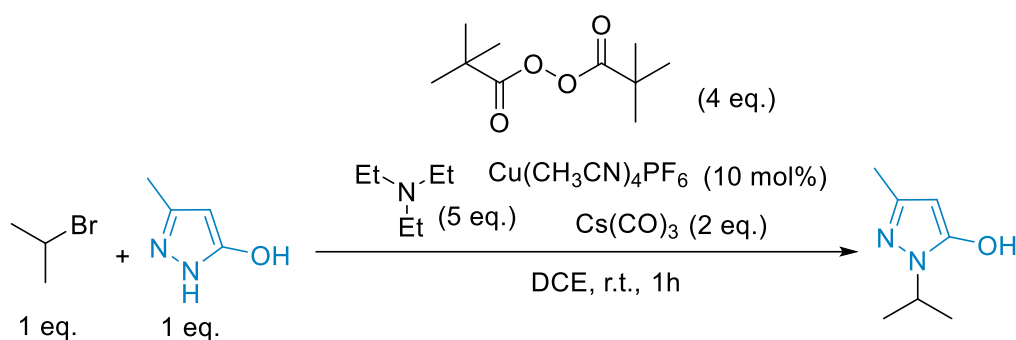


Figura 5.3. Alquilación de N-nucleófilos a través de una reacción catalizada por cobre y promovida por especies radicalarias orgánicas.⁷⁴ (Elaboración propia).

Existen más alternativas sintéticas, siendo una de ellas la sustitución del nitrógeno de la pirazolona con un derivado alílico, y una posterior hidrogenación catalítica, pero ambos procesos involucran catalizadores costosos, los que de cara al escalado de la reacción global reduce la viabilidad práctica de esta estrategia sintética. Considerando, que aun cuando la alquilación tradicional no entrega buenos rendimientos, tiene la ventaja de ser escalable. Esta característica permite obtener hasta 20 gramos de producto. A esto se suma que el costo relativo en reactivos es suficientemente baja para poder escalar la reacción sin problemas. Respecto a su purificación, el mayor contaminante de la reacción es el mismo halogenuro de alquilo, pero su punto de ebullición es prácticamente el mismo del dioxano (101.4 °C y 101 °C respectivamente) por lo que al destilar el solvente gran parte del exceso del bromobutano es removido de una sola vez. La butilpirazolona tiene la ventaja de ser

poco soluble en hexano, a diferencia del resto de los contaminantes apolares del crudo de la reacción.

Respecto a su caracterización espectroscópica, se puede observar (Figura 5.4) un grupo de señales a campo alto asociadas a la cadena alifática, a 0.94 ppm se observa un triplete que integra por tres protones asociado al CH₃ de la cadena alifática, luego en 1.35 ppm y 1.66 ppm un sexteto y un penteto respectivamente, asociado a los CH₂ β y γ de la cadena, y finalmente a 3.63 ppm un triplete que integra por dos protones asociados al CH₂ α de la cadena.

Por último, se observa un singlete a 3.2 ppm asociado al CH₂ propio del heterociclo, que sumado a la ausencia de protones a campo bajo muestra un cambio en el equilibrio tautomérico, pasando del tautómero (OH) en **1**, al (CH) en **2** (Figura 5.4), equilibrio desplazado dada la polaridad del solvente (CDCl₃).

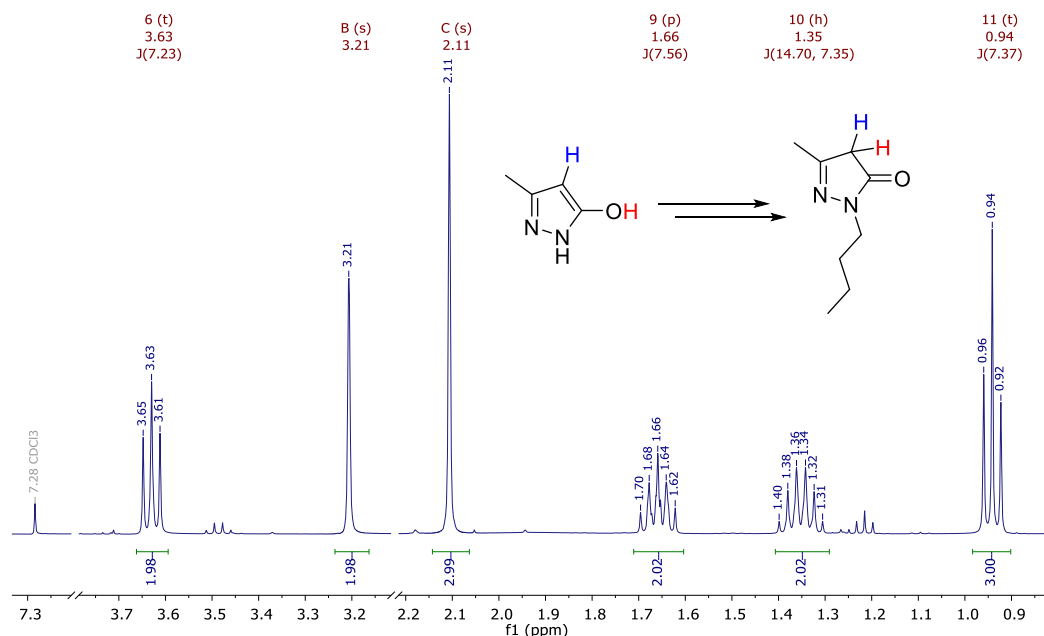


Figura 5.4. Espectro de ¹H RMN de la 1-butil-3-metil-5-pirazolona (**2**) y los cambios en el tautómero tras la reacción. (Elaboración propia).

5.1.2. Síntesis de 1-butil-3-metil-4-acil-5-pirazolonas (**3n**)

La acilación de las pirazolonas es una reacción ampliamente estudiada,^{75,76} procede mediante una sustitución nucleofílica acilica (S_NAc) y es una reacción versátil pues se pueden utilizar diversos cloruros de ácido, sin embargo, en la pirazolona al igual que la alquilación tiene problemas de quimioselectividad.⁷⁷ Durante el desarrollo experimental la adición del cloruro de ácido a temperaturas mayores a 40°C, favorece la formación del producto O-acilado en desmedro del producto C-acilado deseado. Por ello, el control de la temperatura durante la adición del cloruro de ácido resulta crítico para dirigir la quimioselectividad de la reacción (obtener una cetona y no un éster) (Figura 5.5).

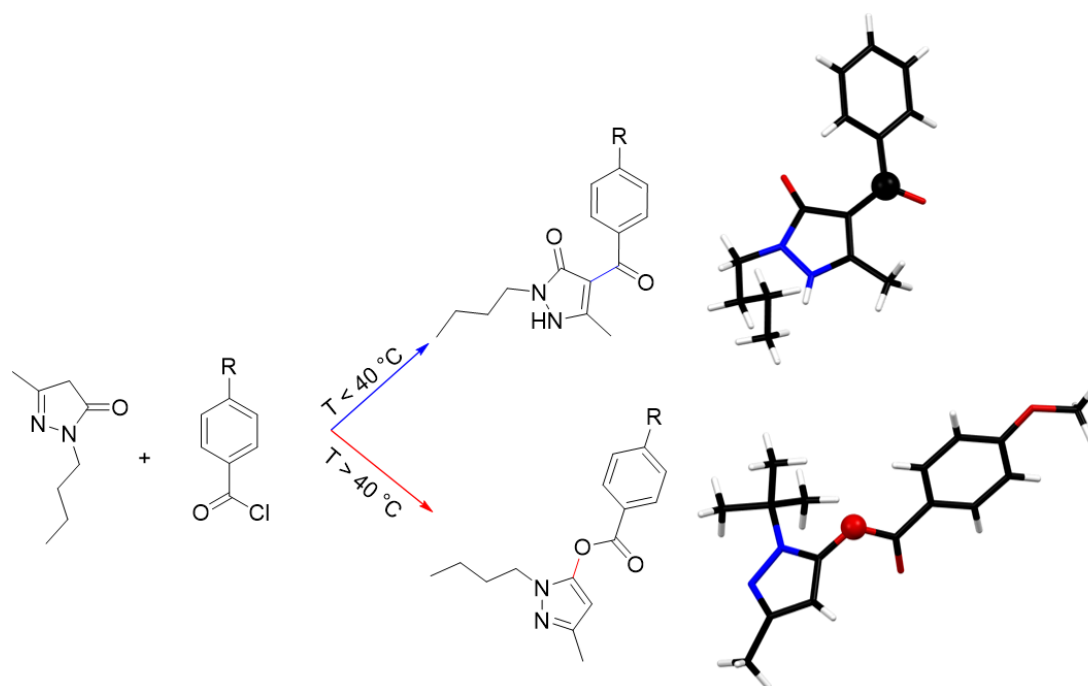


Figura 5.5. Cambios en la reactividad de la 1-butil-3-metil-5-pirazolona en función de la temperatura y las estructuras cristalinas de los productos obtenidos. (Elaboración propia).

Junto con el control de la temperatura, otro aspecto importante es el efecto de la base. Esta cumple dos funciones importantes en la reacción, primero, desprotonar el

carbono del heterociclo, y segundo, en este caso el ion Ca^{2+} que este sea coordinado por el oxígeno de la pirazolona, quitándole así la posibilidad de actuar como nucleófilo en la $\text{S}_{\text{N}}_{\text{Ac}}$ que se produce a continuación (Figura 5.6). Experimentalmente se ha observado que la agitación vigorosa y mantener la temperatura entre los 80 y 100°C promueve la coordinación del contraión de la base por el oxígeno de la pirazolona. Este complejo se evidencia por un cambio en la coloración de la suspensión de blanco a un lila pálido, y de no ocurrir el cambio en la coloración la reacción es llevada por el camino del ester (formación enlace $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, Figura 5.5) La elección de la base es entonces tan importante como el correcto control de la temperatura pues ambos factores dirigen la quimioselectividad de la reacción al producto deseado.

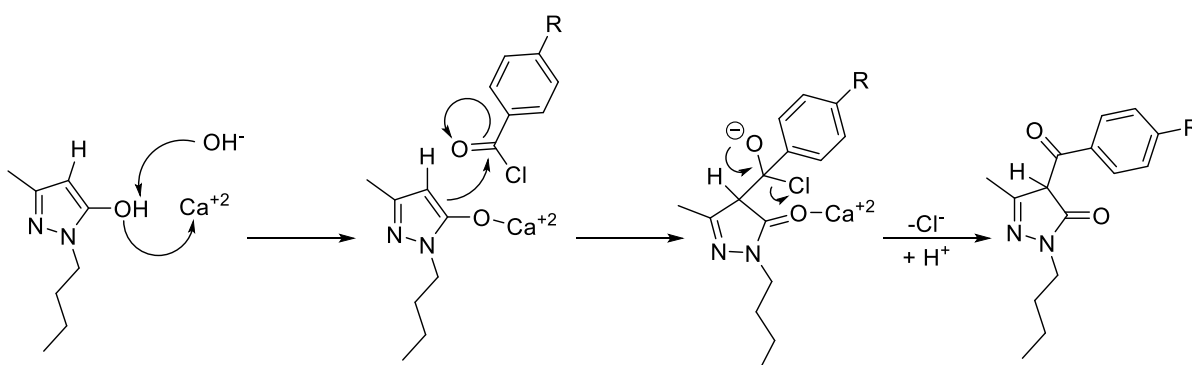


Figura 5.6. Mecanismo de reacción $\text{S}_{\text{N}}_{\text{Ac}}$ en pirazolonas en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Elaboración propia).

En este punto del diseño sintético, vale la pena recordar que uno de los objetivos de este trabajo es establecer una relación entre las capacidades de adsorción de los MOFs que se construirán con estos conectores orgánicos. Con ese propósito se sintetizaron cinco acilpirazolonas, dos con grupos dadores de densidad electrónica por efecto resonante e inductivo (grupos $-\text{OCH}_3$ y $-\text{CH}_3$, respectivamente) en la posición *para* del anillo y dos con grupos sustractores de densidad electrónica por efecto resonante o inductivo (grupos $-\text{NO}_2$ y $-\text{CF}_3$, respectivamente). Adicionalmente

se sintetiza una acilpirazolona con el grupo -Cl considerando que los halógenos combinan un efecto dador de densidad electrónica por efecto resonante y sustractor por efecto inductivo, su incorporación permite evaluar cual de estos efectos predomina en la modulación electrónica del ligando y, posteriormente, en el proceso de adsorción.

Respecto a la caracterización espectroscópica de las acilpirazolonas, se observan dos nuevas señales (Figura 5.7), dos dobletes que se apantallan en **3a** (con el grupo -OCH₃) y en menor medida en **3c** (con el grupo -CH₃), ambos respecto a la referencia del solvente del espectro.

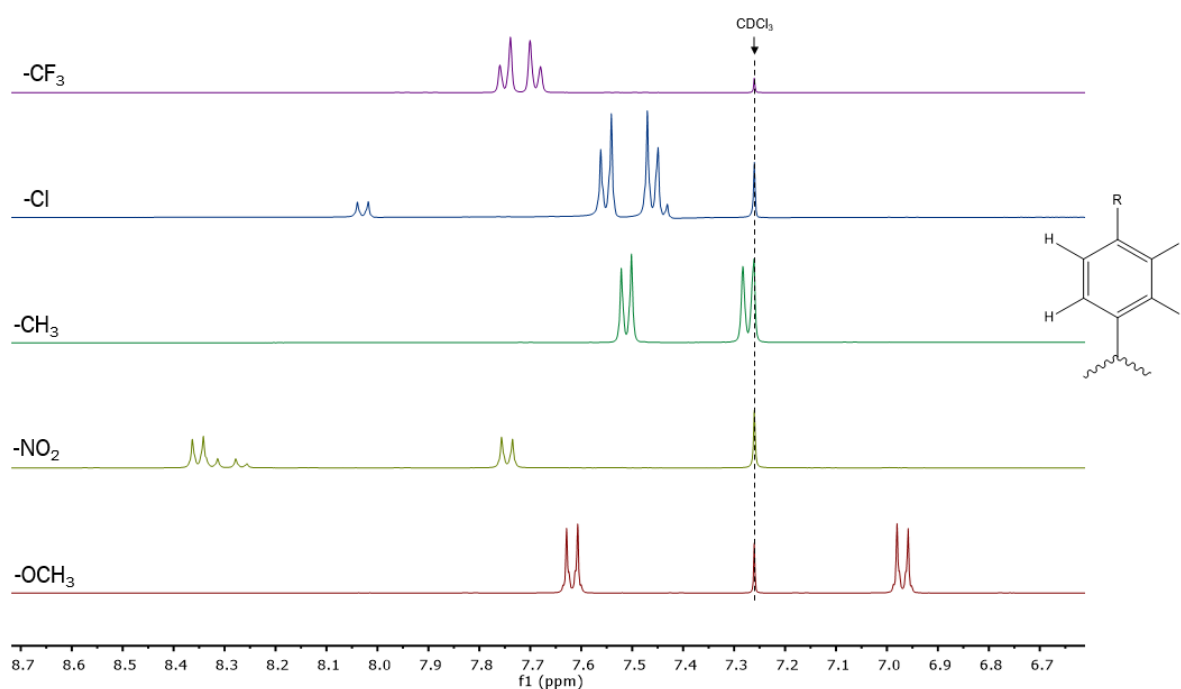


Figura 5.7. Espectro apilado de ¹H RMN de las cinco acilpirazolonas en la región aromática. (Elaboración propia).

Al contrario, las señales aromáticas para los compuestos **3b** (-NO₂) y **3e** (-CF₃) aparecen más desapantalladas, particularmente la de los protones en posición 3 en la acilpirazolona nitro-sustituída (**3b**). Resaltando el efecto, tanto inductivo, como resonante del grupo nitro.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el grupo -Cl es un sustractor por efecto inductivo pero retro-donador π , por lo que los dobles aromáticos en **3d** aparecen más apantallados que sus contrapartes sustractores de electrones, similar al efecto electrónico que se observa en la acilpirazolona metil sustituida (**3c**).

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

La formación de una hidrazona corresponde a una reacción de condensación que evoluciona a través de una reacción de adición/eliminación entre la cetona del carbonilo de la acilpirazolona y en este caso, la hidracida del ácido isonicotínico. La reacción se obtiene con rendimientos por sobre el 60% con casi todos los sustituyentes y solo requiere de cantidades equimolares de los reactivos y gotas de ácido acético como catalizador.

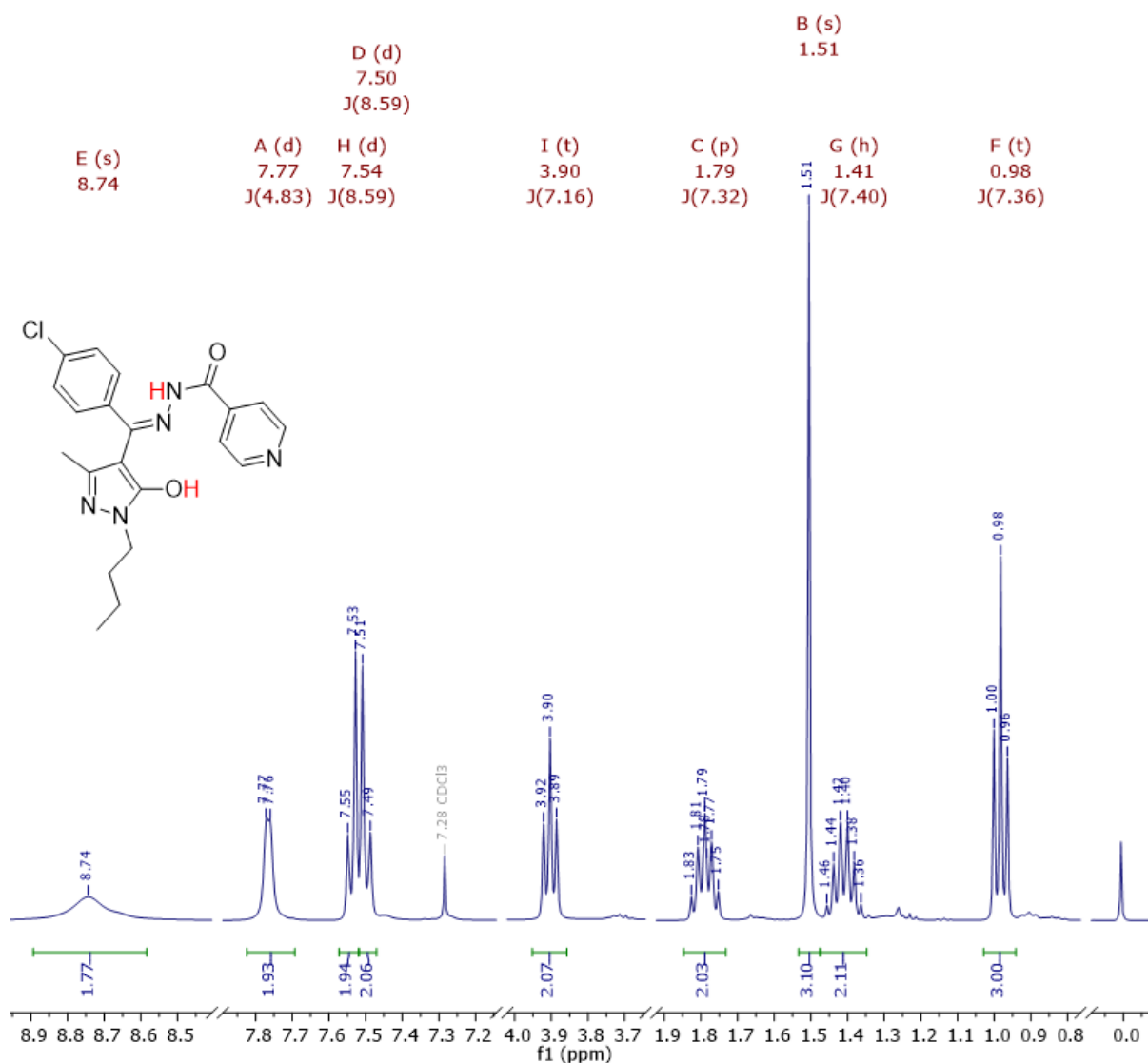


Figura 5.8. Zona aromática del espectro de ^1H RMN de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4d**). (Elaboración propia).

El espectro de protones de RMN de todas las acilhidrazonas (**4a** – **4e**) muestran dos nuevas señales con respecto a las acilpirazolonas (**3n**), relacionadas con los protones aromáticos del anillo de piridina (Figura 5.8). Por ejemplo, en la cloroacilhidrazona (**4d**) se observa a 7.77 ppm un doblete que integra por 2H, relacionado a los protones en posición 3 del anillo de piridina, y a 8.74 ppm, una señal ensanchada que integra igualmente por dos protones, correspondientes a los protones en posición 2 en el anillo de piridina. Esta señal se ve más ensanchada por estar adyacentes a un átomo

de nitrógeno, el que tiene un momento cuadrupolar e induce una relajación magnética más rápida en los átomos de hidrógeno.⁷⁸

No obstante, en ninguno de los espectros de RMN de protones de las acilhidrazonas fue posible observar aquellos protones correspondientes a la carbohidracida o del oxígeno de la propia pirazolona (denotados en rojo en Figura 5.8), siendo estos claves para determinar el tipo de tautómero predominante en solución.

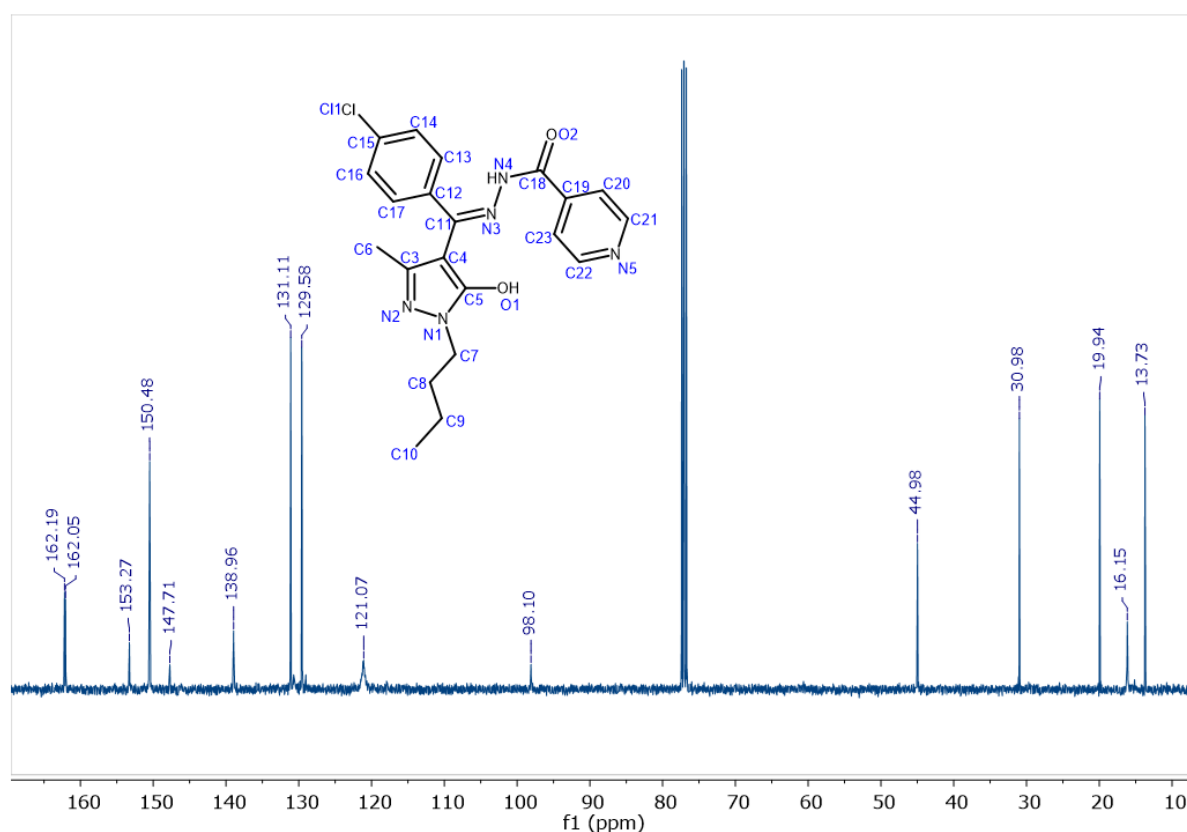


Figura 5.9. Espectro de ¹³C RMN de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1*H*-pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4d**). (Elaboración propia).

El análisis de RMN de ¹³C (Figura 5.9) tampoco probó ser más útil pues se pueden identificar dos señales a 162.19 y 162.05 ppm que pueden ser asignadas a carbonilos o a una hidrazona dependiendo del tautómero. Para intentar asignar correctamente las señales de los carbonilos se realizaron una serie de experimentos bidimensionales (anexas Figura 8.27 y Figura 8.28), utilizando el ligando sustituido con el grupo metilo,

compuesto **4c**, con la finalidad de poder asignar inequívocamente los carbonos *ipso* del ligando.

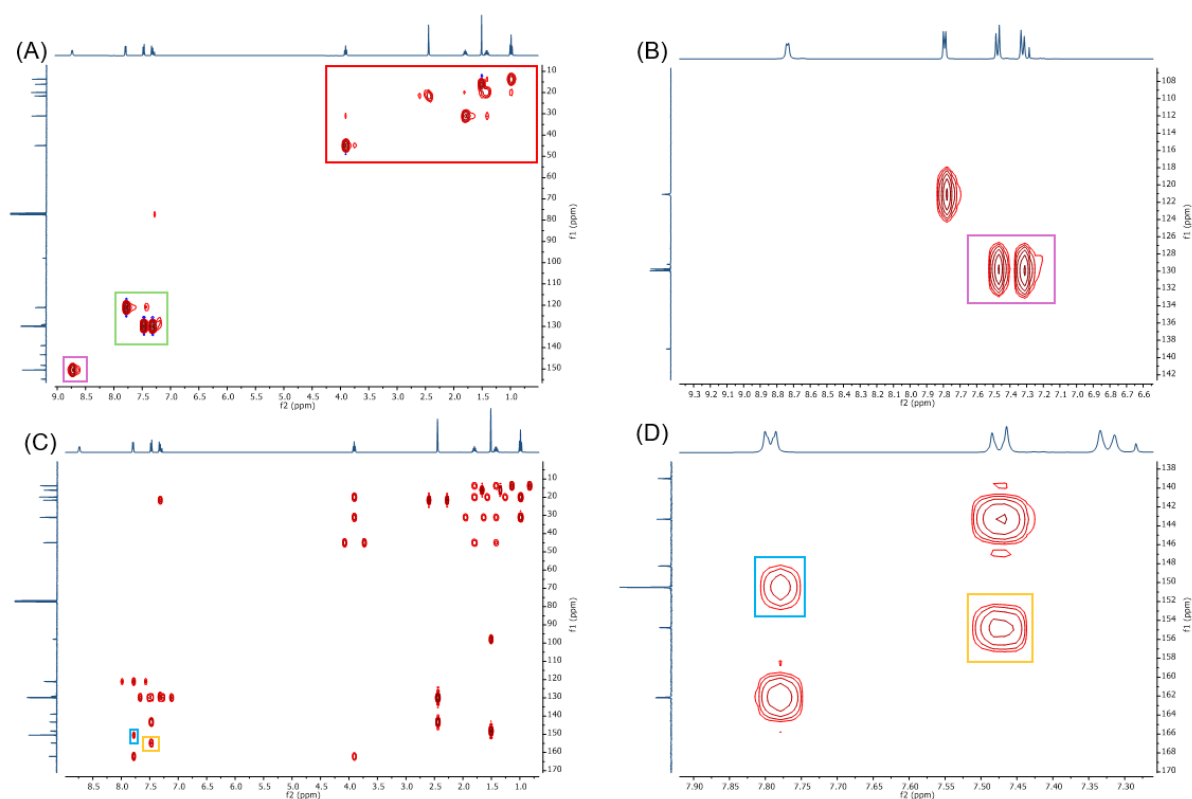


Figura 5.10. Espectro de HSQC (A); (B) y HMBC (C); (D) de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4c**). (Elaboración propia).

El HSQC (Figura 5.10 (A)) resultó ser apropiado para la asignación de las señales alifáticas de la molécula con acoplamientos a un enlace (denotados en el cuadro rojo), además también se pudo identificar la señal del metilo de la pirazolona (C6 en Figura 5.10). De igual manera se pudo diferenciar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos del anillo bencénico, de aquellas asociadas al anillo de piridina (Figura 5.10 (A), recuadro verde, C20-C23 y C21-C22 en Figura 5.9). No obstante, el ruido del acoplamiento no permite distinguir entre los dobletes del anillo bencénico de sus señales de carbono (Figura 5.10 (B); C13-17 y C14-C16 en Figura 5.9), ni tampoco fue posible diferenciar las señales de los carbonilos (C5 y C18 en Figura

5.9). El análisis del espectro HMBC (Figura 5.10, (C) y (D)) si logró diferenciar los carbonos del anillo bencénico, más aún se pudo determinar cuáles eran las señales de los carbonos *ipso* del benceno (recuadro amarillo) y del anillo de piridina (recuadro celeste). No obstante, las señales anteriormente mencionadas en torno a 162 ppm siguen sin poder ser asignadas ya que se encuentran muy próximas entre sí.

Para complementar la caracterización estructural de los ligandos, se probó obtener cristales apropiados para difracción de rayos x a través de la técnica de cristalización por intercambio de solvente, técnica que consiste en saturar una disolución del ligando con vapores de otro solvente, este último debe por un lado debe ser miscible con el solvente en el que se preparó la solución, pero debe insolubilizar al ligando, este procedimiento produce una cristalización lenta del sólido disuelto. Solo del ligando -OCH₃ sustituido, compuesto **4a**, se obtuvieron cristales aptos para caracterizar mediante difracción de rayos X de monocristal, obteniéndose una estructura con buena resolución (Figura 5.11).

La estructura del ligando se obtuvo en un sistema cristalino monoclinico, en un grupo espacial $P1\ 2_1/n1$. La unidad asimétrica se compone de un ligando, neutro y sin moléculas de solvente de cristalización (Figura 5.11, representado en ORTEP, *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*, por sus siglas en inglés).

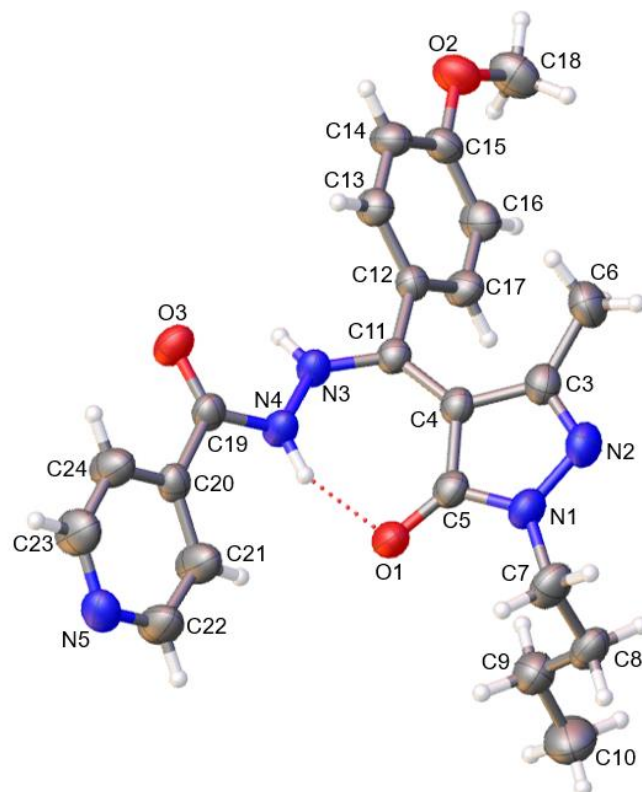


Figura 5.11. Unidad asimetría ligando **4a** en ORTEP. (Elaboración propia).
 La estructura cristalina en función de las distancias de enlace (tabla 5.1.) y la geometría de los átomos, muestra una enamina/ceto, en donde existe un doble enlace entre N2-C3 en el anillo de pirazolona, un enlace doble entre los carbonos C4-C11 (Figura 5.12).

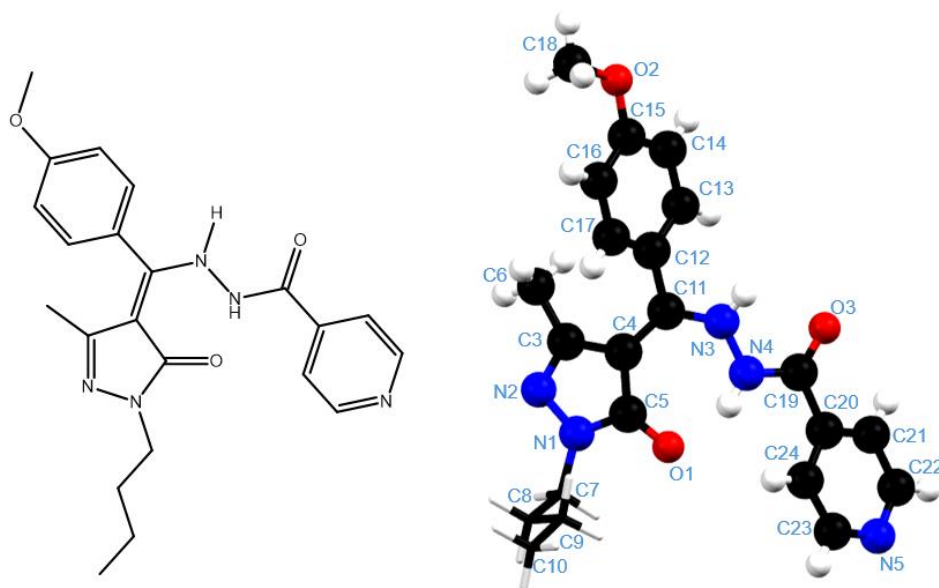


Figura 5.12. Estructura cristalográfica de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1*H*-pirazol-4-il)(4-metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4a**). (Elaboración propia).

Tabla 5.1. Distancias de enlace para la N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1*H*-pirazol-4-il)(4-metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4a**).

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Tipo de enlace
N2	N1	1.390(2)	N-N
N1	C5	1.346(3)	N-C
C5	O1	1.271(2)	C=O
C5	C4	1.443(3)	C-C
C4	C3	1.442(3)	C-C
C3	C6	1.498(3)	C-C
C4	C11	1.416(3)	C=C
N2	C3	1.310(3)	N=C
C11	C12	1.480(3)	C=C
C11	N3	1.321(3)	C-N
N3	N5	1.380(2)	N-N

N5	C19	1.342(3)	C-C
C19	O3	1.222(2)	C=O
C19	C20	1.502(3)	C-C

Respecto al empaquetamiento cristalino de este compuesto, (Figura 5.13), se observa la formación de un enlace de hidrógeno, los que se forman entre el nitrógeno N3 de la enamina y el nitrógeno del anillo de piridina (N5), y este enlace es el que guía el empaquetamiento cristalino en el eje *b* de la celda unitaria.

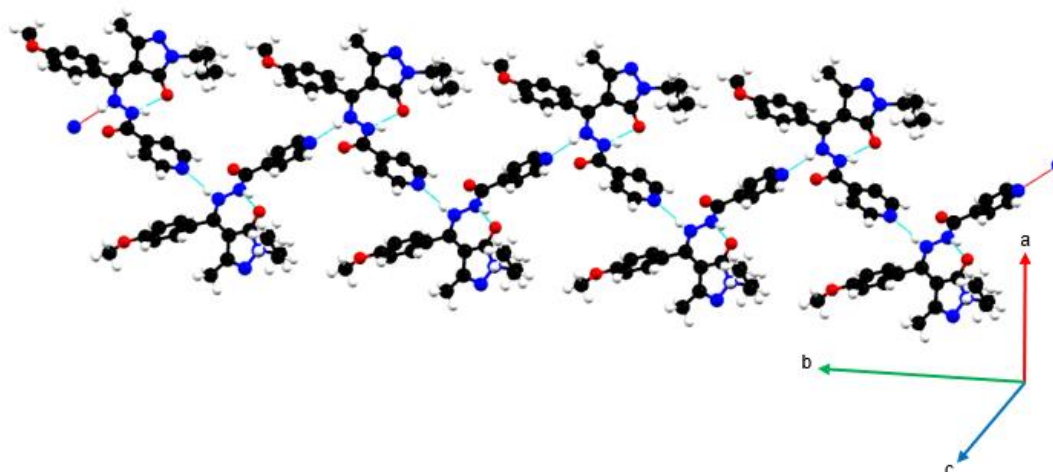


Figura 5.13. Empaquetamiento cristalino a través de los enlaces de hidrogeno (en azul) del compuesto (**4a**). (Elaboración propia).

5.2. Obtención de los MOFs MUDEC

5.2.1. Síntesis y caracterización estructural de los MOFs MUDEC (*Zn*)

Todos los MOFs fueron obtenidos mediante síntesis solvotermal, con un rendimiento sobre el 60% en los cinco materiales. La reacción ocurre en un tiempo particularmente más bajo, solo 24h sin rampas de temperatura, en comparación a otros MOFs reportados en literatura en donde la síntesis puede superar las 72h.⁷⁹ Además, el

producto se obtiene al realizar la reacción a 100 °C, se exploró la posibilidad de aumentar el rendimiento aumentando la temperatura a 150 y 180°C, y el rendimiento disminuye a un 20%, observándose además la formación de un sólido amorfo.

Vale la pena mencionar, que la adición de 4,4'-bipiridina se realiza inicialmente con la finalidad de obtener una estructura que incorpore dos ligandos politópicos y divergentes, emulando el único reporte existente con un ligando de tipo acilpirazolona.⁸⁰ La incorporación de dos ligandos en ese trabajo facilita la propagación de la estructura en las tres dimensiones, dando lugar a un complejo de coordinación denominado como heteroléptico.⁸⁰ En este caso, no se obtuvo un complejo heteroléptico incorporando la bipiridina en el medio de reacción, por lo que se opta por removerla del protocolo sintético, observando una caída en el rendimiento del producto. Considerando que la bipiridina parecía jugar un rol importante en la formación de MOF, se evalúa si este responde a su función de base orgánica. Al reemplazar la base orgánica con la trietilamina, el rendimiento se redujo al 20%. Se amplió el estudio a bases inorgánicas como hidróxidos o carbonatos obteniendo en todos los casos el MOF, pero con un 20% de rendimiento. En estos casos es posible relacionar la formación del hidróxido de zinc precipitado, como responsable en parte de la caída del rendimiento. Dada esta evidencia, se mantiene el uso de 4,4'-bipiridina en las síntesis de los MOFs, la que se puede inferir juega un rol tanto de base orgánica para desprotonar el ligando, como de modulador en la reacción.

Respecto a la caracterización estructural, los cristales obtenidos para MUDEC-OCH₃ (Zn) resultaron ser aptos para su evaluación por difracción de rayos X de monocristal. Del resto de los MOFs se obtuvo cristales, pero no difractan lo suficiente (Figura 5.14), ya que una de sus caras es demasiado agosta para que el haz de rayos X pueda colisionar y difractar con el cristal. Vale la pena destacar que no es posible recrystalizar

los MOFs pues son materiales por definición insolubles. Técnicas para favorecer el crecimiento cristalino durante la propia síntesis, como el empleo de rampas de temperatura y variaciones en la concentración de los reactivos en disolución, probaron ser infructíferas.

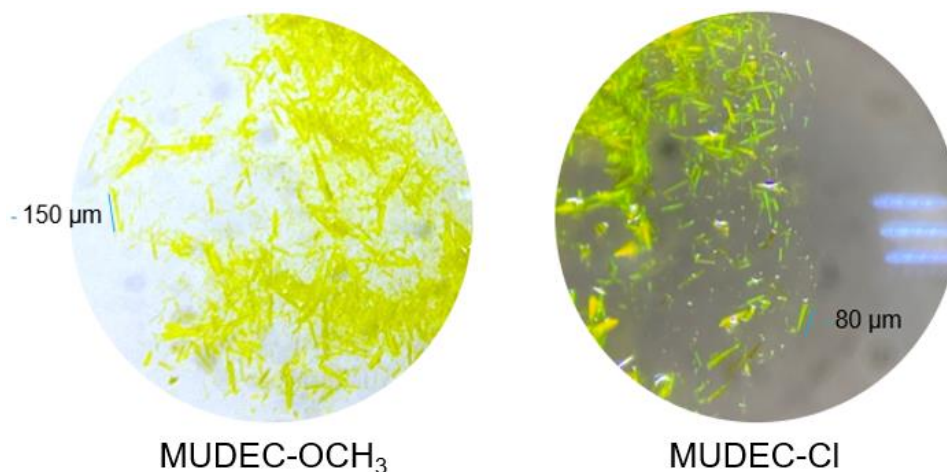


Figura 5.14. Tamaños de los cristales obtenidos en la fase prístina de los MUDEC - OCH₃ y -Cl sustituidos. (Elaboración propia).

La estructura resuelta del MUDEC -OCH₃ (Zn) se obtuvo en una celda trigonal, en un grupo espacial P3₁c. Es una estructura neutra, compuesta exclusivamente por el ligando orgánico e iones de zinc (II), sin incluir moléculas de solvente. La unidad asimétrica (figura 5.14. (a)) se compone de una molécula del ligando y un ion zinc. Al visualizar el modelo anisotrópico con ORTEP se observa que la cadena alifática del ligando tiene un alto grado de desorden, particularmente los últimos dos carbonos (Figura 5.15 (a)). Esto es característico en cadenas alifáticas con alto grado de movilidad como en este caso. Una alternativa para reducir los coeficientes térmicos para los átomos de la cadena es realizar la medida a baja temperatura (100 K). Aun cuando se realizó esta medida, no fue posible mejorar el modelo anisotrópico. De todas formas, el valor de R₁ = 5.63%, indicando una buena concordancia entre los factores de estructura observados y calculados, sugiriendo que el modelo

crystallográfico refinado describe adecuadamente los datos experimentales. Este valor se encuentra dentro de un rango aceptable para estructuras de coordinación,⁸¹ especialmente considerando la presencia de centros metálicos pesados y la contribución de la cadena alifática al desorden electrónico en la estructura.

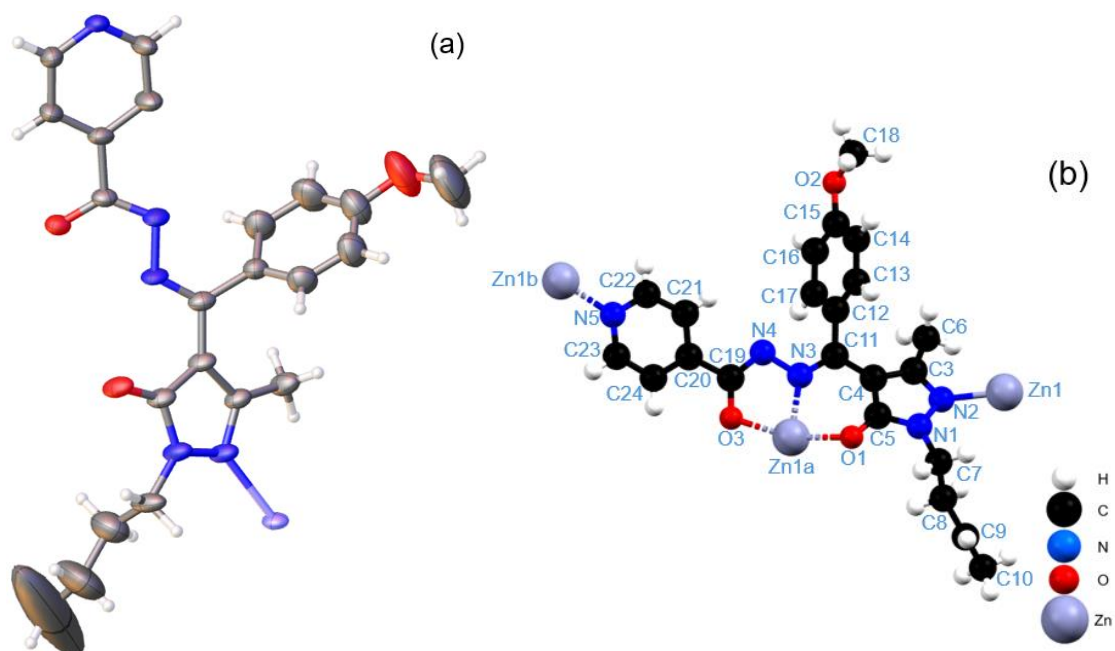


Figura 5.15. (a) unidad asimétrica de la estructura cristalina del MUDEC-OCH₃ (ORTEP); (b) hábito de coordinación del ligando coordinado a 3 átomos de zinc. (Elaboración propia).

Cada ligando coordina a 3 iones de zinc (Figura 5.15 (b)). Los átomos donadores en el ligando corresponden al nitrógeno de la piridina (N5) y N2 de la pirazolona (Figura 5.15) coordinando a los iones zinc, Zn1 y Zn1a ($a: 3-x, 1-x+y, 1/2+z$). Otro ion, Zn1b ($b: 2+x-y, 4-y, 1/2+z$) es coordinado por O3 y N3 de la carbohidracida y O1 de la propia pirazolona. Este hábito de coordinación del ligando muestra una conformación politópica y divergente, respaldando el diseño sintético del ligando.

Respecto al ligando en el MUDEC-OCH₃, se puede establecer en función de las distancias de enlace que el tautómero predominante en los MUDEC es una hidrazona (C11=N3 en Figura 5.16 (a)), distinto a lo observado anteriormente en el tautómero

del ligando en estado sólido donde en función de los ángulos y distancias de enlace predominaba una enamina (Figura 5.16 (b)).

Es interesante el cambio en el tautómero predominante en términos de redistribución de carga pues, al momento de la coordinación los dos carbonilos pasan a ser enlaces simples, para ser desprotonados y estabilizar la carga del metal, neutralizando así la carga del compuesto de coordinación resultante. Esto es razonable en términos electrónicos pues la carga negativa queda sobre los átomos mas electronegativos, por sobre los nitrógenos tanto del heterociclo como de la carbohidracina.

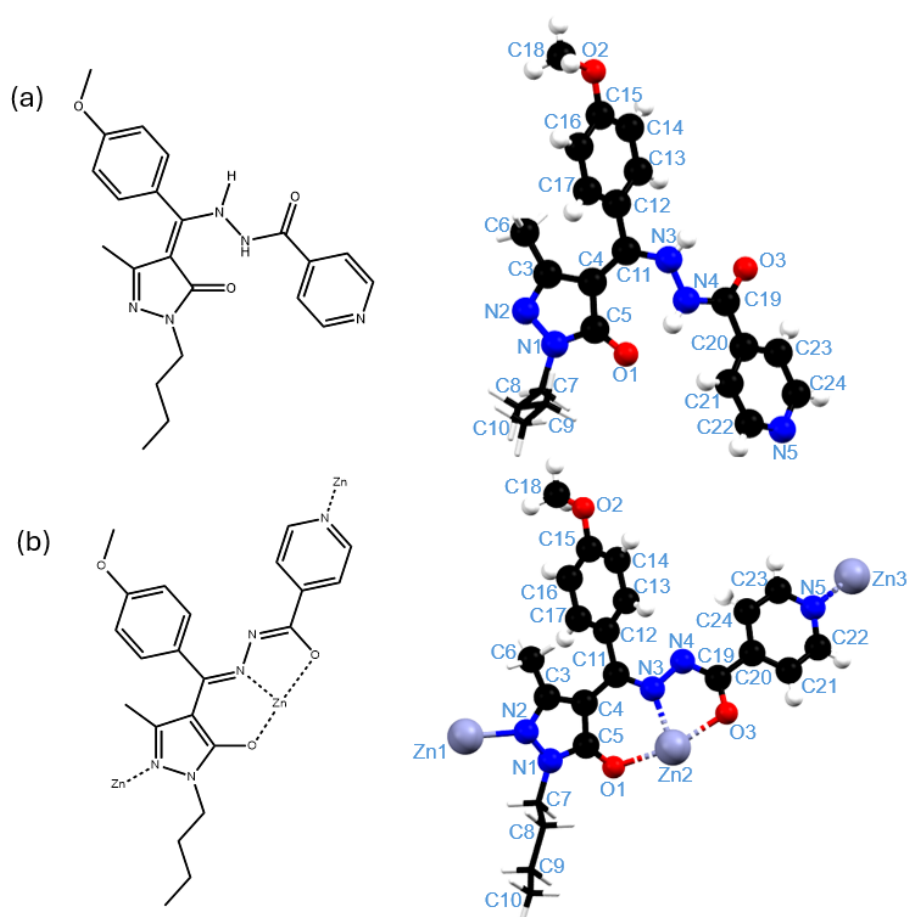


Figura 5.16. Diferencias estructurales en la estructura cristalográfica del ligando (a) y del ligando coordinado en el MOF (b). (Elaboración propia). Operación de simetría (b: $2+x-y, 4-y, 1/2+z$; a: $3-x, 1-x+y, 1/2+z$)

Los enlaces que permiten dar cuenta del tautómero que tiene el ligando en el momento de la coordinación (tabla 5.2.) corresponden al enlace doble N2-C3, el enlace doble C11-N3, y el enlace doble N4-C19. Vale destacar de igual manera que en este tautómero en particular antes de la coordinación el hidrógeno tautomérico estaría en el O1 del anillo de pirazolona y en el O3 de la carbohidracina.

Tabla 5.2. Distancias de enlace del ligando al momento de la coordinación en el MUDEC-OCH₃.

Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Tipo de enlace
N1	N2	1.389(6)	N-N
N2	C3	1.335(8)	N=C
C3	C4	1.413(6)	C-C
C4	C5	1.427(9)	C=C
C5	N1	1.351(7)	C-N
C5	O1	1.275(6)	C-O
C3	C6	1.489(8)	C-C
C4	C11	1.434(8)	C=C
C11	C12	1.491(9)	C-C
C11	N3	1.297(6)	C=N
N3	N4	1.402(7)	N-N
N4	C19	1.300(7)	N=C
C19	O3	1.284(7)	C-O
C19	C20	1.491(8)	C-C

Por otro lado, la esfera de coordinación del zinc (II) en esta estructura (Figura 5.17) se compone de 5 vacantes de coordinación, ocupadas por los átomos del ligando anteriormente mencionados.

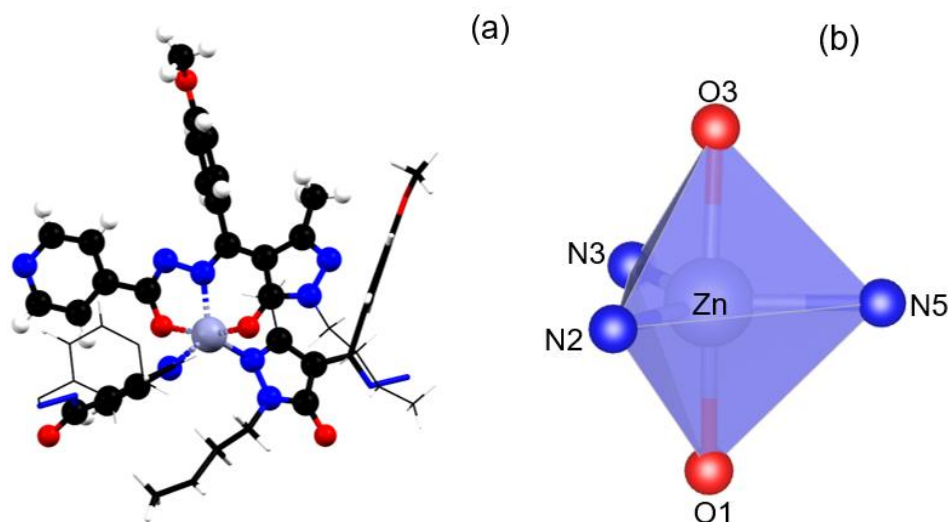


Figura 5.17.(a) Ion zinc (II) coordinado por tres ligandos; (b) Esfera de coordinación del ion zinc (II). Operaciones de simetría N3 (c): $x-y, -y, z+1/2$; N5 (d): $-x, -x+y, z+1/2$; O1 (e): $x-y, -y, z+1/2$; O3 (f): $x-y, -y, z+1/2$. Nota: Átomos de la figura (a) son representados en bastones para facilitar la visibilidad del habito de coordinación del metal.

Respecto a la geometría del metal (ver distancias y ángulos en anexo tabla 8.2.), se evaluaron las posibles geometrías a través de *ShapeCode*⁸² (tabla 5.3.) un código que establece una relación entre la posición de los átomos en términos de coordenadas cartesianas y los poliedros perfectos asociados a las cinco posibles geometrías para cinco vacantes de coordinación.

Tabla 5.3. Scores entregados por *ShapeCode* respecto a la geometría del metal.

Geometría MOF -OCH ₃	
Octaedro vacante	6.426
Bipirámide trigonal	0.785
Pirámide de base cuadrada	3.672

Bipirámide trigonal de Johnson	3.499
---------------------------------------	-------

Nota: Scores \rightarrow 0, la geometría se ajusta más al modelo.

De este análisis se concluye que la geometría que más se ajusta para el zinc en este hábito de coordinación es de bipirámide trigonal, que es una geometría poco usual para el zinc (II) que normalmente toma una geometría tetraédrica (el 58% de las estructuras reportadas), piramidal de base cuadrada, y excepcionalmente octaédrica.⁸³

Respecto al crecimiento del MUDEC-OCH₃, este crece en tres dimensiones a través agregados triangulares, en estos los centros de Zn (II) quedan conectados entre sí por la porción piridínica de los ligandos (Figura 5.18 (b)). Estos agregados dan lugar a un poro hexagonal en el plano *ab* (Figura 5.18), este poro aloja 6 sustituyentes metoxi del ligando. Este poro se extiende en el eje *c* de la celda unitaria, siendo la causa de la alta porosidad del material.

Cuando se compara la estructura del MUDEC-OCH₃ con respecto a la estructura del polímero de coordinación heteroléptico⁸⁰ reportado del que se basaron los parámetros sintéticos, se observa que la estructura reportada es un polímero de coordinación bidimensional, que extiende su red de coordinación exclusivamente a través de la 4,4'-bipiridina en la dirección del eje *a* y *b* de la celda unitaria, (rectángulo amarillo y verde respectivamente, Figura 5.18 (a) y (c)). El ligando utilizado en esta estructura completa la esfera de coordinación, pero no extiende la red de coordinación, ya que el nitrógeno de la pirazolona está impedido en términos estéricos por los anillos aromáticos que sustituyen al heterociclo y en el otro extremo del ligando hay un grupo nitro, una base de Lewis débil que, al menos en este caso, no le es posible formar un enlace de coordinación con el Zn (II).

En este sentido, se refuerza el diseño sintético del ligando de los MUDEC de cara a la formación de un polímero de coordinación de alta dimensionalidad, en donde el sustituyente alifático del heterociclo resta impedimento estérico al nitrógeno de la pirazolona, volviéndolo un sitio de coordinación viable, además de la incorporación del anillo de piridina que le otorga divergencia al ligando.

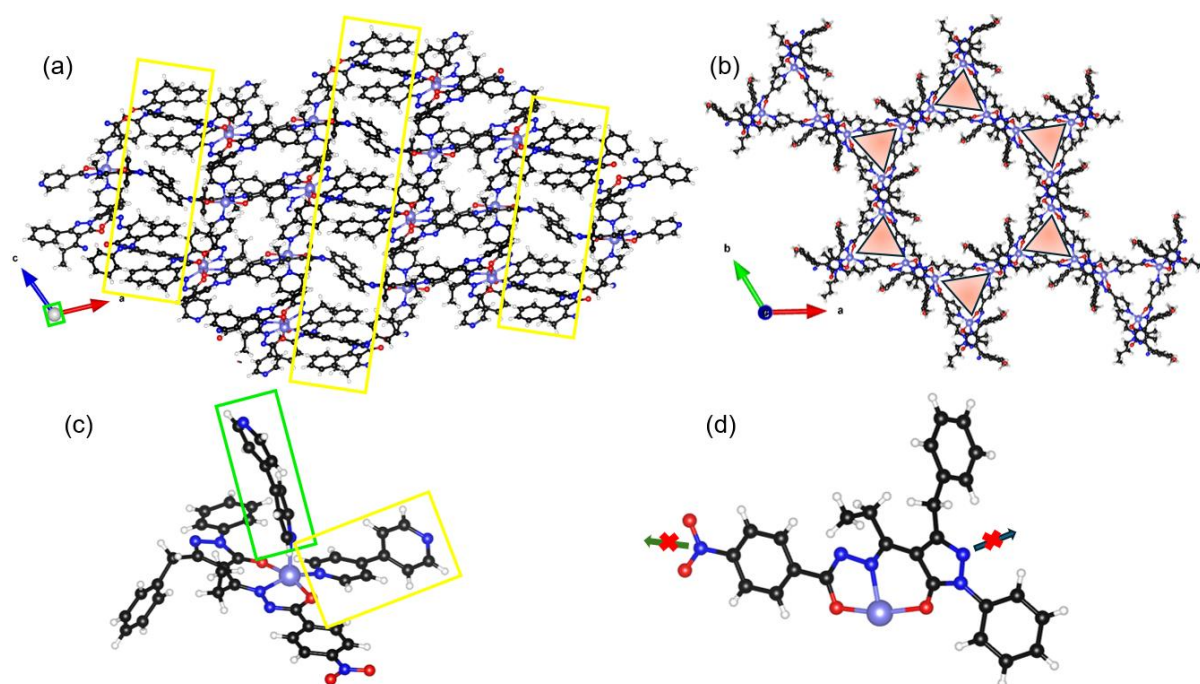


Figura 5.18. (a) Estructura empaquetada del polímero de coordinación reportado basado en carbohidracidas basadas en fenilbenzilpirazolonas, encerrado en amarillo la expansión de la red por 4,4'bipiridina;⁸⁰ (b) empaquetamiento del MUDEC-OCH₃ destacando los agregados triangulares que dan forma al poro; (c) unidad asimétrica de la estructura reportada encerrado en rectángulos la expansión estructural; (d) ligando utilizado en el polímero de coordinación reportado.⁸⁰

Desde una perspectiva funcional, esta diferencia en la forma de la expansión estructural resulta especialmente relevante, ya que la estructura del MUDEC-OCH₃ no solo exhibe conectividad 3D, sino también una porosidad claramente definida. Los canales poseen un diámetro de 20 Å basado en los radios de Van der Waals (Figura 5.19 (b)) quedando en el límite entre la clasificación de micro y mesoporoso.⁸⁴

También se observa como estas cavidades orientan los anillos aromáticos y sus sustituyentes hacia el espacio interno, lo que proporciona una base estructural directa para estudiar las interacciones huésped-MOF y el comportamiento adsorbente observado experimentalmente.

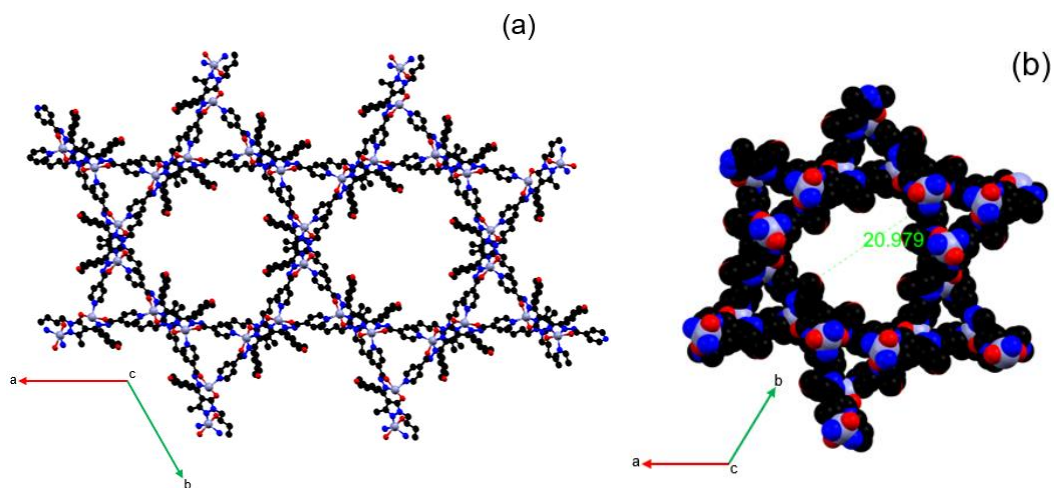


Figura 5.19. (a) estructura extendida en el plano bc del MUDEC-OCH₃; (b) Diámetro interno (20.98 Å) de la cavidad del MOF representado en una figura de esferas. (Elaboración propia).

Del resto de los materiales (-NO₂, -CH₃, -Cl, -CF₃) no fue posible obtener su estructura cristalina. En estos casos se comparan con difractogramas de polvo experimentales (Figura 5.20), con el difractograma teórico construido a partir de los datos de la estructura cristalina del MUDEC-OCH₃ a través del, para todos los casos se obtuvo la misma fase cristalina.

Difractogramas de Polvo

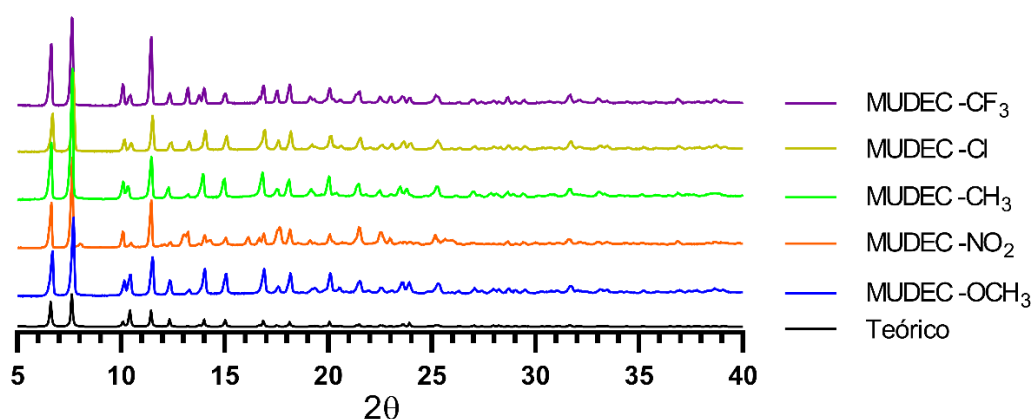


Figura 5.20. Comparación difractogramas de polvo de los MOFs y el patrón teórico obtenido de la estructura cristalina. (Elaboración propia).

Del análisis de los patrones de difracción, se puede concluir que los cinco MUDEC son isoestructurales, y que la estructura cristalina resuelta es representativa para todos ellos. Esto permite inferir que cualquier molécula huésped adsorbida por estos MOFs tendría algún tipo de interacción con los anillos de benceno sustituidos en el interior del poro.

5.2.2. Caracterización textural y estabilidad térmica de los MOFs.

Aunque la difracción de rayos X de monocristal permite establecer la existencia de canales y estimar dimensiones geométricas del sistema poroso, esta técnica no permite determinar de manera directa la superficie específica ni la porosidad accesible real del material. Por ello, es necesario complementar el análisis estructural con un análisis superficial. La caracterización de la porosidad en sistemas microcristalinos se realiza habitualmente mediante fisisorción de gases, principalmente adsorción-desorción de N_2 a 77 K.⁸⁵ A partir de estas isotermas, el parámetro más reportado es el área superficial específica calculada por el método BET, complementado con

modelos adecuados para el análisis de microporosidad y distribución de tamaño de poro. La fisisorción de gases continúa siendo la técnica de referencia para caracterizar la porosidad de materiales microcristalinos. En particular, el área BET sigue siendo el parámetro más reportado para comparar superficies accesibles,⁸⁶ aunque en materiales microporosos debe aplicarse con criterios de consistencia:

- La intercepción del gráfico de desorción/desorción debe ser positiva.⁸⁷
- La capacidad de monocapa obtenida por BET debe corresponder a una presión relativa que caiga dentro del rango seleccionado para el ajuste, es decir, el valor calculado no puede resultar en una región de presión fuera del propio tramo de datos usado. Si ocurre eso, el ajuste no es autoconsistente.⁸⁶
- El valor de P/P_0 asociado a la monocapa estimada a partir de BET debe concordar razonablemente con el observado en la isoterma. Este criterio compara la posición esperada del llenado de monocapa con el comportamiento experimental y busca evitar ajustes matemáticamente buenos, pero físicamente falsos.⁸⁶

Los modelos para ajustar la fisisorción como los modelos de Dubinin–Radushkevich⁸⁸ y Dubinin–Astakhov,⁸⁹ no sustituyen de forma general al BET, sino que lo complementan, ya que están orientados principalmente al análisis del llenado de microporos y a la estimación de volumen microporoso y energía característica de adsorción.

Considerando las diferencias entre los modelos y que el enfoque de este trabajo no requiere *a priori* de un análisis de microporosidad profunda,^{85,86} solo se llevó a cabo isothermas de adsorción de N_2 y tratamiento BET para los cinco MUDEC, experimentos que entregan experimentalmente el área superficial y el volumen de poro accesible.⁹⁰

Los resultados (tabla 5.4.) muestran áreas superficiales calculadas con el método BET que varían entre los 700 y 1000 m²/g, valores que dan cuenta de un material altamente poroso y un error propio de la misma técnica.⁹¹

Tabla 5.4. Estudios de adsorción de N₂ de los cinco MOFs.

Isotermas de N ₂			
MUDEC	Área BET	Tamaño Poro	Volumen Poro
-OCH ₃	1014 m ² /g	2.14 nm	0.54 cm ³ /g
-NO ₂	699 m ² /g	2.09 nm	0.36 cm ³ /g
-CH ₃	1071 m ² /g	2.10 nm	0.56 cm ³ /g
-Cl	880 m ² /g	2.05 nm	0.45 cm ³ /g
-CF ₃	832 m ² /g	2.05 nm	0.43 cm ³ /g

Los valores encontrados de tamaño de poro son consistentes con los medidos en la estructura cristalográfica, que iban en torno a 2 nm, dando cuenta al igual que en la caracterización cristalográfica de un material que está en el límite de la microporosidad.

Finalmente, al graficar los datos de la curva de adsorción y desorción, se observa el mismo comportamiento en los cinco materiales (Figura 5.21), una curva de histéresis de tipo IV (b), que es característico en materiales con poros estrechos y ordenados en un patrón paralelo. La subclasificación está dada por la baja área de la curva de histéresis la cual ha sido reportada para poros cilíndricos particularmente estrechos en materiales en el límite de la meso y microporosidad, consistente con los materiales obtenidos. Además, que la curva de histéresis sea estrecha, sugiere una rápida desorción de N₂ consistente con un material con comportamiento microporoso.

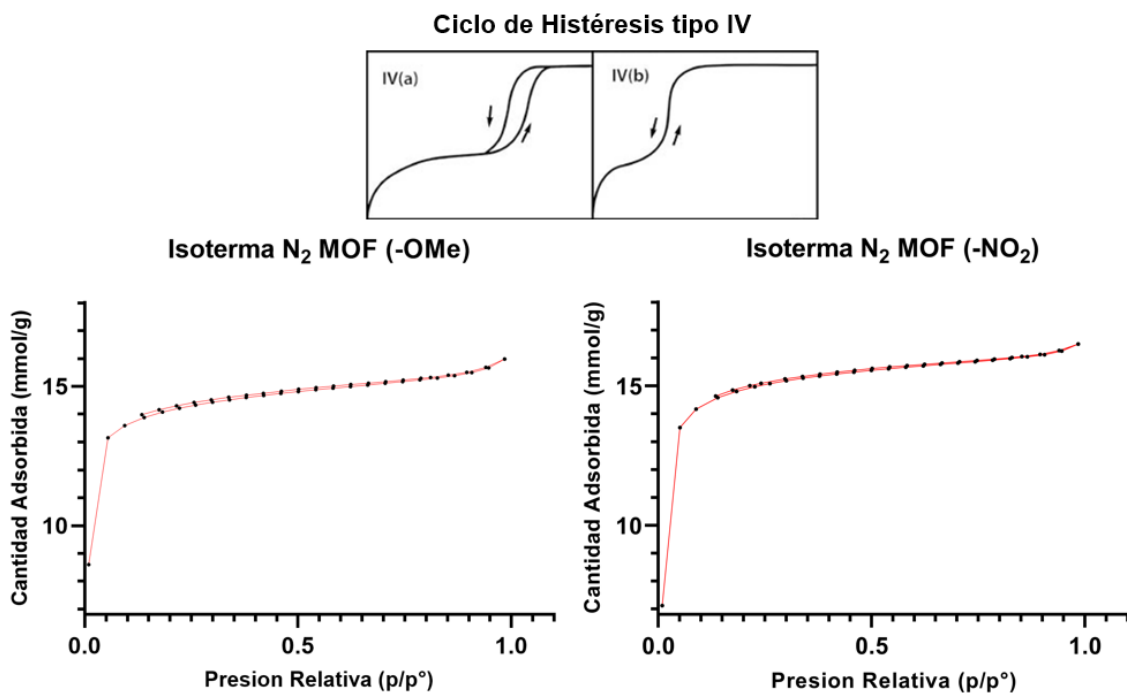


Figura 5.21. Ciclo de histéresis (adsorción y desorción) de los MUDEC -OCH₃ y -NO₂. Inserto: grafica característica para un ciclo de histéresis tipo IV⁹² (Elaboración propia).

De cara a la captura de contaminantes emergentes, las propiedades texturales de los MUDEC son favorables, pues se ha reportado que en los materiales microporosos se favorece la afinidad química del contaminante con el adsorbente,⁹³ particularmente con familias de CEs orgánicos siempre y cuando el tamaño del contaminante permitiese su entrada al poro.

Para conocer la estabilidad térmica se llevó a cabo un análisis termogravimétrico, midiéndose tanto los materiales prístinos como los activados (Figura 5.22; Figura 5.23). Se encuentra que todos los materiales son estables por sobre los 400 °C, siendo el MOF-NO₂ sustituido el único que no supero los 450°C. Además, se observó que la masa residual en los MUDEC -Cl y -CF₃ era mayor por un 20 y 10% respectivamente respecto a los otros tres materiales. Esta diferencia se debe a la deposición de los halógenos en el material calcinado al terminar el experimento,

fenómeno descrito en distintos materiales porosos funcionalizados, incluidos los MOF.⁹⁴⁻⁹⁶

La activación, vale decir el lavado de los materiales, se llevó a cabo por intercambio de solvente. Esta consiste en una serie de cinco lavados, en este caso con acetona y posterior secado en una estufa de vacío a 50°C. Esta técnica, que es la forma típica de activar MOFs,⁹⁰ probó ser efectiva dando como resultado las áreas superficiales reportadas anteriormente. Adicionalmente se probó la activación mediante fluido supercrítico, que consiste en arrastrar los contaminantes del MOF con un flujo CO₂ en estado supercrítico. Esta forma de activación ha sido reportada como la más eficiente y menos abrasiva con la estructura del MOF,^{97,98} y si bien por PXRD se obtuvo la misma fase cristalina tras el tratamiento, la técnica de activación por fluido supercrítico no mostró mejores resultados de área superficial que la activación por intercambio de solvente, por lo que considerando los costos de operación de ambas estrategias se decidió seguir trabajando con la activación por intercambio de solvente.

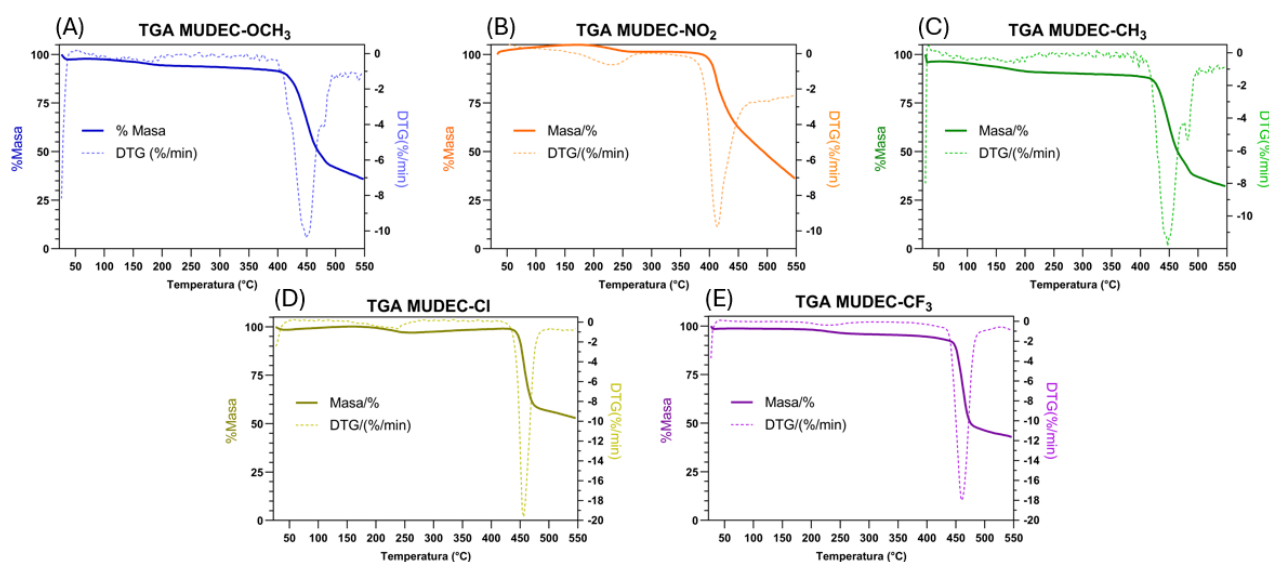


Figura 5.22. Análisis termogravimétrico de los cinco MUDEC activados: (A) MUDEC-OCH₃; (B) MUDEC-NO₂; (C) MUDEC-CH₃; (D) MUDEC-Cl; (E) MUDEC-CF₃. (Elaboración propia).

Respecto a las diferencias entre los materiales prístinos (no activados ni intervenidos de ninguna forma) y los activados (Figura 5.23), en los primeros se observa una caída en torno a los 90°C, tratándose del metanol propio de la síntesis que queda ocluido en el material. Luego en torno a 170 °C se observa una caída en la masa en torno al 10% asociado a la dimetilacetamida ocluida en el interior de los poros del MOF.

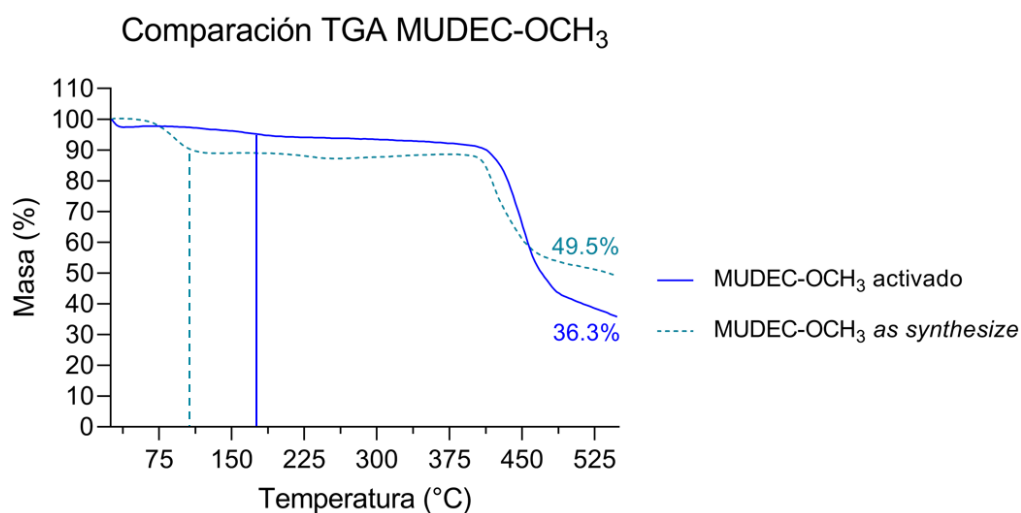


Figura 5.23. Comparación TGA del MUDEC-OCH₃ activado y *asynthesize*. (Elaboración propia).

La estabilidad térmica de esta serie de MUDEC se ubica dentro del rango de los MOFs más utilizados en la remediación ambiental como el UiO-66 (descomposición en torno a los 500 °C, dependiendo de la funcionalización),⁹⁹ HKUST-1 (350°C)¹⁰⁰ y MIL-101 (Cr) (350°C),¹⁰¹ lo que de cara a procesos de activación es muy favorable, pues no se corre el riesgo de afectar a la estructura. Evidentemente en un proceso de adsorción en agua temperaturas elevadas no son un problema por lo que la alta resistencia térmica es más bien una ventaja técnica y no práctica para los propósitos de este trabajo.

5.2.3. Ensayos de adsorción en agua: Estabilidad en agua y punto de carga cero (PCZ).

Previo a la adsorción de contaminantes es importante tener certeza de la estabilidad de los MOF en agua pues en este solvente se van a llevar a cabo los estudios de adsorción. Para ello 40 mg de cada MUDEC fueron suspendidos en agua y puestos en agitación orbital por 24h. Terminado el tiempo los materiales fueron centrifugados, secados en una estufa de vacío a 50°C y se evaluaron mediante PXRD para corroborar la fase cristalina. Los resultados obtenidos (Figura 5.24) muestran que se mantiene la estructura tras 24 horas en contacto con agua, probando ser materiales aptos para su utilización en remoción de contaminantes desde matrices acuosas.

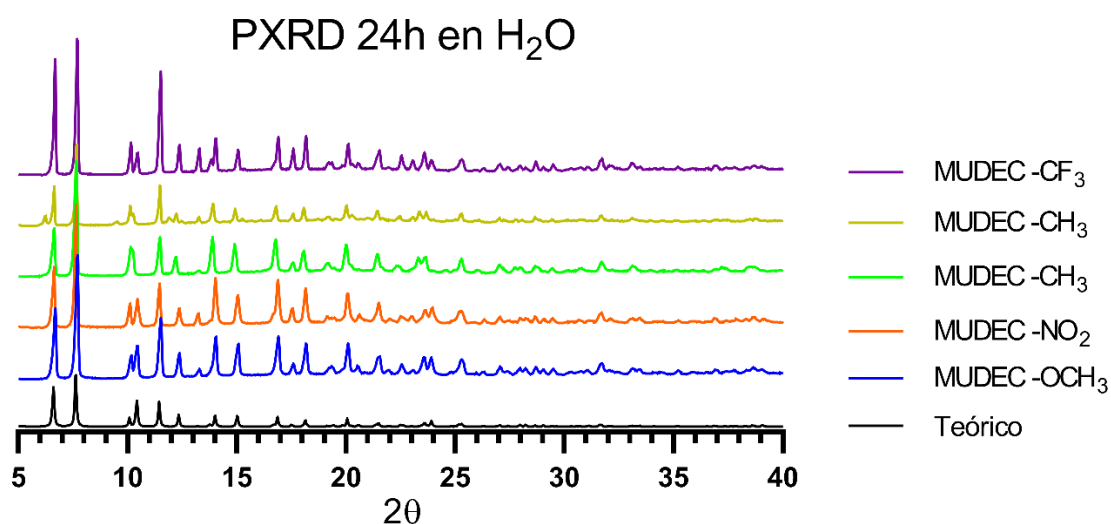


Figura 5.24. Difractograma de polvo de los MOFs tras 24 en agitación en agua. (Elaboración propia).

Adicionalmente, y considerando que el objetivo de esta investigación es observar una relación cualitativa entre las capacidades de adsorción y las propiedades electrónicas del MOF heredada de los ligandos y sus sustituyentes, se llevó a cabo un experimento para conocer el punto de carga cero. Este experimento en términos prácticos relaciona cambios en el pH de una disolución acuosa cuando se pone en contacto

con el MOF por 24h (Figura 5.25).¹⁰² Los resultados, representativos para los cinco MOFs pues de cada experimento individual se obtuvieron resultados similares respecto a las variaciones en el pH considerando el error del pH-metro ($\pm 0,01$), muestran que a pH = 8.8 la superficie interna de los MOFs no tiene carga electrostática (recordar que el MOF es un polímero de coordinación neutro, por lo que no tiene cargas formales).

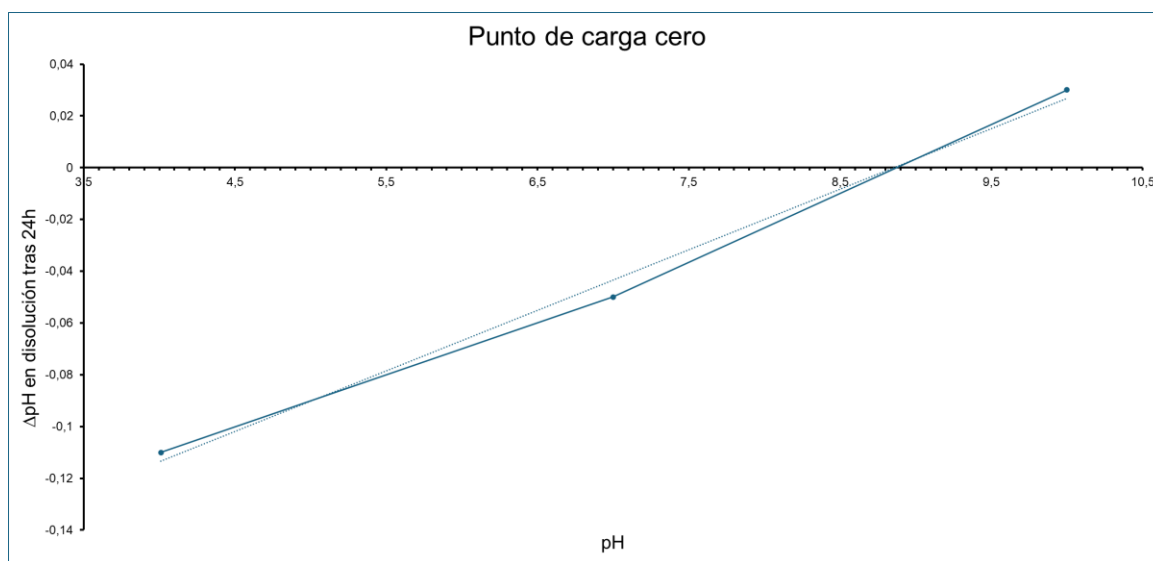


Figura 5.25. Ensayo de punto de carga cero en MUDEC-OCH₃. (Elaboración propia).

Esto es importante, ya que, de existir una superficie con una carga electrostática, otro tipo de interacciones pueden incrementar la atracción y captura de adsorbatos en los MOFs. Esto podría favorecer la adsorción de un contaminante modelo en particular, imposibilitando establecer una relación cualitativa únicamente entre las capacidades de adsorción y las características electrónicas de cada sustituyente en los MUDEC.^{103,104}

5.2.4. Ensayos de adsorción en agua: Cinéticas de adsorción de nitrobenceno.

Como primer acercamiento al estudio de captura de contaminantes nitroaromáticos se seleccionó el nitrobenceno (figura 5.25.) como contaminante modelo por su estructura aromática simple, la presencia de un grupo nitro fuertemente polar y su buena solubilidad en agua para realizar ensayos de adsorción en fase acuosa. Estas características permiten evaluar, de manera controlada, la interacción entre los MUDEC y un adsorbato nitroaromático representativo.

Los ensayos de adsorción se realizan a través de un método utilizando HPLC (anexo 8.1.) para nitrobenceno y se construye una curva de calibración (figura 5.25.). Se determinó que con el método empleado el intervalo lineal se encuentra entre 0.071 ppm y 18.530 ppm.

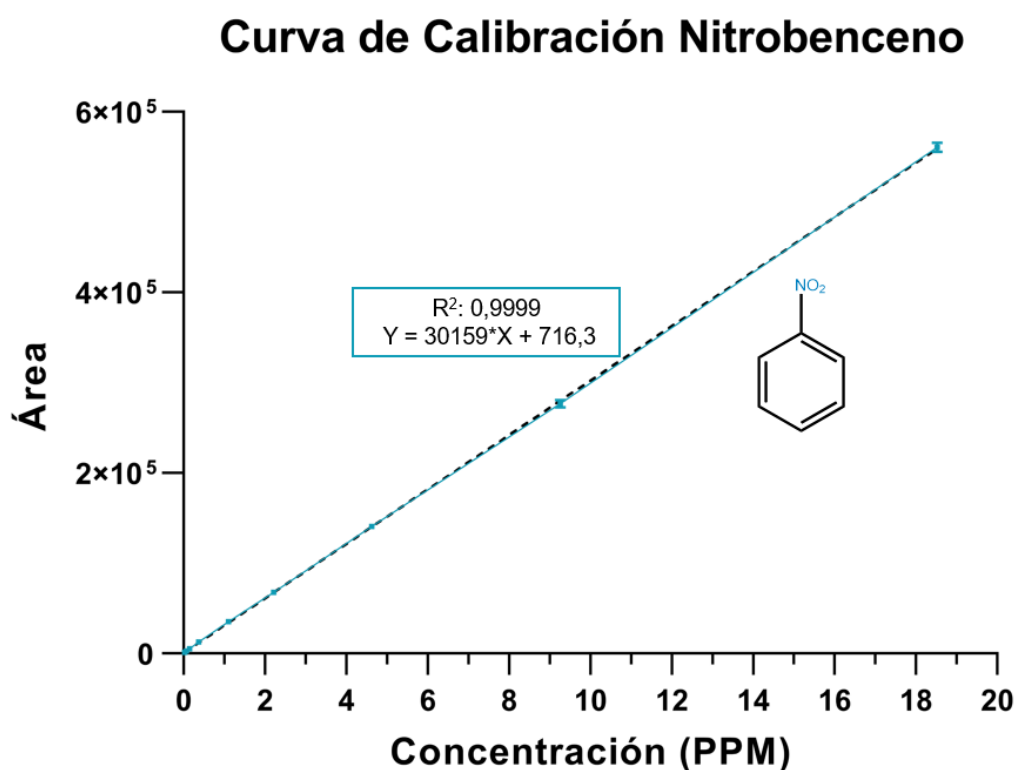


Figura 5.26. Curva de calibración para nitrobenceno hecha en HPLC. (Elaboración propia)

Considerando entonces el límite de detección para nitrobenceno, se determina que las cinéticas se realizarán a partir de una disolución de 25 ppm, considerando que, en los primeros instantes de adsorción, es donde disminuye más la concentración en disolución. Los materiales pulverizados generan una alta estática y son hidrofóbicos. Por lo tanto, solo se completa a 18 mL los viales de borosilicato (20 mL) para garantizar un buen contacto, sin aglomeraciones del material en la disolución acuosa. Se utilizan 10 mg de cada MOF por ensayo de adsorción, y la mezcla se coloca en un agitador orbital a 250 rpm asegurando la dispersión del material en la disolución acuosa.

Las cinéticas de adsorción entregan información relevante para conocer el tiempo necesario para alcanzar la capacidad de carga en los materiales, un parámetro de optimización sumamente importante en el diseño de experimentos y metodologías de remediación ambiental.¹⁰⁵ Los resultados de las cinéticas de adsorción (Figura 5.27; anexo Figura 8.42-Figura 8.46) fueron graficados como concentración adsorbida (q_t) en función del tiempo, y muestran un comportamiento similar en los cinco MOF, todos alcanzaron su máximo de adsorción a los 60 minutos, con diferencias en las concentraciones adsorbidas en equilibrio entre cada MUDEC, siendo el MUDEC-CI el que muestra la mayor adsorción de nitrobenceno.

Cinéticas de Adsorción de Nitrobenceno

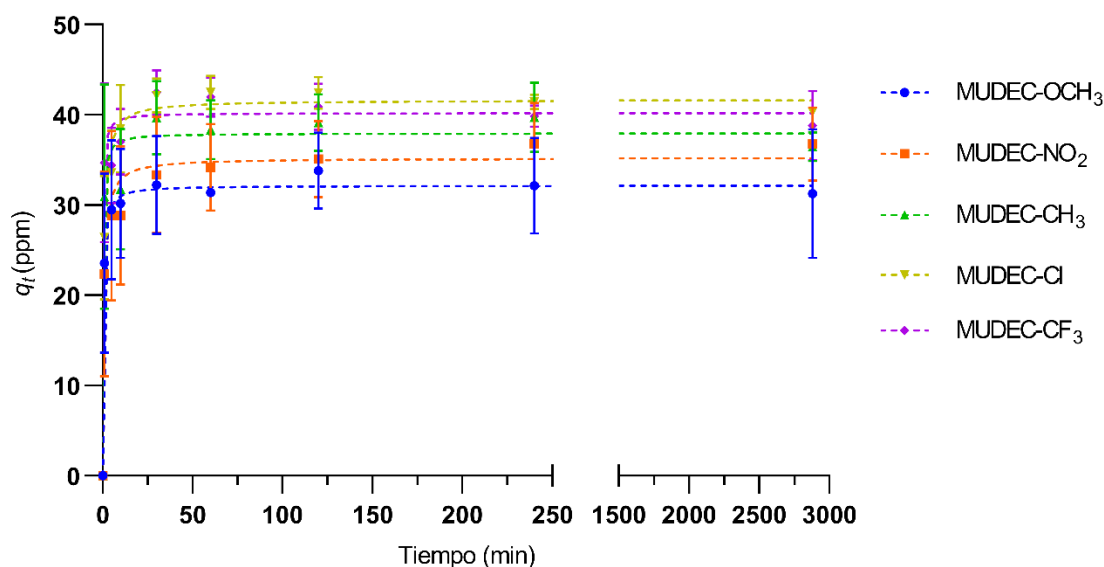


Figura 5.27. Cinética de adsorción de nitrobenceno con los cinco MUDEC. (Elaboración propia).

El comportamiento cinético similar observado para los cinco materiales sugiere que, bajo las condiciones estudiadas, no existe una relación entre el tiempo de adsorción y las propiedades electrónicas de las cavidades en los materiales, dado que es la única diferencia entre ellos, como ya se sabe el cambio en el sustituyente no afecta sus propiedades estructurales (fase cristalina) ni texturales (área superficial). Sin embargo, no se descarta en este punto que los sustituyentes influyan en la capacidad de adsorción o en la afinidad adsorbato-adsorbente.

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 contaminantes emergentes, nitrobenceno en este caso.¹⁰⁶ En estos modelos k_1 y k_2 representan las constantes de rapidez respectivamente, t el tiempo, q_e la cantidad adsorbida en el equilibrio y q_t la cantidad adsorbida a tiempo t .

Pseudo-primero orden (Lagergren):¹⁰⁷

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{ec. 1})$$

Pseudo-segundo orden (Ho y Mckay):¹⁰⁸

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

El modelo de pseudo-primero orden se encuentra asociado a interacciones débiles, como interacciones dipolares o algunos enlaces de hidrógeno, mientras que el modelo de pseudo-segundo orden se encuentra asociado a interacciones fuertes, como interacciones con características iónicas y de enlace hidrógeno altamente polarizados y cortos.¹⁰⁹

La naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente dependerá por supuesto de las características estructurales de los materiales. Por ejemplo, muchos MOF reportados en literatura dejan sitios de coordinación libres en la esfera del metal, favoreciendo así las interacciones iónicas,^{110,111} o cuando los ligandos pueden desprotonarse o formar enlaces de hidrógeno con los adsorbatos, forman interacciones más fuertes y así pueden seguir un modelo de pseudo-segundo orden. Estas características de la estructura de muchos MOFs propician la generación de interacciones fuertes con los adsorbatos, favoreciendo un comportamiento cinético de pseudo-segundo orden, haciendo que este sea el modelo que mejor se ajusta a la mayoría de los casos.¹¹¹

En la Figura 5.27 (ver graficas individuales en anexos Figura 8.47-Figura 8.51) se presentan las gráficas de los ajustes a ambos modelos en cada MUDEC y la tabla 5.5 informa los parámetros cinéticos de cada modelo. Como se observa en los gráficos de los modelos cinéticos, los valores de R2 obtenidos para el modelo de pseudo-primero orden fueron muy bajos en todos los casos, lo que indica que este modelo no

describe adecuadamente la cinética adsorción de nitrobenzono en la serie MUDEC. En contraste, los ajustes al pseudo-segundo orden presentaron valores de R^2 superiores a 0.99 (tabla 5.5.), indicando una mejor descripción empírica de los datos experimentales. El ajuste al modelo de pseudo-segundo orden es consistente con la posible participación de interacciones adsorbato-adsorbente, tales como interacciones aromáticas colaborativas,⁹² e interacciones π - π MOF-adsorbato tal como muestran las tendencias con MOFs de alta área superficial encontradas en literatura.¹¹¹ Cabe señalar que debe considerarse como una descripción empírica del proceso global y no como una prueba directa del mecanismo de adsorción.

Tabla 5.5: Parámetros de los modelos cinéticos de adsorción.

		Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden		
	q_e , exp. (ppm)	k_1 (min)	q_e , calc. (ppm)	R^2	k_2 (min)	q_e calc. (ppm)	R^2
MOF-OCH₃	39.402	$1.269 \cdot 10^{-4}$	8.811	0.0879	$1.609 \cdot 10^{-3}$	25.859	0.9940
MOF-NO₂	38.882	$1.588 \cdot 10^{-4}$	6.469	0.0745	$2.650 \cdot 10^{-3}$	33.266	0.9987
MOF-CH₃	39.963	$6.278 \cdot 10^{-5}$	3.187	0.0051	$4.544 \cdot 10^{-3}$	36.764	0.9999
MOF-Cl	43.293	$2.254 \cdot 10^{-4}$	2.861	0.0353	$3.227 \cdot 10^{-3}$	40.601	0.9993
MOF-CF₃	42.406	$1.608 \cdot 10^{-4}$	2.481	0.0186	$6.648 \cdot 10^{-3}$	39.904	0.9993

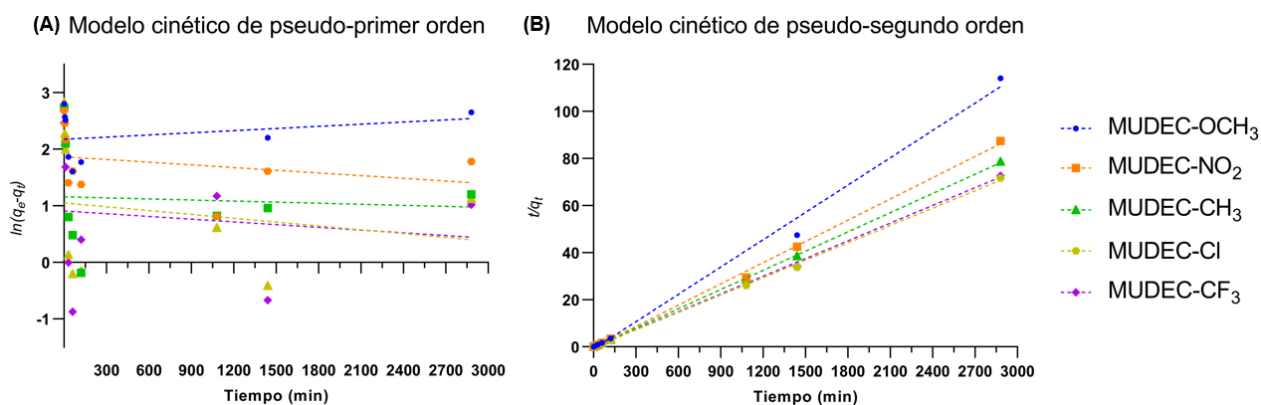


Figura 5.28. (A) Ajuste a modelo de pseudo-primer orden; (B) ajuste a modelo de pseudo-segundo orden. (Elaboración propia).

En cuanto a las constantes de rapidez (k_2), se observa que todos los MUDEC presentan constantes del orden de 10^{-3} . Esto describe procesos de adsorción con rapidez moderada-lenta, y normalmente relacionado a procesos de adsorción que no están dominados únicamente por la interacción adsorbato–adsorbente, sino que existen limitaciones de tipo difusional en el transporte o acceso a los sitios activos.¹¹¹ Esta similitud es consistente con su carácter isoestructural y con la presencia de poros y canales de dimensiones comparables. No obstante, debido a que k_2 tienen unidades y significados distintos, no deben compararse directamente entre sí, sino únicamente dentro de cada modelo.

5.2.5. Interpretación de cinéticas: Ecuación de Hammett

La ecuación de Hammett (ec. 3) constituye una relación lineal de energía libre que permite correlacionar cambios en la constante de velocidad de una serie de compuestos aromáticos sustituidos, siendo la naturaleza electrónica del sustituyente, representada por la constante σ . En su forma cinética, la relación se expresa como:¹¹²

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho\sigma \quad (\text{ec. 3})$$

donde k es la constante de velocidad del sistema sustituido, k_0 la del análogo no sustituido y ρ el parámetro de sensibilidad de la respuesta estudiada frente al efecto electrónico del sustituyente.

En materiales porosos funcionalizados, y particularmente en MOFs, la ecuación de Hammett puede emplearse como una herramienta semicuantitativa para relacionar los efectos electrónicos de sustituyentes en el ligando con cambios en la reactividad o en la interacción adsorbato/adsorbente.¹¹³ En la literatura de MOFs, este enfoque se ha usado con mayor frecuencia para racionalizar cambios en actividad catalítica al modificar el ligando orgánico,¹¹² mientras que su aplicación a cinéticas de adsorción sigue siendo menos desarrollada. Aun así, conceptualmente puede extenderse al estudio de adsorción cuando se dispone de una serie de materiales isoestructurales o de una familia de adsorbatos aromáticos sustituidos, de modo que la variación de $\log(k/k_0)$ frente a σ permita inferir si la etapa determinante del proceso está favorecida por mayor densidad electrónica o por grupos electroattractores.

Además, el ρ de Hammett tiene interpretación tanto por su valor numérico como su signo:¹¹⁴

- $\rho < 0$, Reacción favorecida con sustituyentes donadores de electrones
- $\rho > 0$, Reacción favorecida con sustituyentes atrectores de electrones
- $|\rho|$, indica cuánto pesa el efecto electrónico frente a otros factores.

También el ajuste de la ecuación de la recta de la gráfica se puede interpretar:¹¹⁵

- R^2 : indica si esa interpretación electrónica es consistente dentro de la serie estudiada.

En el contexto de este trabajo, es necesario entender que el ligando no sustituido, vale decir el -H sustituido, no da lugar al mismo material. Este MUDEC-H sustituido

tiene otra fase cristalina, por lo que sus estudios cinéticos para la interpretación con el principio de Hammett no es representativa ni significativa.

Debido a la ausencia del análogo no sustituido, la influencia electrónica de los sustituyentes fue evaluada inicialmente mediante una correlación tipo Hammett no-normalizada, graficando $\log k_X$ en función de σ_X , y en donde el valor del intercepto corresponderá a un valor calculado de $\log k_H$. Esta aproximación evita seleccionar arbitrariamente un sustituyente como referencia.^{116,117}

Para la construcción de la gráfica se utilizaron los valores de las constantes σ calculadas (tabla 5.6.), considerando un patrón de sustitución en *para* del anillo aromático.

Tabla 5.6. Valores de σ de Hammett para anillos aromáticos *para*-sustituidos.¹¹⁸

Sustituyente	σ_{para}
-OCH ₃	-0.27
-NO ₂	0.78
-CH ₃	-0.17
-Cl	0.23
-CF ₃	0.54

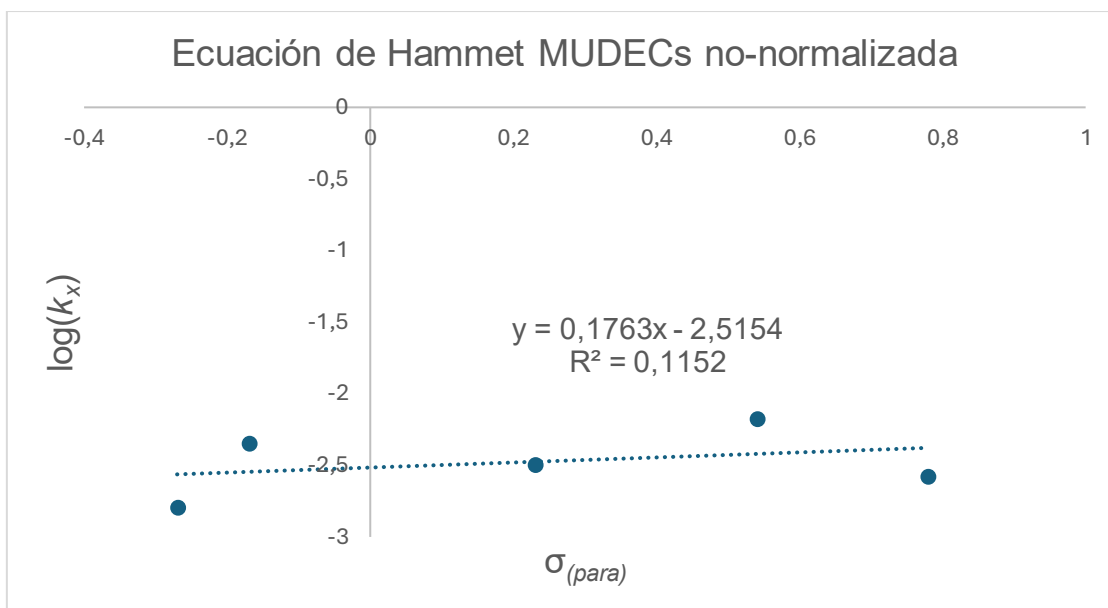


Figura 5.29. Gráfico de la ecuación de Hammett basado en los datos cinéticos de pseudo-segundo orden de los MUDEC. (Elaboración propia).

La gráfica de Hammett construida a partir de los valores de k_2 mostró una pendiente positiva $\rho = 0.1763$, lo que sugiere una leve tendencia a que sustituyentes electroattractores favorezcan el aumento de la constante cinética aparente. Sin embargo, el bajo coeficiente de determinación $R^2 = 0.1152$ indica que la correlación lineal es pobre, por lo que el efecto electrónico del sustituyente no parece ser el factor predominante en la cinética de adsorción y la interpretación de ρ se debe considerar como una medida empírica de sensibilidad electrónica del proceso de adsorción, más que como una constante mecánica estrictamente equivalente a la empleada en reacciones orgánicas homogéneas.¹¹⁷ Por lo mismo el valor del intercepto, vale decir, el valor obtenido para $\log(k_H)$ debe considerarse únicamente como una estimación matemática y no como una predicción cinética confiable para el sistema no sustituido. En consecuencia, es probable que otros parámetros, tales como accesibilidad del poro, difusión y naturaleza específica de las interacciones adsorbato-adsorbente, contribuyan de manera importante al comportamiento observado.^{119,120}

5.2.6. Ensayos de adsorción en agua: Isotermas de adsorción de nitrobenceno

Los experimentos de isotermas de adsorción son de gran importancia en la evaluación del desempeño como adsorbente de un material, pues informan acerca de la afinidad adsorbente-adsorbato, capacidad de adsorción, entre otros.¹²¹ A continuación se presentan los datos obtenidos de las isotermas de adsorción (Figura 5.30; anexo Figura 8.52-Figura 8.56) de nitrobenceno para los cinco MUDEC estudiados, graficándose la cantidad adsorbida de nitrobenceno (q_e), en función de la concentración remanente de nitrobenceno en la disolución (C_e).

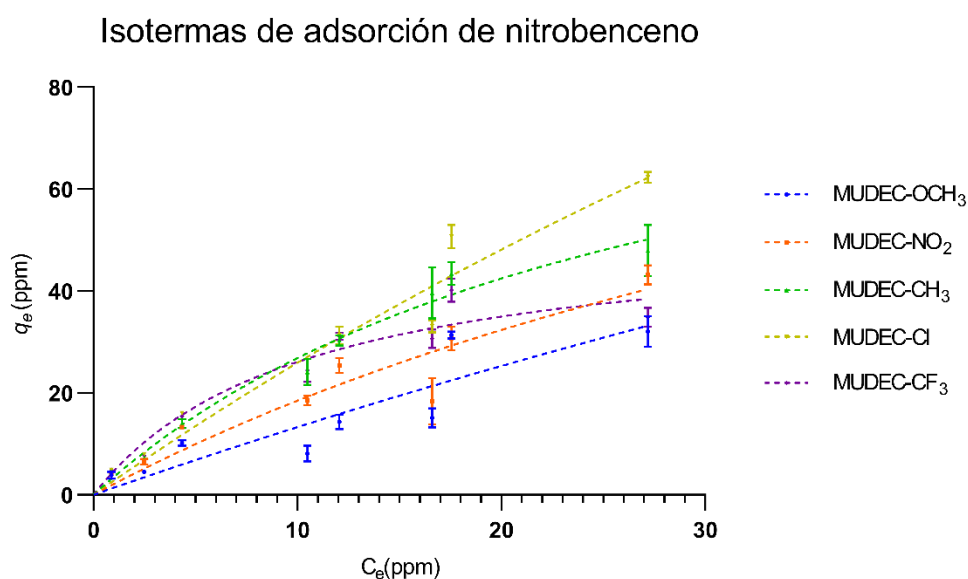


Figura 5.30. Isotherma de adsorción de nitrobenceno con los cinco MUDECs. (Elaboración propia).

Las isotermas de adsorción de nitrobenceno para los cinco MUDEC isoestructurales muestran distintos desempeños dependiendo del sustituyente del ligando. En general, el MOF-Cl muestra la mayor capacidad de adsorción (62.3 ppm) dentro del rango de

concentración estudiado, seguido por el MOF-CH₃, (47.9 ppm), y en donde el MOF-OCH₃ muestra capacidad de adsorción muy baja (32.1 ppm). Los MUDEC -NO₂ y -CF₃ muestran un rendimiento intermedio en términos de sus capacidades de adsorción (43.1 y 40.1 ppm respectivamente). Estas diferencias sugieren que el sustituyente del ligando modula las interacciones adsorbato-adsorbente, posiblemente a través de efectos electrónicos, estéricos y relacionados con el entorno del poro.¹¹⁹

Los resultados no evidencian una correlación directa entre la capacidad de adsorción de nitrobenceno y el carácter dador o sustractor de densidad electrónica de los sustituyentes (Figura 5.7) en el desempeño del material como adsorbente de nitrobenceno.

Es de notar que, dentro de los materiales estudiados, los MUDEC -OCH₃, -NO₂ y -Cl muestran un perfil de adsorción inusual, con incrementos escalonados en las capacidades de adsorción (q_e) a medida que C_e aumenta. Este comportamiento puede indicar una adsorción no lineal, pudiendo indicar una ocupación secuencial de los sitios de adsorción con diferentes energías de ocupación o una deposición de las moléculas de nitrobenceno dependiente de la concentración dentro del sistema poroso.¹²²⁻¹²⁴ Sin embargo, esta interpretación debe considerarse preliminar, ya que la confirmación de estos procesos requeriría estudios complementarios. Aunque la baja dispersión de los datos sugiere que los cambios observados son reproducibles, la interpretación de los perfiles escalonados debe realizarse con cautela debido a la complejidad del proceso de adsorción.

Además, los MOFs -NO₂ y -Cl no alcanzan una meseta o *plateau*, sugiriendo que, en el rango de concentraciones estudiados, lo que sugiere que no se logró saturar completamente el material bajo estas condiciones. Se evaluó la posibilidad de

extender el rango de concentraciones estudiados, pero las concentraciones remanentes medidas se encuentran en el límite superior del rango lineal de la curva de calibración, por lo que extender el rango de concentraciones sin modificar previamente el método analítico o aplicar diluciones validadas comprometería la confiabilidad de la cuantificación.

Los datos de las isothermas fueron ajustados a los modelos de isoterma de Langmuir (ec. 4) y Freundlich (ec. 5), ya que son los modelos más usados para explicar la adsorción de contaminantes emergentes. En estos, 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.

Modelo de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (\text{ec. 4})$$

Modelo de Freundlich:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{ec. 5})$$

Para poder interpretar estos modelos es necesario considerar que el modelo de Langmuir considera dos cosas, en primer lugar, la energía de adsorción es homogénea sobre la superficie, vale decir todos los sitios de adsorción son iguales, y en segundo lugar el adsorbato se deposita en el material formando una monocapa, que no considera las interacciones entre las moléculas adsorbidas (interacciones adsorbato-adsorbato).¹²⁵ Estas consideraciones son significativas en los MOF, más aún es esta serie de materiales cuyos poros son homogéneos en términos de

arquitectura y elementos, además de tener un volumen pequeño pues se encuentran en el límite de materiales micro y mesoporosos.

En cuanto al modelo de Freundlich, este si considera la formación de multicapas, considerando interacciones adsorbato-adsorbato sobre la superficie y por lo mismo, considera a la superficie del material con energías de adsorción heterogéneas.¹²⁶

En la tabla 5.7. se informan los parámetros de los modelos de isoterma de adsorción (representación gráfica en Figura 5.31).

Tabla 5.7. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción.

	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
	q_m exp. (mg/g)	k_L (L/mg)	q_m calc. (mg/g)	R^2	k_f (mg/g)	n	R^2
MOF-OCH₃	32.065	0.041	27.307	0.2587	1.860	1.626	0.8155
MOF-NO₂	43.143	0.148	41.876	0.6771	6.221	1.708	0.8756
MOF-CH₃	47.945	0.217	61.275	0.9018	10.730	1.567	0.7850
MOF-Cl	62.306	0.210	79.114	0.7865	13.053	1.486	0.9543
MOF-CF₃	40.159	0.693	38.037	0.9834	12.629	2.299	0.7943

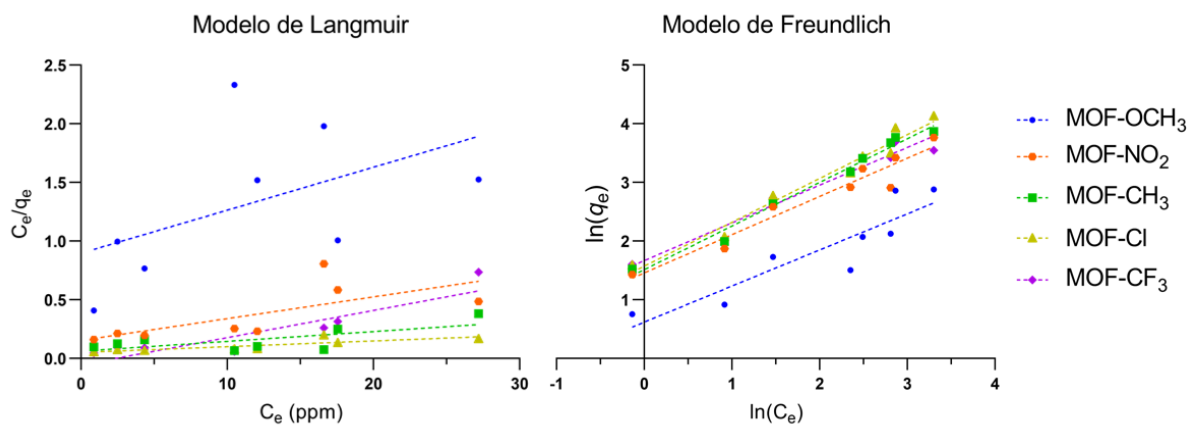


Figura 5.31. (A) Ajuste a modelo de Langmuir; (B) ajuste a modelo Freundlich. (Elaboración propia).

En general se observa que los MOFs -OCH₃, -NO₂ y -Cl se ajustan mejor al modelo de Freundlich en términos estadísticos (considerando únicamente los valores de R²), consistente con sus curvas de adsorción (figura 5.29.) en donde muestran un patrón escalonado, dando cuenta de un proceso de adsorción complejo guiado hacia sitios de adsorción heterogéneos y en multicapa o al menos con una distribución energética más amplia y desigual.¹²⁷

Los MUDEC -CH₃ y -CF₃ se ajustan mejor al modelo de Langmuir, considerando nuevamente el ajuste estadístico, en especial el MUDEC-CF₃ que mostró la mejor concordancia entre los valores experimentales y calculados de q_m . El ajuste a estos modelos sugiere que en estos materiales la adsorción ocurre en una superficie homogénea, con sitios de adsorción equivalentes sin interacciones adsorbato-adsorbato dentro de los MOFs.

El valor de la constante del modelo de Langmuir no representa necesariamente la capacidad de adsorción, sino que se asocia con la energía de enlace adsorbato-adsorbente, dando cuenta de la afinidad que tiene el adsorbato por el material. Por este motivo el MOF-CF₃ se muestra con una constante más alta que el MOF-Cl, aun siendo que el último mostró ser el que tenía mayor desempeño en la adsorción de nitrobenceno (considerando que los valores de q_m calculados y experimentales siguen la misma tendencia) de entre todos los materiales en las condiciones experimentales. Por otro lado, la constante del modelo de Freundlich que, si está directamente relacionada con la capacidad de adsorción, muestran que los MOF -Cl y -CF₃ tienen las mayores capacidades de adsorción, dejándolos como los materiales más competitivos. El valor de n en el modelo de Freundlich indica si la adsorción es favorable en términos energéticos, y cuando $n > 1$ se considera como un proceso

favorable. En función de lo obtenido se sugiere que la adsorción de nitrobenzeno es favorable en todos los materiales. Además, el hecho que el MOF-CI tenga el menor valor de n no es contradictorio ya que como se vio en su gráfica de adsorción (figura 5.29.), este mostraba una curva escalonada, consistente con una superficie más heterogénea y un comportamiento menos ideal.¹²⁸

Es importante tener en cuenta que la asignación del equilibrio de adsorción a los modelos de Langmuir o Freundlich no debe basarse exclusivamente en el coeficiente de correlación (R^2). Además del ajuste estadístico, deben considerarse la forma experimental de la isoterma y el significado físico de los parámetros obtenidos. En el caso de las curvas de isoterma de todos los MUDEC, se observa como ninguno de esta muestra una meseta, y por lo tanto una saturación clara de los sitios de adsorción. Además, los valores calculados para las concentraciones de equilibrio del modelo de Langmuir difieren mucho de los experimentales (exceptuando MUDEC-CF₃), y todos los parámetros del modelo de Freundlich como K_f y n si tienen sentido físico para todos los MUDEC. Esta serie de MOFs no tienen diferencias estructurales más allá del sustituyente y deberían responder, en principio, a un mismo modelo. En función de esto se puede desprender de manera general que el modelo de Freundlich describe mejor a los MUDEC, sugiriendo a estos como sistemas con sitios de adsorción heterogéneos y curvas sin meseta clara.

En términos generales, el MOF-CI se mostró como el mejor adsorbente, mostrando un comportamiento no ideal, y dando cuenta de una adsorción compleja, asociado a la formación de multicapas estabilizadas por las interacciones adsorbato-adsorbato dentro del MOF. Al igual que en las cinéticas, no se observa una tendencia o relación entre las capacidades de adsorción y las propiedades dadoras o sustractoras de densidad electrónica de los sustituyentes del ligando.

En términos de capacidad máxima de adsorción de nitrobenzeno, esta familia de MOFs presenta un desempeño bajo frente a los MOFs más eficientes reportados en la literatura en el contexto de la captura de nitrobenzeno. El mejor material de la serie, MOF-CI, alcanza 62.3 mg/g, valor superior al de los demás análogos funcionalizados, pero claramente inferior al de MOFs de referencia como MIL-53(Al), o MIL-68(Al), cuyos valores reportados se ubican entre 610¹²⁹ y 1130¹³⁰ mg/g.

6. CONCLUSIONES

De manera de comprender los avances alcanzados en este trabajo de Magíster, es necesario organizar las conclusiones en torno a los tres aspectos metodológicos centrales: la síntesis y caracterización de los conectores orgánicos; la síntesis y caracterización estructural de los *Metal-Organic Frameworks*; y la evaluación de estos materiales como potenciales sistemas adsorbentes para contaminantes emergentes, utilizando como modelo la molécula de nitrobenzeno.

En relación con los conectores orgánicos, es posible concluir que se estableció de manera exitosa una ruta sintética convergente para obtener una serie de ligandos del tipo piridincarbohidracidas derivadas de acilpirazolonas, con un rendimiento global del 16%. La convergencia de esta ruta constituye una ventaja estratégica, ya que permite acceder a una familia diversa de conectores funcionalizados mediante la variación del grupo acilante en una etapa tardía de la síntesis. Para el caso particular de esta investigación se obtuvieron cinco derivados (4a-OCH₃, 4b-NO₂, 4c-CH₃, 4d-Cl y 4e-CF₃), aunque la ruta es proyectable hacia otros grupos funcionales en función de las aplicaciones de interés. La etapa limitante del proceso es la N-alquilación de la pirazolona, que condiciona el rendimiento global de manera determinante; por lo tanto, mejoras focalizadas en este paso deberían tener un impacto significativo en el resultado final. En todos los casos, las herramientas de caracterización estructural empleadas permitieron determinar sin ambigüedad la estructura molecular de los ligandos y sus precursores, confirmando la obtención de las moléculas planteadas en la propuesta original.

En cuanto a los *Metal-Organic Frameworks*, la obtención de cinco MUDEC a partir de los conectores sintetizados permitió dar respuesta a la primera hipótesis de este trabajo. Se concluye que las modificaciones funcionales en la posición 4- del anillo

fenílico no juegan un papel determinante en la construcción de la estructura supramolecular, lo que se manifiesta en la isoestructuralidad observada en toda la serie. Este resultado no solo valida la hipótesis planteada, sino que amplía el alcance del sistema, al sugerir que la arquitectura porosa puede mantenerse invariante frente a una amplia diversidad de sustituyentes. Desde el punto de vista operacional, la síntesis solvotermal demostró ser robusta y reproducible, con rendimientos consistentes del orden del 60% en tan solo 24 horas, y con la posibilidad de obtener cerca de un gramo de material en un único lote de reacción. Cabe destacar que la presencia de un modulador básico durante la reacción resultó indispensable para obtener rendimientos aceptables.

En cuanto a la estabilidad, todos los materiales mostraron ser estables por sobre los 350°C y en agua a temperatura ambiente, lo que los hace apropiados para aplicaciones en matrices acuosas y refuerza la idea de la fortaleza del enlace coordinativo entre metales del segundo periodo de transición y conectores nitrogenados, los que se perfilan como una alternativa superior frente a los sistemas basados en metales de baja valencia y conectores del tipo carboxilato.

Finalmente, en relación con la segunda hipótesis planteada, se desarrolló un método analítico basado en HPLC para detectar contaminantes nitroaromáticos en disoluciones acuosas a bajas concentraciones. Las cinéticas e isothermas de adsorción de nitrobenceno, utilizado como molécula modelo, mostraron una baja desviación estándar, pero un comportamiento atípico respecto a los modelos ideales, particularmente en el caso de las isothermas.

No fue posible establecer una correlación directa entre la capacidad de adsorción y las características electrónicas de la superficie de cada MOF, lo que sugiere que el

proceso de adsorción es multifactorial y que el efecto dador o sustractor de electrones del sustituyente no es el factor dominante en la interacción con el analito.

Como proyección, la incorporación de una serie más amplia de compuestos nitroaromáticos en la evaluación debería aumentar las oportunidades de correlación y permitir caracterizar con mayor resolución los factores que gobiernan el proceso de adsorción.

7. Referencias

1. Li X, Shen X, Jiang W, Xi Y, Li S. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2024;278:116420. doi:10.1016/j.ecoenv.2024.116420
2. Richardson SD. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal Chem.* 2009;81:4645–77. doi:10.1021/ac9008012
3. Talreja N, Hegde C, Kumar EM, Chavali M. Emerging Environmental Contaminants. In: *Green Technologies for Industrial Contaminants.* Wiley; 2025. p. 119–49. doi:10.1002/9781394159390.ch5
4. Khan S, Naushad Mu, Govarathanan M, Iqbal J, Alfadul SM. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environ Res.* 2022;207:112609. doi:10.1016/j.envres.2021.112609
5. Encarnação T, Pais AA, Campos MG, Burrows HD. Endocrine disrupting chemicals: Impact on human health, wildlife and the environment. *Sci Prog.* 2019;102:3–42. doi:10.1177/0036850419826802
6. Borah P, Kumar M, Devi P. Types of inorganic pollutants: metals/metalloids, acids, and organic forms. In: *Inorganic Pollutants in Water.* Elsevier; 2020. p. 17–31. doi:10.1016/B978-0-12-818965-8.00002-0
7. Ali N, Katsouli J, Auyang E, Bernardino de la Serna J. Microplastic and nanoplastic pollution and associated potential disease risks. *Lancet Planet Health.* 2025;9:101390. doi:10.1016/j.lanplh.2025.101390
8. Geissen V, Ramos FQ, de J. Bastidas-Bastidas P, Díaz-González G, Bello-Mendoza R, Huerta-Lwanga E, et al. Soil and Water Pollution in a Banana Production Region in Tropical Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2010;85:407–13. doi:10.1007/s00128-010-0077-y
9. Farré M, Pérez S, Gajda-Schranz K, Osorio V, Kantiani L, Ginebreda A, et al. First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. *J Hydrol (Amst).* 2010;383:44–51. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.08.016
10. ter Laak TL, Agbo SO, Barendregt A, Hermens JLM. Freely Dissolved Concentrations of PAHs in Soil Pore Water: Measurements via Solid-Phase Extraction and Consequences for Soil Tests. *Environ Sci Technol.* 2006;40:1307–13. doi:10.1021/es0514803
11. Kovacic P, Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology.* 2014;34:810–24. doi:10.1002/jat.2980
12. Domingo Zarzo. Los contaminantes de preocupación emergente: la amenaza difusa. 2022. Sacyr.
13. Serna-Carrizales JC, Zárate-Guzmán AI, Flores-Ramírez R, Díaz de León-Martínez L, Aguilar-Aguilar A, Warren- Vega WM, et al. Application of artificial intelligence for the optimization of advanced oxidation processes to improve the water quality polluted with pharmaceutical compounds. *Chemosphere.* 2024;351:141216. doi:10.1016/j.chemosphere.2024.141216
14. Wang Y, Qiu L, Bao S, Tian F, Sheng J, Yang W, et al. Visible-light enhanced peroxy monosulfate activation on Co₃O₄/MnO₂ for the degradation of tetracycline: Cooperation of radical and non-radical mechanisms. *Sep Purif Technol.* 2023;316:123779. doi:10.1016/j.seppur.2023.123779
15. Wang Y, Bao S, Liu X, Qiu L, Sheng J, Yang W, et al. Regulating the peroxy monosulfate activation on N doped δ-MnO₂ nanosheets for tetracycline degradation: N species as the degradation pathways switcher to convert radical to

- nonradical. *Chemical Engineering Journal*. 2023;477:147050. doi:10.1016/j.cej.2023.147050
16. Constantino DSM, Dias MM, Silva AMT, Faria JL, Silva CG. Intensification strategies for improving the performance of photocatalytic processes: A review. *J Clean Prod*. 2022;340:130800. doi:10.1016/j.jclepro.2022.130800
 17. Quezada-Novoa V, Titi HM, Sarjeant AA, Howarth AJ. Building a **shp**: A Rare-Earth Metal–Organic Framework and Its Application in a Catalytic Photooxidation Reaction. *Chemistry of Materials*. 2021;33:4163–9. doi:10.1021/acs.chemmater.1c00917
 18. Singh V, Sable H, Vaishali. Bioremediation of emerging pollutants: a sustainable remediation approach. In: *Emerging Contaminants*. Elsevier; 2024. p. 335–61. doi:10.1016/B978-0-443-18985-2.00013-4
 19. Vaksmaa A, Guerrero-Cruz S, Ghosh P, Zeghal E, Hernando-Morales V, Niemann H. Role of fungi in bioremediation of emerging pollutants. *Front Mar Sci*. 2023;10. doi:10.3389/fmars.2023.1070905
 20. Amaro Bittencourt G, Vandenberghe LP de S, Martínez-Burgos WJ, Valladares-Diestra KK, Murawski de Mello AF, Maske BL, et al. Emerging contaminants bioremediation by enzyme and nanozyme-based processes – A review. *iScience*. 2023;26:106785. doi:10.1016/j.isci.2023.106785
 21. Jeyaseelan A. Recent Research Trends in the Bioremediation of Emerging Contaminants. In: 2025. p. 285–99. doi:10.1007/978-3-031-78483-5_15
 22. Dayal L, Yadav K, Dey U, Das K, Kumari P, Raj D, et al. Recent advancement in microplastic removal process from wastewater - A critical review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2024;16:100460. doi:10.1016/j.hazadv.2024.100460
 23. Khoo YS, Goh PS, Lau WJ, Ismail AF, Abdullah MS, Mohd Ghazali NH, et al. Removal of emerging organic micropollutants via modified-reverse osmosis/nanofiltration membranes: A review. *Chemosphere*. 2022;305:135151. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135151
 24. Heo J, Kim S, Her N, Park CM, Yu M, Yoon Y. Removal of contaminants of emerging concern by FO, RO, and UF membranes in water and wastewater. In: *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater*. Elsevier; 2020. p. 139–76. doi:10.1016/B978-0-12-813561-7.00005-5
 25. Rathi BS, Kumar PS. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*. 2021;280:116995. doi:10.1016/j.envpol.2021.116995
 26. Sophia A. C, Lima EC. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2018;150:1–17. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.12.026
 27. Jjagwe J, Olupot PW, Menya E, Kalibbala HM. Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2021;6:292–322. doi:10.1016/j.jobab.2021.03.003
 28. Claudio-Rizo JA, Cano Salazar LF, Flores-Guia TE, Cabrera-Munguia DA. Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. 2020;14:1e–29e. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69634
 29. Ek M, Baresel C, Magnér J, Bergström R, Harding M. Activated carbon for the removal of pharmaceutical residues from treated wastewater. *Water Science and Technology*. 2014;69:2372–80. doi:10.2166/wst.2014.172
 30. Jiang M qin, Jin X ying, Lu XQ, Chen Z liang. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*. 2010;252:33–9. doi:10.1016/j.desal.2009.11.005
 31. Al-Essa EM, Al-Essa K, Halalshah N, Lagum AA, Al-Ma'abreh AM, Saraireh H, et al. Removal of Total Phenolic Compounds and Heavy Metal Ions from Olive Mill Wastewater Using Sodium-Activated Jordanian Kaolinite. *Sustainability*. 2025;17:4627. doi:10.3390/su17104627

32. Wang Y, Li Y. Wetting-induced collapse of loess: Tracing microstructural evolution. *Eng Geol.* 2024;340:107673. doi:10.1016/j.enggeo.2024.107673
33. Batten SR, Hoskins BF, Robson R, Moubaraki B, Murray KS. An alternative to interpenetration whereby nets with large windows may achieve satisfactory space filling. *Chemical Communications.* 2000;1095–6. doi:10.1039/b002193h
34. Batten SR., Neville SM., Turner DR. Coordination polymers : design, analysis and application. Royal Society of Chemistry; 2009. 6–10 p.
35. Lehn J. *Supramolecular Chemistry.* Wiley; 1995. doi:10.1002/3527607439
36. Cook TR, Zheng YR, Stang PJ. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chem Rev.* 2013;113:734–77. doi:10.1021/cr3002824
37. Zeggai F zohra, Ait-Touchente Z, Bachari K, Elaissari A. Investigation of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Properties, and Applications - An In-Depth Review. *Chemical Physics Impact.* 2025;10:100864. doi:10.1016/j.chphi.2025.100864
38. Zhao B, Li C, Hu T, Gao Y, Fan L, Zhang X. Robust {Pb₁₀}–Cluster-Based Metal–Organic Framework for Capturing and Converting CO₂ into Cyclic Carbonates under Mild Conditions. *Inorg Chem.* 2024;63:14183–92. doi:10.1021/acs.inorgchem.4c02093
39. Dar RA, Hashmi AA. Synthesis, structural analysis, and properties of silver-based 1D and 3D coordination polymers. *CrystEngComm.* 2025;27:4090–101. doi:10.1039/D4CE01242A
40. Boyle TJ, Sivonxay E. Synthesis and characterization of 2-hydroxy-pyridine modified Group 4 alkoxides. *J Coord Chem.* 2016;69:1419–38. doi:10.1080/00958972.2016.1183253
41. Saha A, Pattison AJ, Bustillo KC, Mittan-Moreau DW, Brewster AS, Zhang J, et al. Reuniting crystallography with real space: Ab initio structure elucidation with 4D-STEM. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2025;122. doi:10.1073/pnas.2508185122
42. Saha BK, Rather SA, Saha A. Dimensionality of a Coordination Polymer as a Tool To Control Thermal Expansion in a Polymorphic Coordination Compound. *Eur J Inorg Chem.* 2017;2017:3390–4. doi:10.1002/ejic.201700457
43. J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture).* *Angewandte Chemie International Edition in English.* 1988;27:89–112.
44. Luo J, Xu H, Liu Y, Zhao Y, Daemen LL, Brown C, et al. Hydrogen Adsorption in a Highly Stable Porous Rare-Earth Metal-Organic Framework: Sorption Properties and Neutron Diffraction Studies. *J Am Chem Soc.* 2008;130:9626–7. doi:10.1021/ja801411f
45. Farha OK, Eryazici I, Jeong NC, Hauser BG, Wilmer CE, Sarjeant AA, et al. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J Am Chem Soc.* 2012;134:15016–21. doi:10.1021/ja3055639
46. Farha OK, Eryazici I, Jeong NC, Hauser BG, Wilmer CE, Sarjeant AA, et al. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J Am Chem Soc.* 2012;134:15016–21. doi:10.1021/ja3055639
47. CAO Q, XIE K, LV Y, BAO W. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresour Technol.* 2006;97:110–5. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.026
48. Szala B, Bajda T, Jeleń A. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using zeolites modified with HDTMA and ODTMA surfactants. *Clay Miner.* 2015;50:103–15. doi:10.1180/claymin.2015.050.1.10
49. Chen Y, Lu W, Schröder M, Yang S. Analysis and Refinement of Host–Guest Interactions in Metal–Organic Frameworks. *Acc Chem Res.* 2023;56:2569–81. doi:10.1021/acs.accounts.3c00243

50. Ahmed A, McHugh D, Papatriantafyllopoulou C. Synthesis and Biomedical Applications of Highly Porous Metal–Organic Frameworks. *Molecules*. 2022;27:6585. doi:10.3390/molecules27196585
51. Sadati Z, Alinezhad H, Tajbakhsh M. Preparation and characterization of Pd immobilized on the MIL-125-NH₂ as an efficient recyclable metal-organic framework in the Suzuki–Miyaura reaction. *J Organomet Chem*. 2025;1025:123466. doi:10.1016/j.jorganchem.2024.123466
52. Liang Q, Zhou D, Zhang K, Camarada MB, Xiong J, Liao X. A novel portable electrochemical sensor based on post-synthetic modified Cu-MOF for highly sensitive electrochemical detection of pefloxacin in food samples. *Microchemical Journal*. 2025;209:112895. doi:10.1016/j.microc.2025.112895
53. Martos M, Pastor IM. Node Modification of Metal-Organic Frameworks for Catalytic Applications. *ChemistryOpen*. 2025;14. doi:10.1002/open.202400428
54. Deria P, Mondloch JE, Karagiari O, Bury W, Hupp JT, Farha OK. Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. *Chem Soc Rev*. 2014;43:5896–912. doi:10.1039/C4CS00067F
55. Tanabe KK, Cohen SM. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. *Chem Soc Rev*. 2011;40:498–519. doi:10.1039/C0CS00031K
56. Patil D V., Rallapalli PBS, Dangi GP, Tayade RJ, Somani RS, Bajaj HC. MIL-53(AI): An Efficient Adsorbent for the Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solutions. *Ind Eng Chem Res*. 2011;50:10516–24. doi:10.1021/ie200429f
57. Wei W, Sun R, Cui J, Wei Z. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite. *Desalination*. 2010;263:89–96. doi:10.1016/j.desal.2010.06.043
58. Reungoat J, Pic JS, Manéro MH, Debellefontaine H. Adsorption of Nitrobenzene from Water onto High Silica Zeolites and Regeneration by Ozone. *Sep Sci Technol*. 2007;42:1447–63. doi:10.1080/01496390701289948
59. Dhaka S, Kumar R, Deep A, Kurade MB, Ji SW, Jeon BH. Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. *Coord Chem Rev*. 2019;380:330–52. doi:10.1016/j.ccr.2018.10.003
60. Knorr L. Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1883;16:2597–9. doi:10.1002/cber.188301602194
61. Marchetti F, Pettinari R, Pettinari C. Recent advances in acylpyrazolone metal complexes and their potential applications. *Coord Chem Rev*. 2015;303:1–31. doi:10.1016/j.ccr.2015.05.003
62. Brogden RN. Pyrazolone Derivatives. *Drugs*. 1986;32:60–70. doi:10.2165/00003495-198600324-00006
63. Maurya MR, Sarkar B, Avecilla F, Correia I. Vanadium(IV) and V(V) complexes of pyrazolone based ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic applications. *Dalton Transactions*. 2016;45:17343–64. doi:10.1039/C6DT03425J
64. Xu GC, Zhang L, Zhang YH, Guo JX, Shi MQ, Jia DZ. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of four Zn(II) coordination polymers with pyrazolone derivatives and 4,4'-bipyridine. *CrystEngComm*. 2013;15:2873. doi:10.1039/c3ce27049a
65. Marchetti F, Pettinari C, Di Nicola C, Tombesi A, Pettinari R. Coordination chemistry of pyrazolone-based ligands and applications of their metal complexes. *Coord Chem Rev*. 2019;401:213069. doi:10.1016/j.ccr.2019.213069
66. Krause L, Herbst-Irmer R, Sheldrick GM, Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J Appl Crystallogr*. 2015;48:3–10. doi:10.1107/S1600576714022985
67. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr C Struct Chem*. 2015;71:3–8. doi:10.1107/S2053229614024218

68. Dolomanov O V., Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program. *J Appl Crystallogr.* 2009;42:339–41. doi:10.1107/S0021889808042726
69. Macrae CF, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Shields GP, Taylor R, et al. *Mercury* : visualization and analysis of crystal structures. *J Appl Crystallogr.* 2006;39:453–7. doi:10.1107/S002188980600731X
70. Pennington WT. **DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System** . *J Appl Crystallogr.* 1999;32:1028–9. doi:10.1107/S0021889899011486
71. Gerardo Ripoll. ESTUDIO DE MOF's BASADOS EN LIGANDOS DEL TIPO PIRIDINCARBOHIDRACIDAS DERIVADAS DE ACILPIRAZOLONAS COMO POTENCIALES ADSORBENTES DE COLORANTES . [Concepción]: Universidad de Concepción; 2021.
72. Alkhamis KM, Aljohani MM, Ibarhiam SF, Hameed YAS, Abumelha HM, Habeebullah TM, et al. Application of Metal–Organic Frameworks for Efficient Removal of Doxorubicin Hydrochloride: Removal Process Optimization and Biological Activity. *ACS Omega.* 2023;8:30374–88. doi:10.1021/acsomega.3c03523
73. ALDERETE JB, BELMAR J, PARRA M, ZUÑIGA C. NMR AND DFT STUDY ON THE PROTOTROPIC TAUTOMERISM OF 3-METHYL-5-PYRAZOLONE. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química.* 2000;45. doi:10.4067/S0366-16442000000100012
74. Górski B, Barthelemy AL, Douglas JJ, Juliá F, Leonori D. Copper-catalysed amination of alkyl iodides enabled by halogen-atom transfer. *Nat Catal.* 2021;4:623–30. doi:10.1038/s41929-021-00652-8
75. Marchetti F, Pettinari C, Pettinari R. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications. *Coord Chem Rev.* 2005;249:2909–45. doi:10.1016/j.ccr.2005.03.013
76. Jensen BS, Meier H, Lundquist K, Refn S. The Synthesis of 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolones-5. *Acta Chem Scand.* 1959;13:1668–70. doi:10.3891/acta.chem.scand.13-1668
77. Graham Bruce, Porter HD, Weissberger A. Investigation of Pyrazole Compounds. VIII. ¹ Synthesis and Acylation of Pyrazolones Derived from Hydrazine and Methylhydrazine. *J Am Chem Soc.* 1949;71:983–8. doi:10.1021/ja01171a061
78. Kintzinger JP, Lehn JM. Nuclear relaxation and molecular properties Part I. ¹⁴ N nuclear quadrupolar relaxation and ¹ H line shapes in nitrogen-containing heterocycles. *Mol Phys.* 1968;14:133–45. doi:10.1080/00268976800100141
79. Zeggai F zohra, Ait-Touchente Z, Bachari K, Elaissari A. Investigation of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Properties, and Applications - An In-Depth Review. *Chemical Physics Impact.* 2025;10:100864. doi:10.1016/j.chphi.2025.100864
80. Xu GC, Zhang L, Zhang YH, Guo JX, Shi MQ, Jia DZ. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of four Zn(ii) coordination polymers with pyrazolone derivatives and 4,4'-bipyridine. *CrystEngComm.* 2013;15:2873. doi:10.1039/c3ce27049a
81. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr.* 2009;65:148–55. doi:10.1107/S0907444490804362X
82. ALVAREZ S, ALEMANY P, CASANOVA D, CIRERA J, LLUNELL M, AVNIR D. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry. *Coord Chem Rev.* 2005;249:1693–708. doi:10.1016/j.ccr.2005.03.031
83. Patel K, Kumar A, Durani S. Analysis of the structural consensus of the zinc coordination centers of metalloprotein structures. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics.* 2007;1774:1247–53. doi:10.1016/j.bbapap.2007.07.010
84. Colomer MT. Special Issue “Design, Synthesis and Applications of Macroporous, Mesoporous, and Microporous Materials.” *Int J Mol Sci.* 2024;25:7127. doi:10.3390/ijms25137127

85. Walton KS, Snurr RQ. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks. *J Am Chem Soc.* 2007;129:8552–6. doi:10.1021/ja071174k
86. Gómez-Gualdrón DA, Moghadam PZ, Hupp JT, Farha OK, Snurr RQ. Application of Consistency Criteria To Calculate BET Areas of Micro- And Mesoporous Metal–Organic Frameworks. *J Am Chem Soc.* 2016;138:215–24. doi:10.1021/jacs.5b10266
87. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015;87:1051–69. doi:10.1515/pac-2014-1117
88. Stoekli F, Centeno TA. On the determination of surface areas in activated carbons. *Carbon N Y.* 2005;43:1184–90. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.010
89. Ghosal R, Smith DM. Micropore characterization using the Dubinin-Astakhov equation to analyze high pressure CO₂ (273 K) adsorption data. *Journal of Porous Materials.* 1996;3:247–55. doi:10.1007/BF01137914
90. Howarth AJ, Peters AW, Vermeulen NA, Wang TC, Hupp JT, Farha OK. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chemistry of Materials.* 2017;29:26–39. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02626
91. Sumida K, Rogow DL, Mason JA, McDonald TM, Bloch ED, Herm ZR, et al. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem Rev.* 2012;112:724–81. doi:10.1021/cr2003272
92. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2015;87:1051–69. doi:10.1515/pac-2014-1117
93. Chaukura N, Mamba BB, Mishra SB. Porous materials for the sorption of emerging organic pollutants from aqueous systems: The case for conjugated microporous polymers. *Journal of Water Process Engineering.* 2017;16:223–32. doi:10.1016/j.jwpe.2017.02.001
94. González J, Ruiz M del C, Bohé A, Pasquevich D. Oxidation of carbons in the presence of chlorine. *Carbon N Y.* 1999;37:1979–88. doi:10.1016/S0008-6223(99)00063-9
95. Kim MB, Kim KM, Kim TH, Yoon TU, Kim EJ, Kim JH, et al. Highly selective adsorption of SF₆ over N₂ in a bromine-functionalized zirconium-based metal-organic framework. *Chemical Engineering Journal.* 2018;339:223–9. doi:10.1016/j.cej.2018.01.129
96. Li YS, Yi JW, Wei JH, Wu YP, Li B, Liu S, et al. Three 2D polyhalogenated Co(II)-based MOFs: Syntheses, crystal structure and electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *J Solid State Chem.* 2020;281:121052. doi:10.1016/j.jssc.2019.121052
97. Matsuyama K. Supercritical fluid processing for metal–organic frameworks, porous coordination polymers, and covalent organic frameworks. *J Supercrit Fluids.* 2018;134:197–203. doi:10.1016/j.supflu.2017.12.004
98. Nelson AP, Farha OK, Mulfort KL, Hupp JT. Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal–Organic Framework Materials. *J Am Chem Soc.* 2009;131:458–60. doi:10.1021/ja808853q
99. Ahmadijokani F, Molavi H, Rezakazemi M, Tajahmadi S, Bahi A, Ko F, et al. UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review. *Prog Mater Sci.* 2022;125:100904. doi:10.1016/j.pmatsci.2021.100904
100. Azhar MR, Abid HR, Sun H, Periasamy V, Tadó MO, Wang S. One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *J Colloid Interface Sci.* 2017;490:685–94. doi:10.1016/j.jcis.2016.11.100
101. Kolay S, Kancharlapalli S, Samanta S, Muhiuddin M, Jha P, Pagare A, et al. Exploring MIL-101 (Cr) and Its Polymeric Composites as Potential Adsorbents for Volatile Iodine

- from Nuclear Off-gas: A Detailed Experimental and Computational Study. *Ind Eng Chem Res.* 2025;64:9140–52. doi:10.1021/acs.iecr.4c04840
102. Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Adv Colloid Interface Sci.* 2018;251:115–38. doi:10.1016/j.cis.2017.10.005
 103. Deymeh F, Ahmadpour A, Allahresani A, Arami-Niya A. Collaborative adsorption and photocatalytic degradation of high concentration pharmaceutical pollutants in water using a novel dendritic fibrous nano-silica modified with chitosan and UiO-66. *Int J Biol Macromol.* 2024;275:133534. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.133534
 104. Umar A, Alam S, Rehman N ur, Zahoor M, Ullah R, Ali EA, et al. Synthesis of trimetallic; CuNiZn-BTC MOF for the removal of patent blue VF dye from aqueous solutions. *Inorg Chem Commun.* 2025;180:114942. doi:10.1016/j.inoche.2025.114942
 105. Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater.* 2020;390:122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156
 106. Ruzsczyk LC, Tochetto G, Dervanoski A, Pasquali GDL. Kinetic modeling and optimization of triclosan adsorption onto coconut shell activated carbon. *Journal of Hazardous Materials Letters.* 2024;5:100131. doi:10.1016/j.hazl.2024.100131
 107. Abou-Gamra ZM, Ahmed MA. TiO Nanoparticles for Removal of Malachite Green Dye from Waste Water. *Advances in Chemical Engineering and Science.* 2015;05:373–88. doi:10.4236/aces.2015.53039
 108. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry.* 1999;34:451–65. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
 109. Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces.* Tercera edición. 2011. 253–289 p.
 110. Feng M, Zhang P, Zhou HC, Sharma VK. Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: A review. *Chemosphere.* 2018;209:783–800. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.114
 111. Liu X, Wang X, Kapteijn F. Water and Metal–Organic Frameworks: From Interaction toward Utilization. *Chem Rev.* 2020;120:8303–77. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00746
 112. Wang Z, Meng H, Gao XJ, Zheng JJ, Gao X. Remote substituent effects on catalytic activity of metal-organic frameworks: a linker orbital energy model. *NPJ Comput Mater.* 2023;9:59. doi:10.1038/s41524-023-01008-5
 113. Vermoortele F, Vandichel M, Van de Voorde B, Ameloot R, Waroquier M, Van Speybroeck V, et al. Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal–Organic Frameworks. *Angew Chem Int Ed.* 2012;51:4887–90. doi:10.1002/anie.201108565
 114. Keenan SL, Peterson KP, Peterson K, Jacobson K. Determination of Hammett Equation Rho Constant for the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Benzoate Esters. *J Chem Educ.* 2008;85:558. doi:10.1021/ed085p558
 115. Yau HM, Haines RS, Harper JB. A Robust, “One-Pot” Method for Acquiring Kinetic Data for Hammett Plots Used To Demonstrate Transmission of Substituent Effects in Reactions of Aromatic Ethyl Esters. *J Chem Educ.* 2015;92:538–42. doi:10.1021/ed400701m
 116. Vermoortele F, Vandichel M, Van de Voorde B, Ameloot R, Waroquier M, Van Speybroeck V, et al. Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal–Organic Frameworks. *Angew Chem Int Ed.* 2012;51:4887–90. doi:10.1002/anie.201108565
 117. Hammett LP. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. *J Am Chem Soc.* 1937;59:96–103. doi:10.1021/ja01280a022
 118. Thomas H. Lowry, Kathleen Schueller. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry.* Harper and Row Publishers, Inc.; 1987. 143–159 p.
 119. Wang C, Liu X, Yang T, Sridhar D, Algadi H, Bin Xu B, et al. An overview of metal-organic frameworks and their magnetic composites for the removal of pollutants. *Sep Purif Technol.* 2023;320:124144. doi:10.1016/j.seppur.2023.124144

120. Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater.* 2020;390:122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156
121. Zhang B, Zhu Z, Wang X, Liu X, Kapteijn F. Water Adsorption in MOFs: Structures and Applications. *Adv Funct Mater.* 2024;34. doi:10.1002/adfm.202304788
122. Murphy OP, Vashishtha M, Palanisamy P, Kumar KV. A Review on the Adsorption Isotherms and Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass and Contact Time. *ACS Omega.* 2023;8:17407–30. doi:10.1021/acsomega.2c08155
123. Siegelman RL, McDonald TM, Gonzalez MI, Martell JD, Milner PJ, Mason JA, et al. Controlling Cooperative CO₂ Adsorption in Diamine-Appended Mg₂ (dobpdc) Metal–Organic Frameworks. *J Am Chem Soc.* 2017;139:10526–38. doi:10.1021/jacs.7b05858
124. McDonald TM, Mason JA, Kong X, Bloch ED, Gygi D, Dani A, et al. Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature.* 2015;519:303–8. doi:10.1038/nature14327
125. Molavi H, Hakimian A, Shojaei A, Raeiszadeh M. Selective dye adsorption by highly water stable metal-organic framework: Long term stability analysis in aqueous media. *Appl Surf Sci.* 2018;445:424–36. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.189
126. Zhang A, Liu B, Liu M, Xie Z, Wang D, Feng G. The adsorption properties of defect controlled metal-organic frameworks of UiO-66. *Sep Purif Technol.* 2021;270:118842. doi:10.1016/j.seppur.2021.118842
127. Zhang X, Xiong B, Li J, Qian L, Liu L, Liu Z, et al. Dependence of Dye Molecules Adsorption Behaviors on Pore Characteristics of Mesostructured MOFs Fabricated by Surfactant Template. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11:31441–51. doi:10.1021/acsami.9b06517
128. Zhao P, Tsang SCE, Fairen-Jimenez D. Structural heterogeneity and dynamics in flexible metal-organic frameworks. *Cell Rep Phys Sci.* 2021;2:100544. doi:10.1016/j.xcrp.2021.100544
129. Patil D V., Rallapalli PBS, Dangi GP, Tayade RJ, Somani RS, Bajaj HC. MIL-53(AI): An Efficient Adsorbent for the Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solutions. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50:10516–24. doi:10.1021/ie200429f
130. Xie L, Liu D, Huang H, Yang Q, Zhong C. Efficient capture of nitrobenzene from waste water using metal–organic frameworks. *Chemical Engineering Journal.* 2014;246:142–9. doi:10.1016/j.cej.2014.02.070

8. Anexos

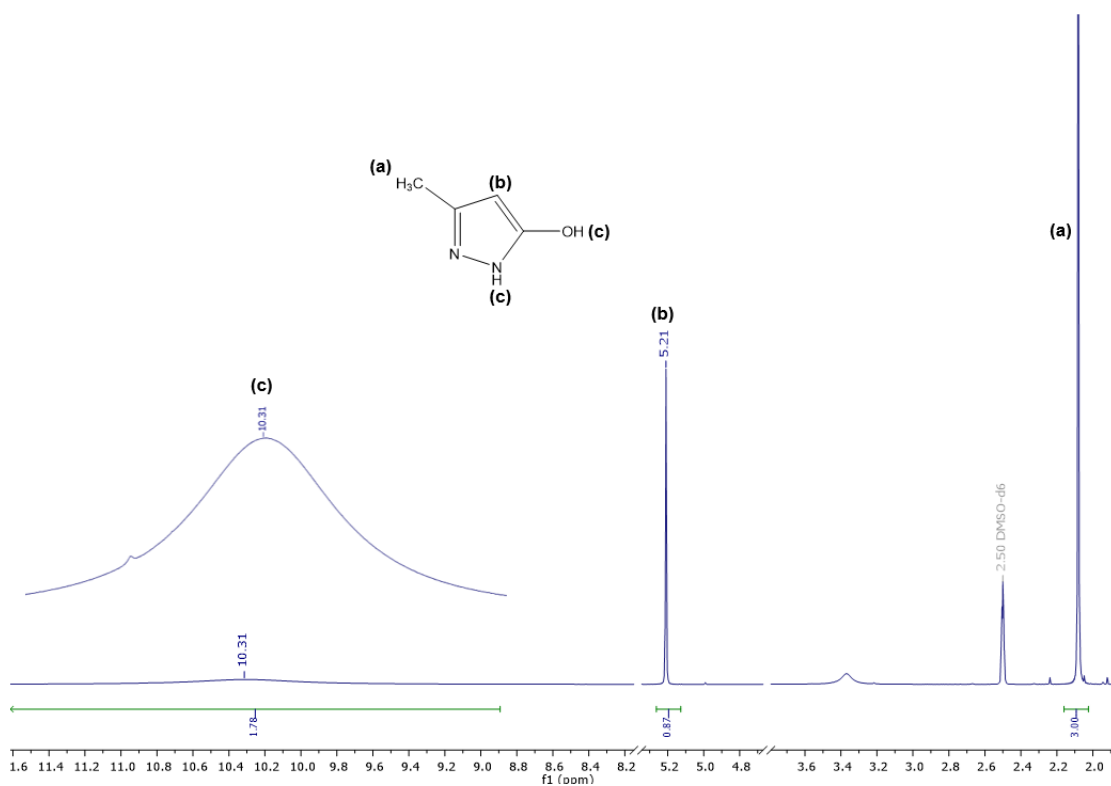


Figura 8.1. Espectro RMN ^1H de 3-metil-piraz-5-ol en DMSO-d_6 (Elaboración propia).

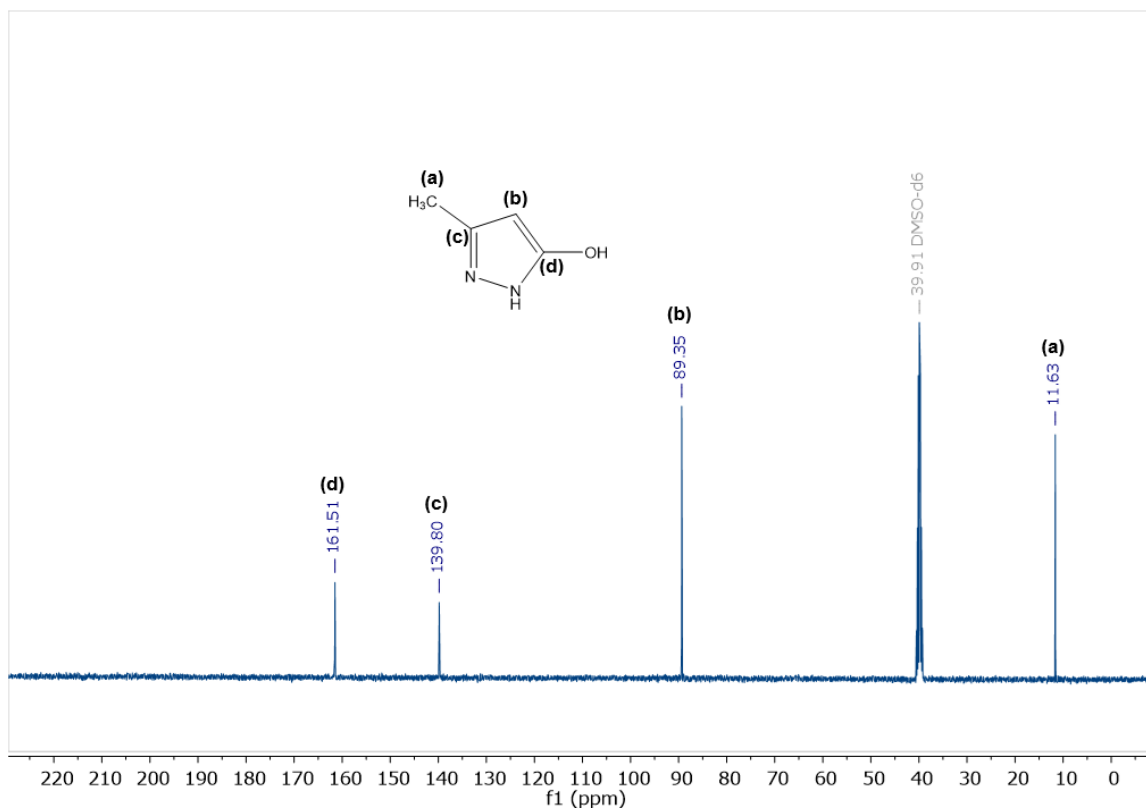


Figura 8.2. Espectro RMN ^{13}C de 3-metil-piraz-5-ol en DMSO-d_6 (Elaboración propia).

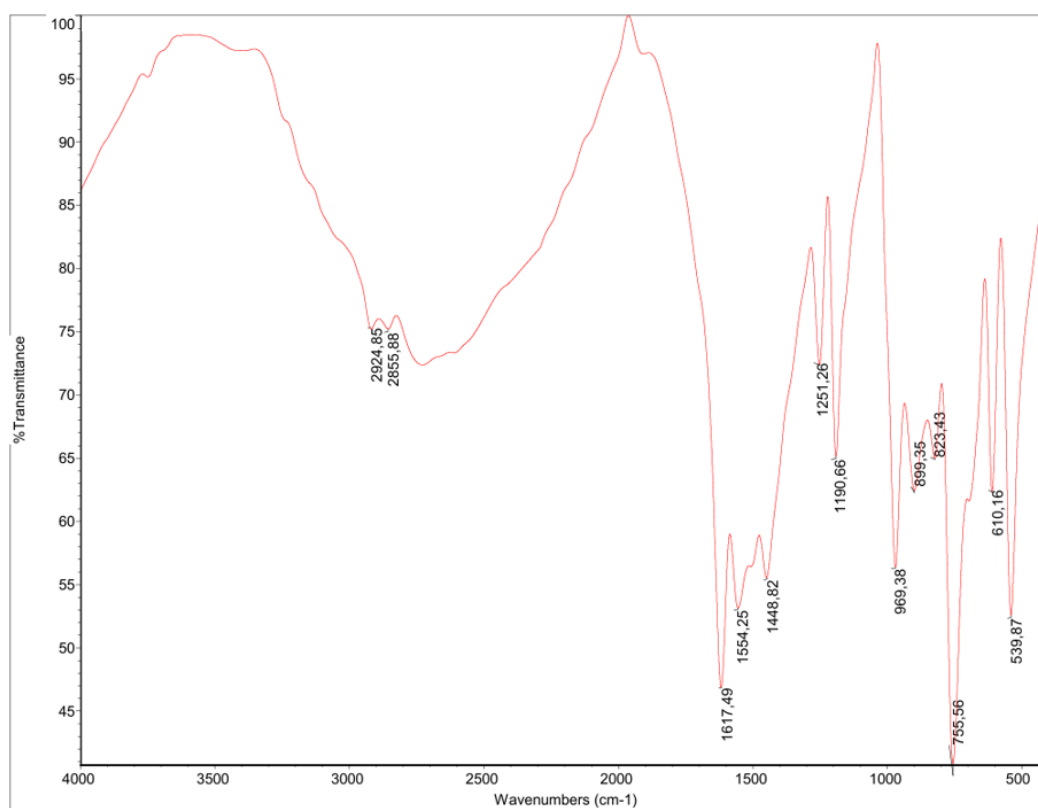


Figura 8.3. Espectro FT-IR de 3-metil-piraz-5-ol (Elaboración propia).

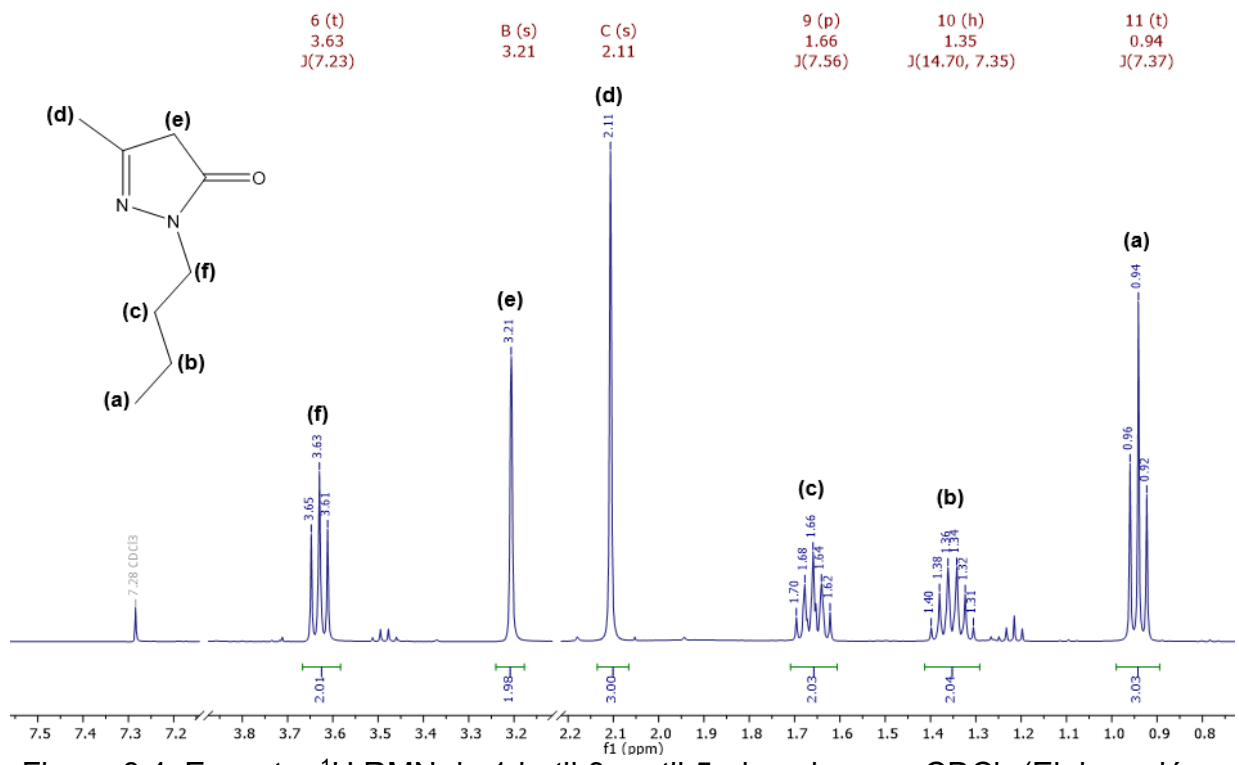


Figura 8.4. Espectro ^1H RMN de 1-butil-3-metil-5-pirazolona en CDCl_3 (Elaboración propia).

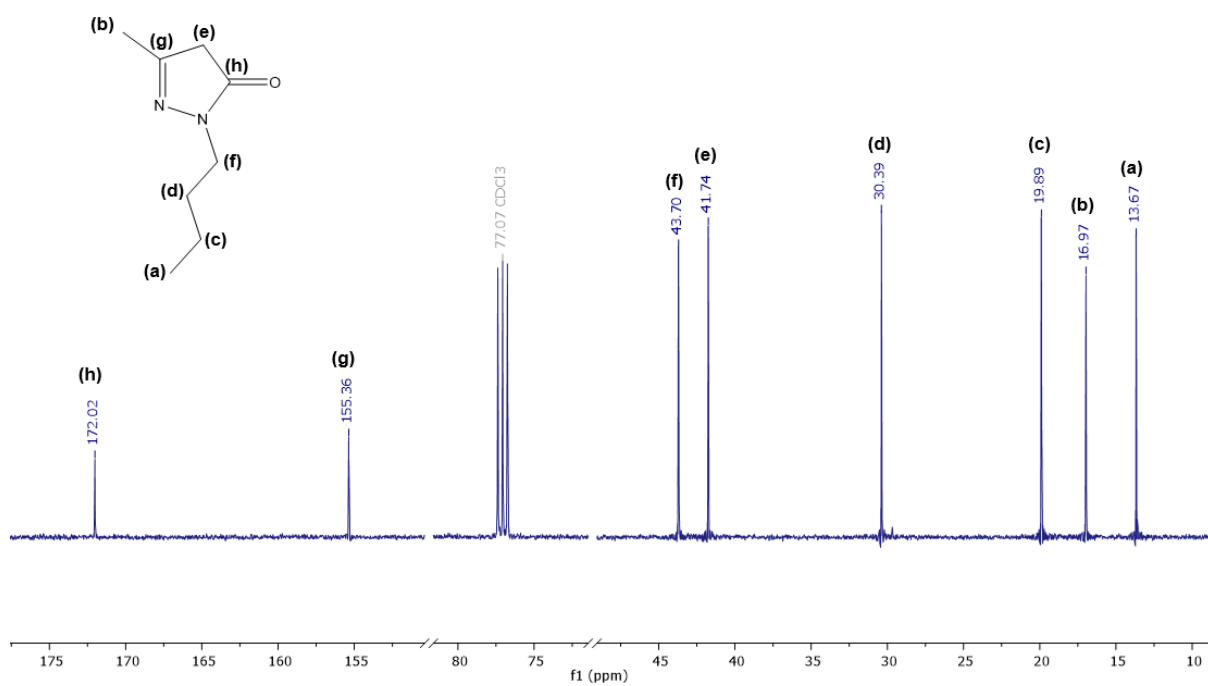


Figura 8.5. Espectro ^{13}C RMN de 1-butil-3-metil-5-pirazolona en CDCl_3 (Elaboración propia).

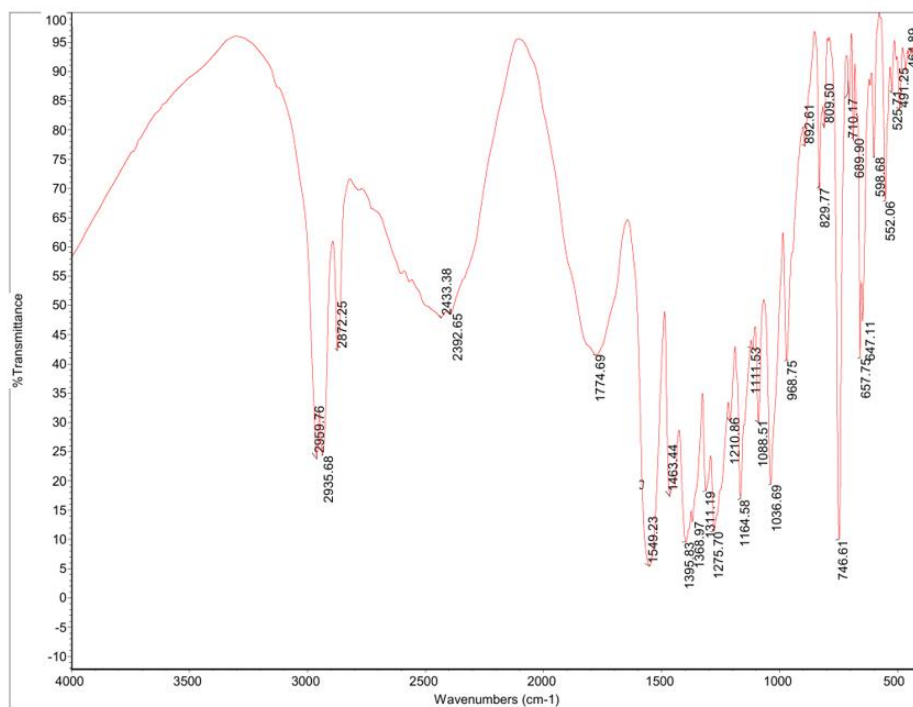


Figura 8.6. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-5-pirazolona (Elaboración propia).

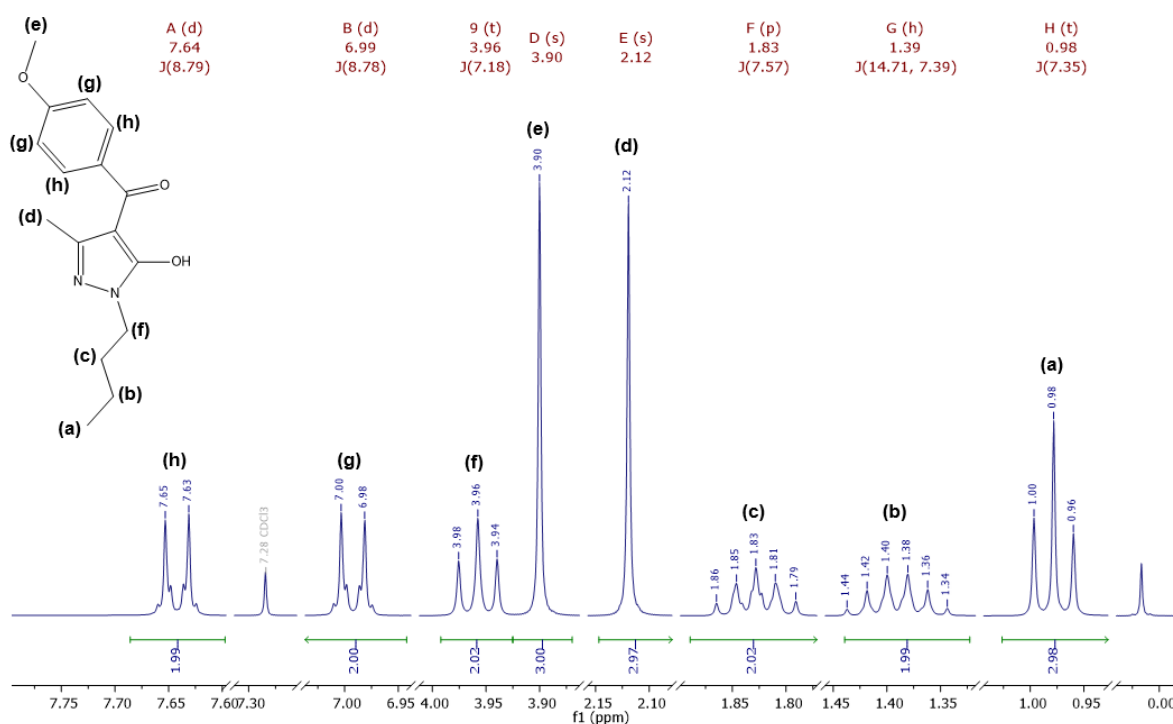


Figura 8.7. Espectro RMN ^1H de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoyl)-5-pirazolona (3a) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

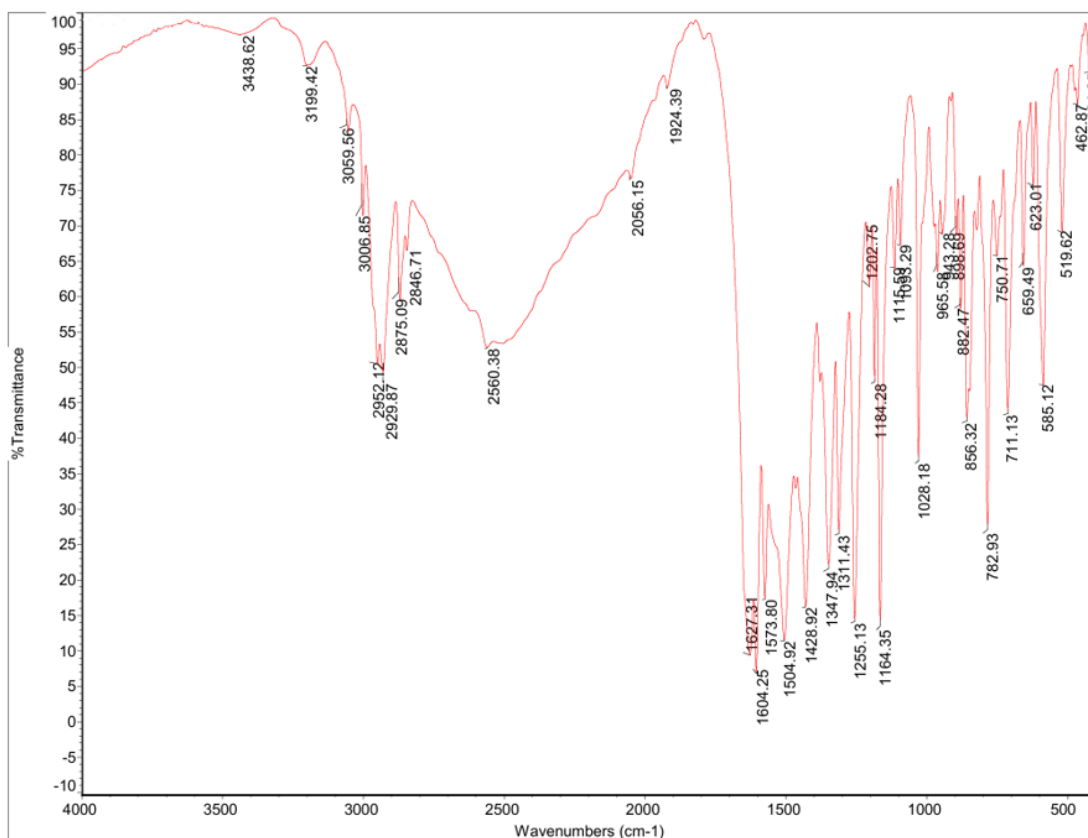


Figura 8.8. Espectro de FT-IR de de 1-butil-3-metil-4-(4-metoxibenzoil)-5-pirazolona (3a). (Elaboración propia).

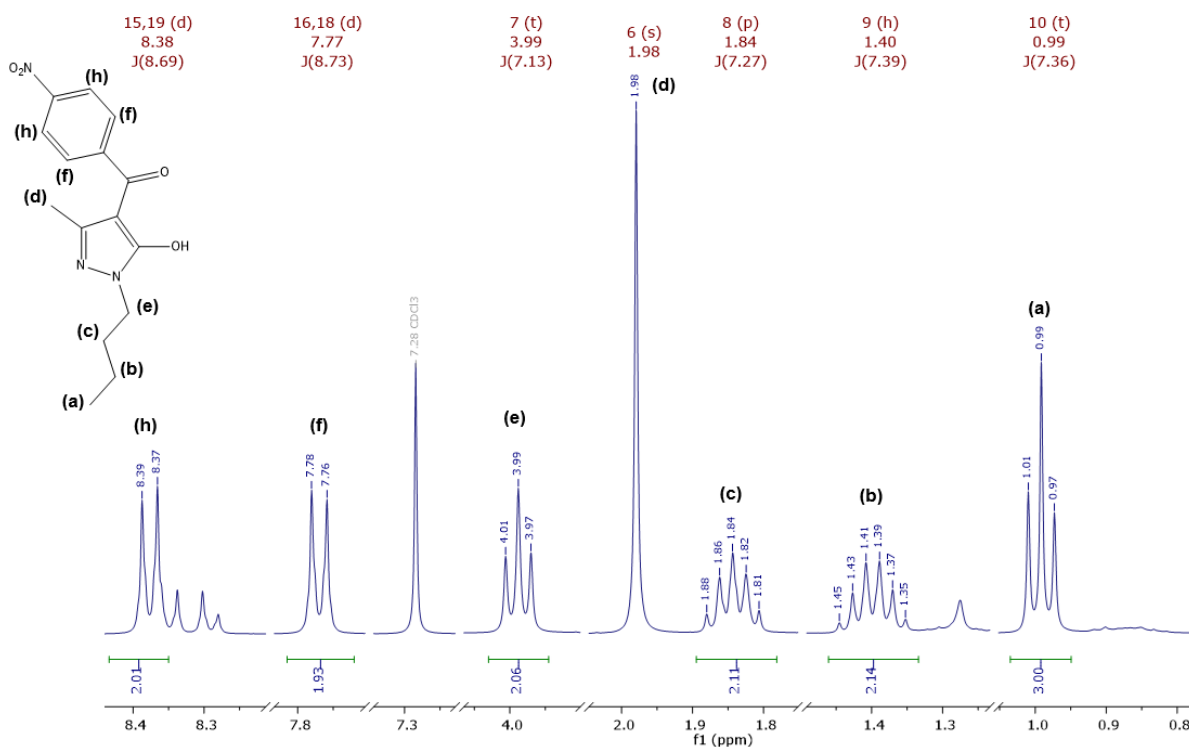


Figura 8.9. Espectro RMN ¹H de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoil)-5-pirazolona (3b) en CDCl₃. (Elaboración propia).

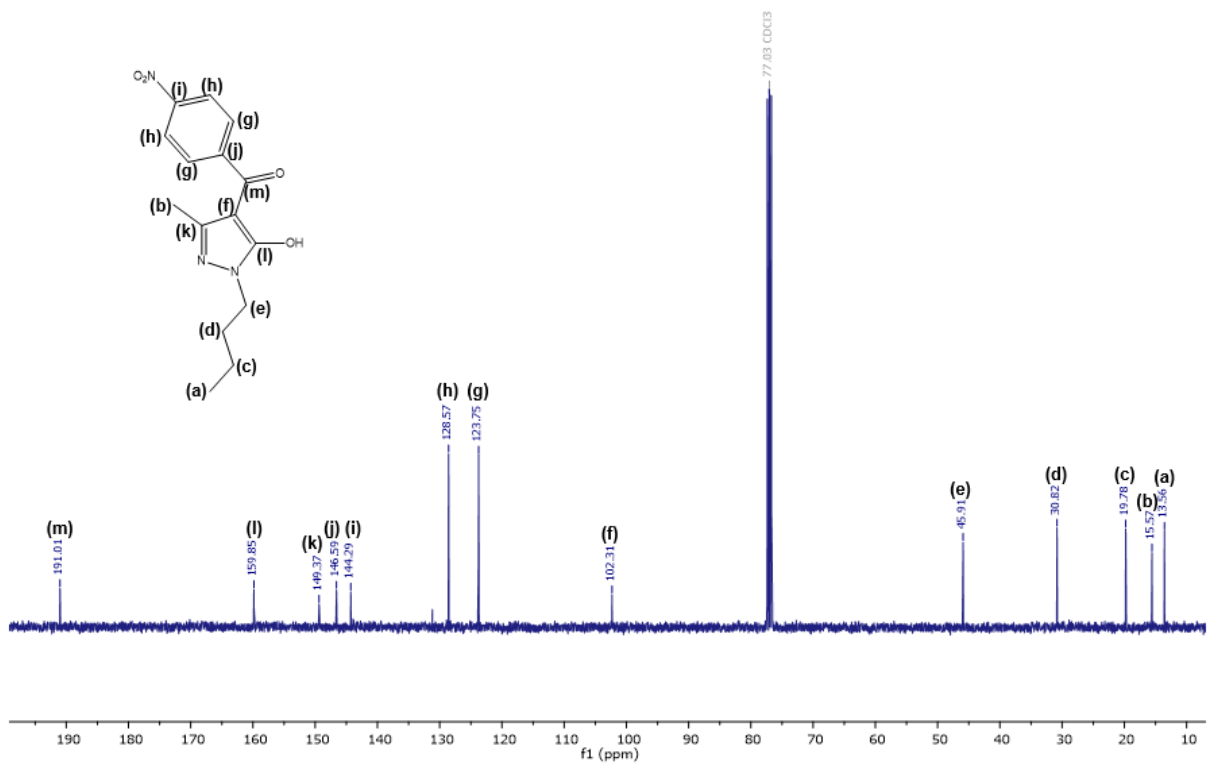


Figura 8.10. Espectro RMN ^{13}C de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoi)-5-pirazolona (3b) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

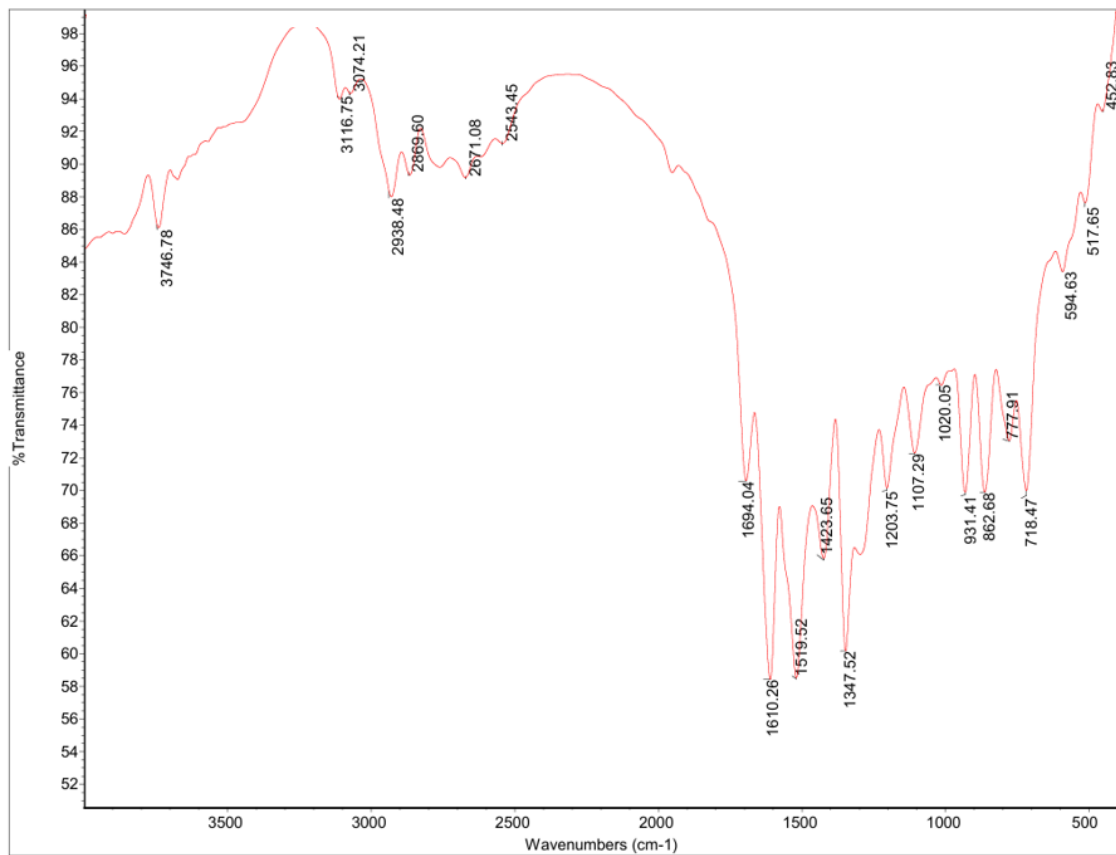


Figura 8.11. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-nitrobenzoi)-5-pirazolona (3b). (Elaboración propia).

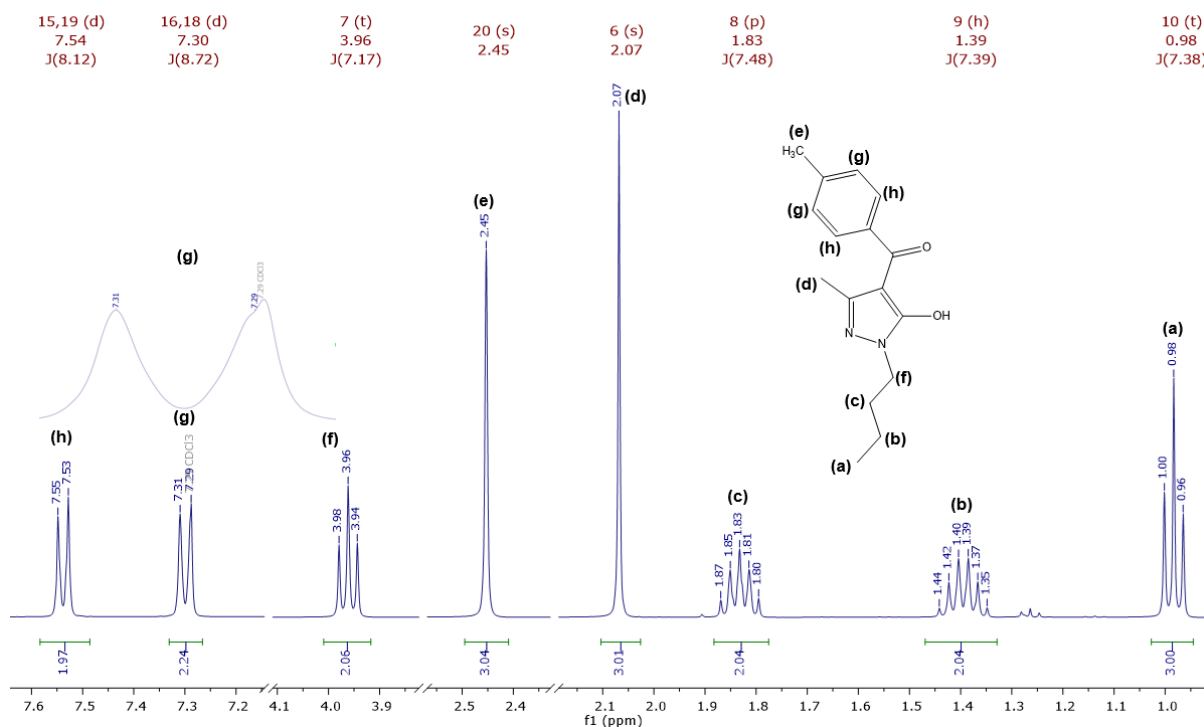


Figura 8.12. Espectro RMN ^1H de 1-butil-3-metil-4-(4-metilbenzoyl)-5-pirazolona (3c) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

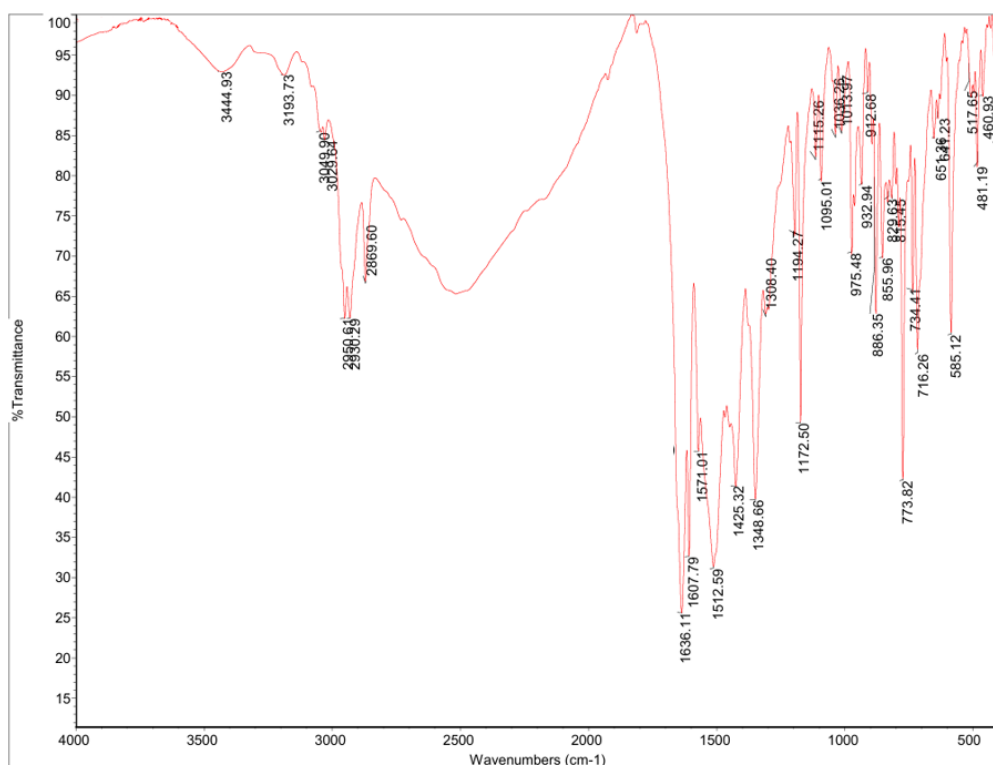


Figura 8.13. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-metilbenzoyl)-5-pirazolona (3c). (Elaboración propia).

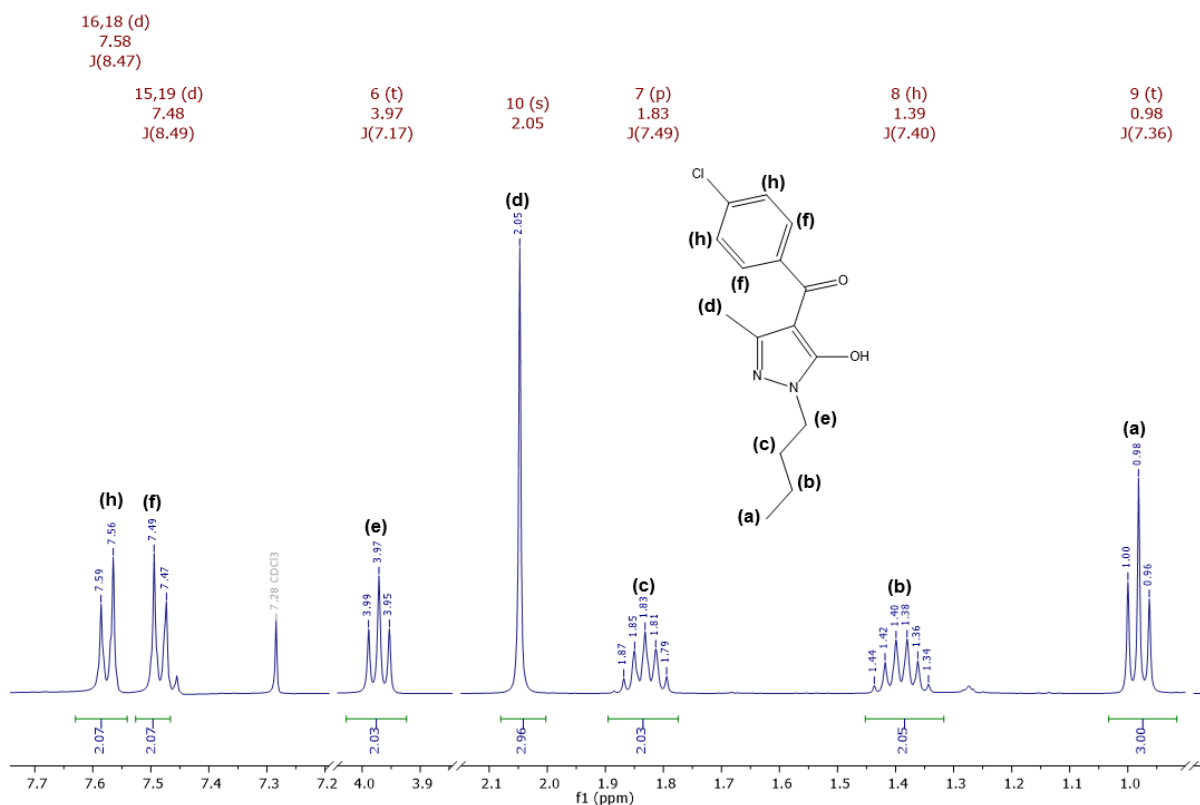


Figura 8.14. Espectro RMN ^1H de 1-butil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-pirazolona (3d) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

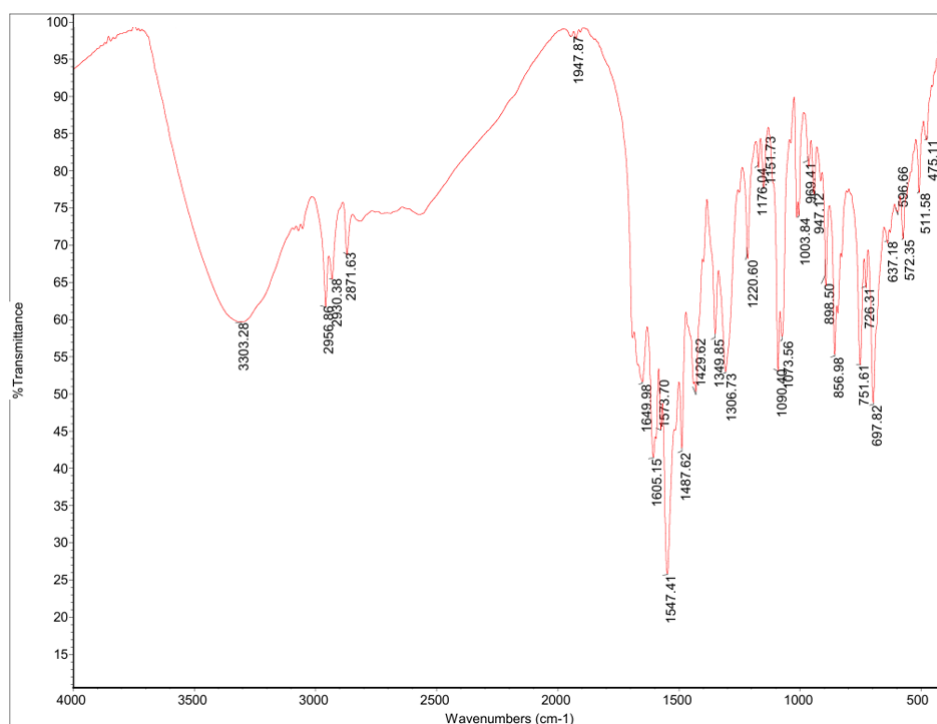


Figura 8.15. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-clorobenzoil)-5-pirazolona (3d). (Elaboración propia).

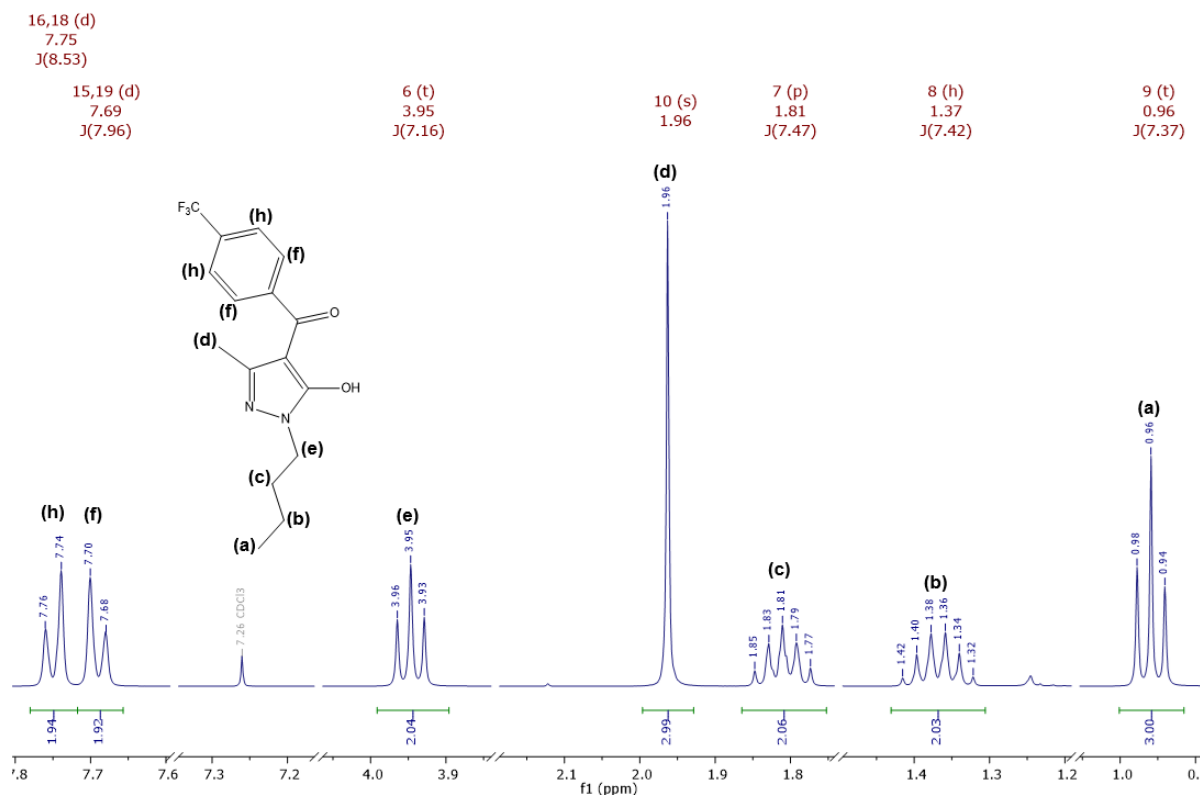


Figura 8.16. Espectro RMN ^1H de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoi)-5-pirazolona (3e) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

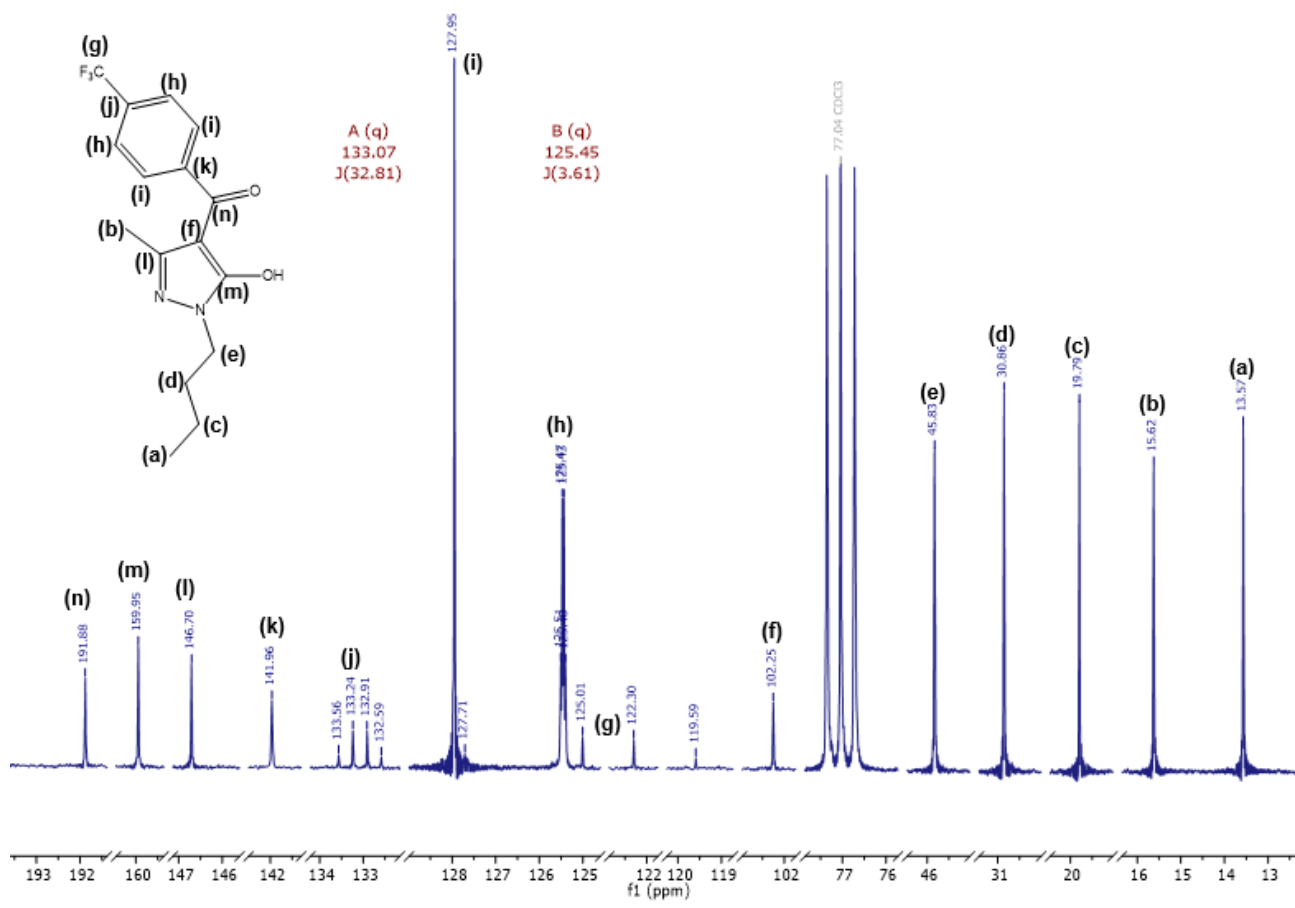


Figura 8.17. Espectro RMN ^{13}C de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

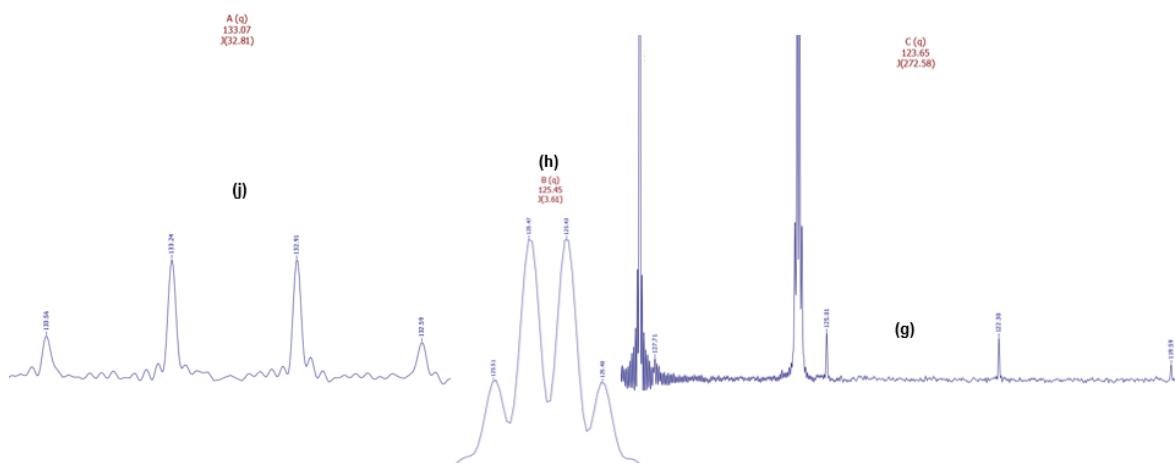


Figura 8.18. Cuartetos asociados a acoplamiento flúor-carbono en espectro RMN ^{13}C de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e) en CDCl_3 . (Elaboración propia).

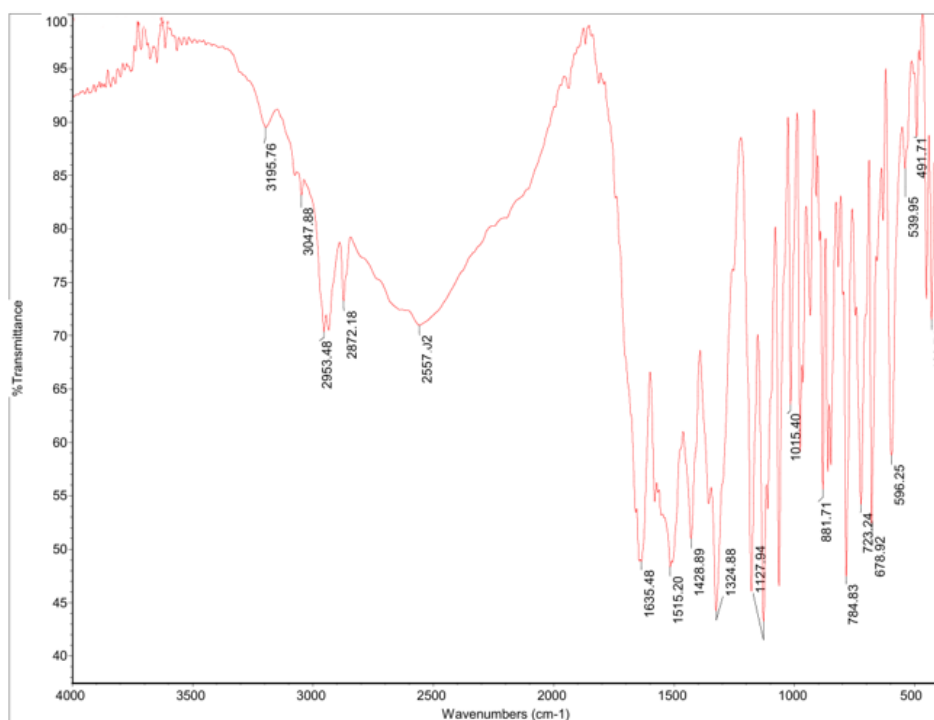


Figura 8.19. Espectro FT-IR de 1-butil-3-metil-4-(4-trifluorometilbenzoil)-5-pirazolona (3e). (Elaboración propia).

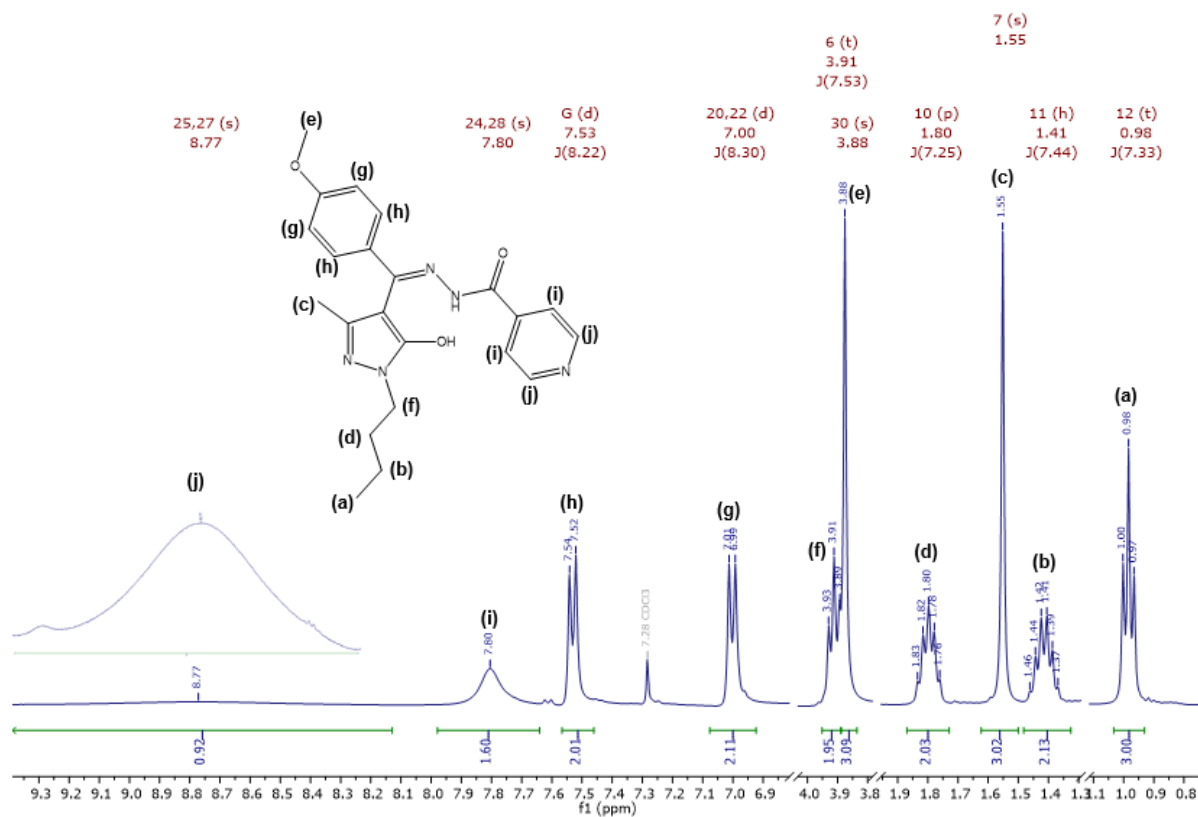


Figura 8.20. Espectro de RMN ^1H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4a**). (Elaboración propia).

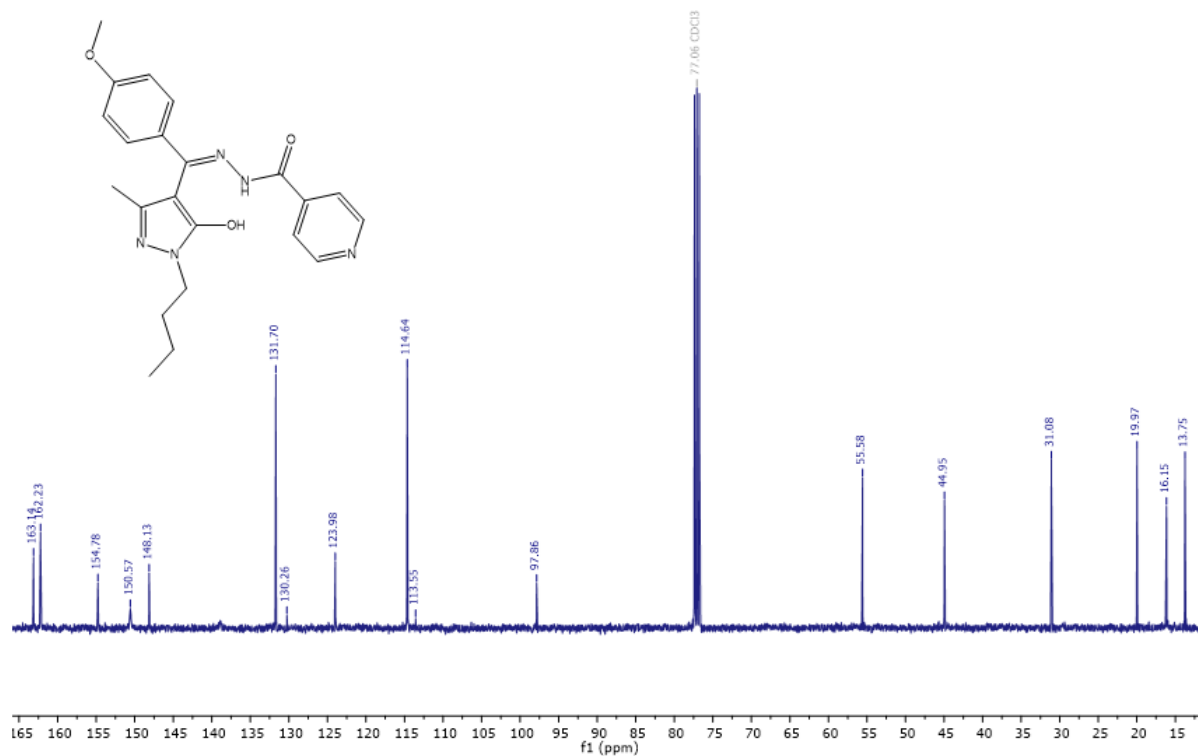


Figura 8.21. Espectro de RMN ^{13}C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4a**). (Elaboración propia).

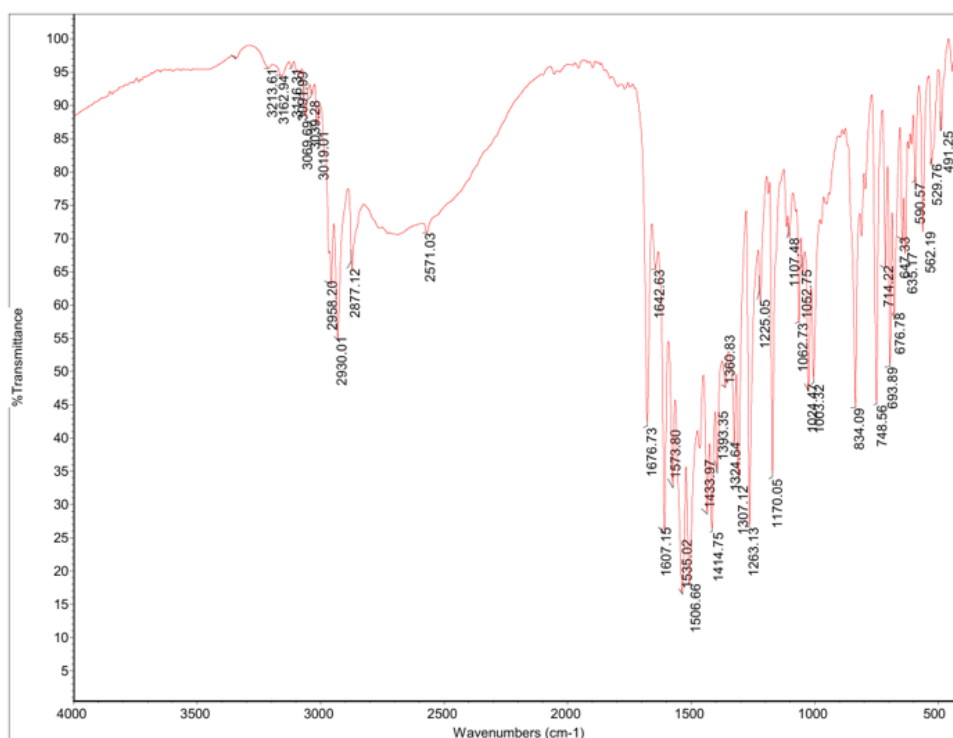


Figura 8.22. Espectro FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 metoxifenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4a). (Elaboración propia).

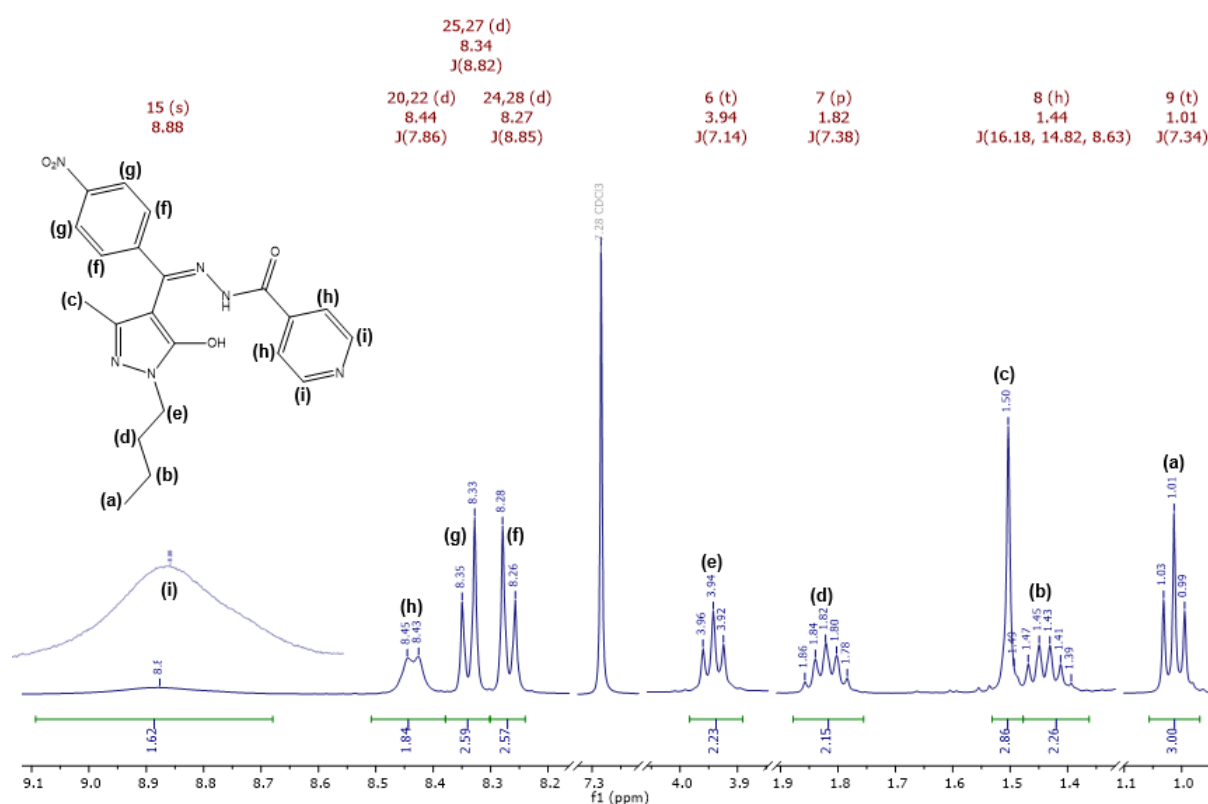


Figura 8.23. Espectro de RMN ^1H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 nitrofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4b). (Elaboración propia).

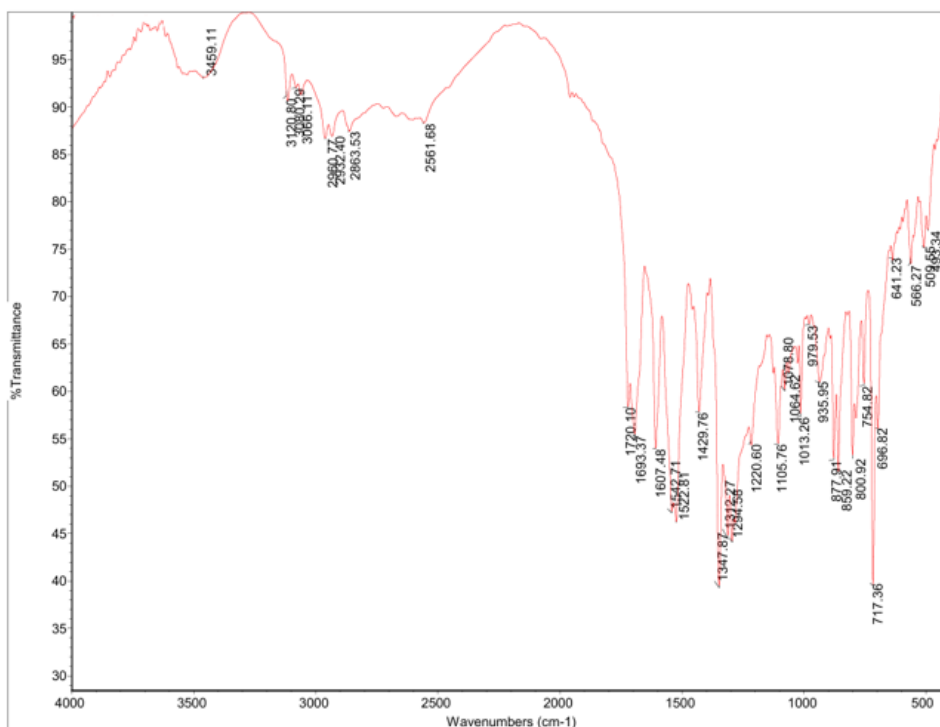


Figura 8.24. Espectro de FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 nitrofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4b). (Elaboración propia).

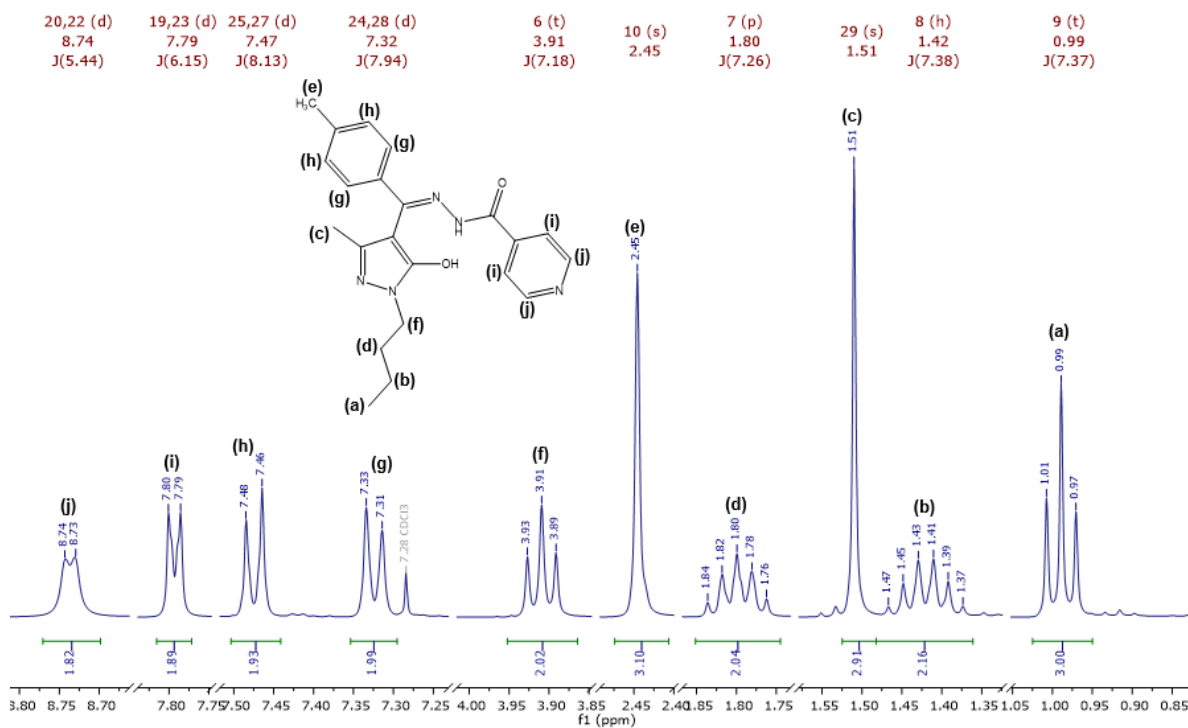


Figura 8.25. Espectro de RMN ^1H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).

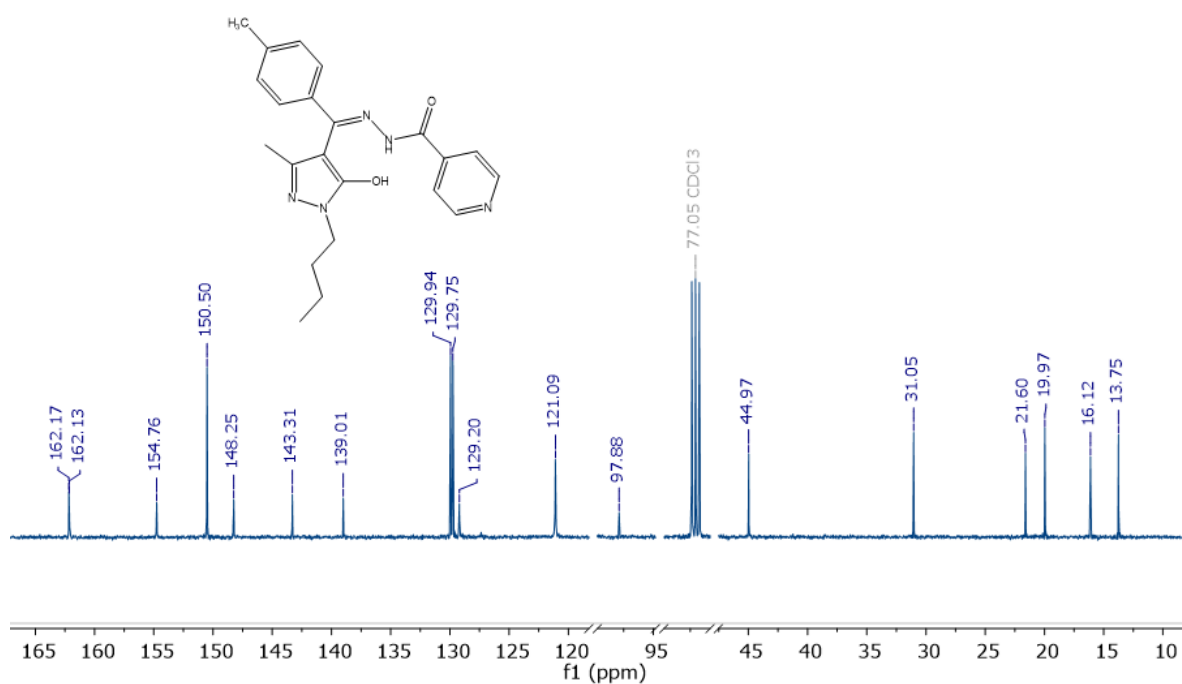


Figura 8.26. Espectro de RMN ^{13}C de $N'-[(1\text{-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il})(4\text{-metilfenil})\text{metilidén}]isonicotinoil\ hidrazona$ (4c). (Elaboración propia).

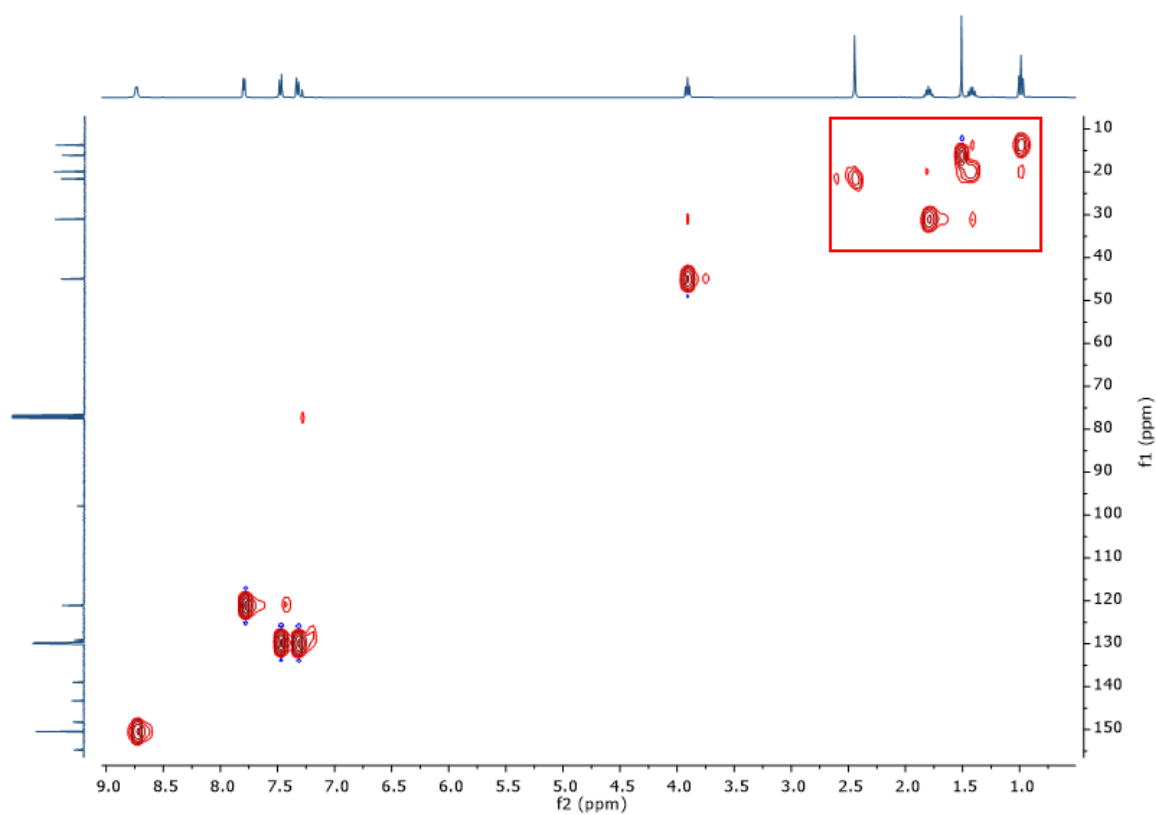


Figura 8.27. Espectro correlacionado HSQC de $N'-[(1\text{-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il})(4\text{-metilfenil})\text{metilidén}]isonicotinoil\ hidrazona$ (4c). (Elaboración propia).

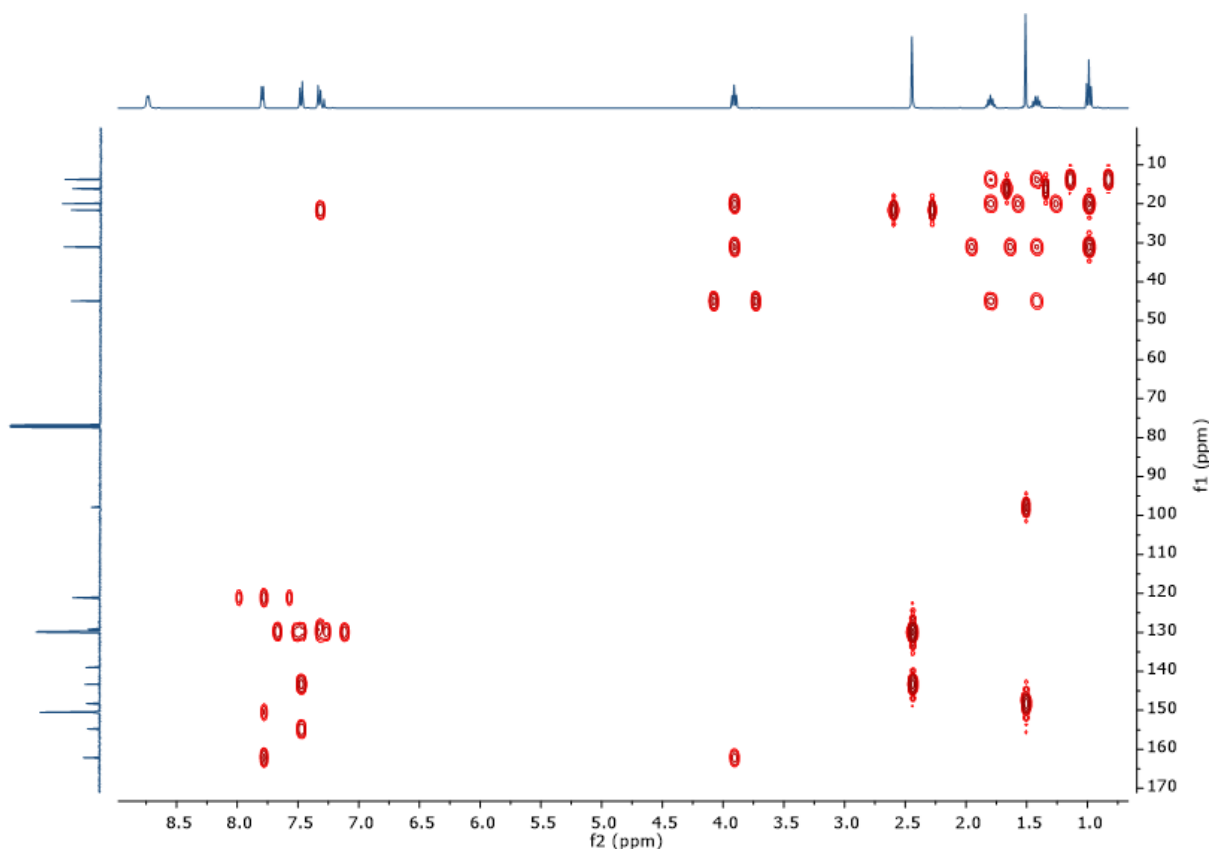


Figura 8.28. Espectro correlacionado HMBC de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).

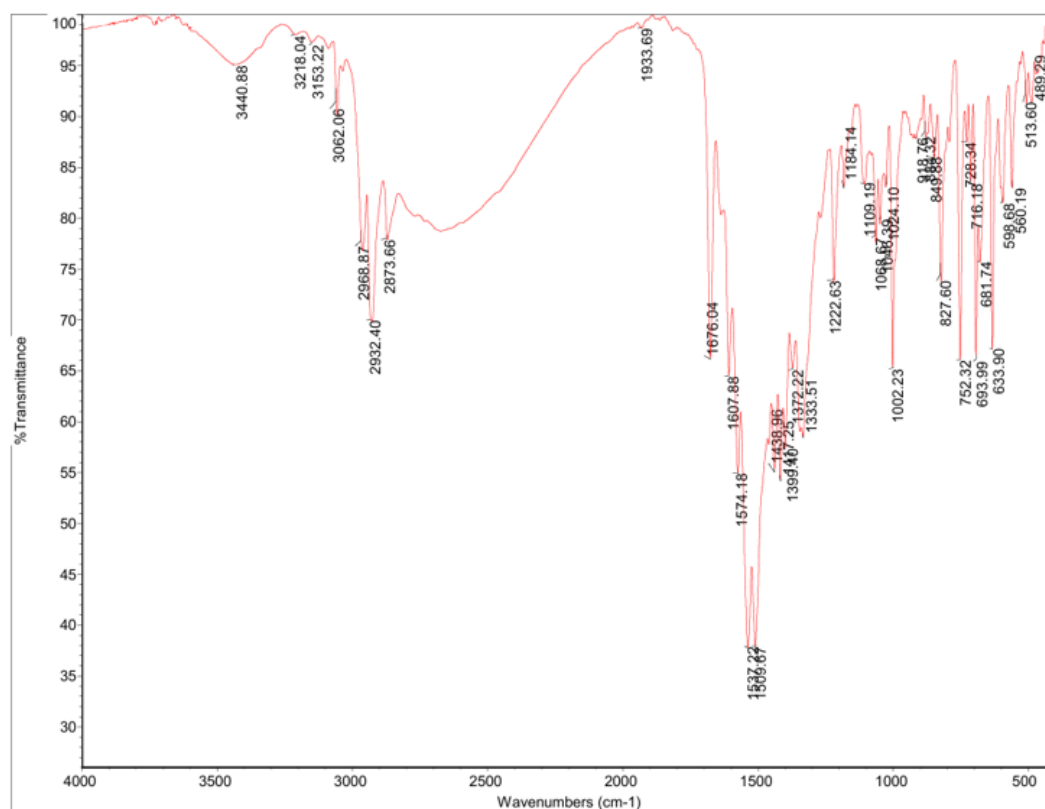


Figura 8.29. Espectro FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-metilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4c). (Elaboración propia).

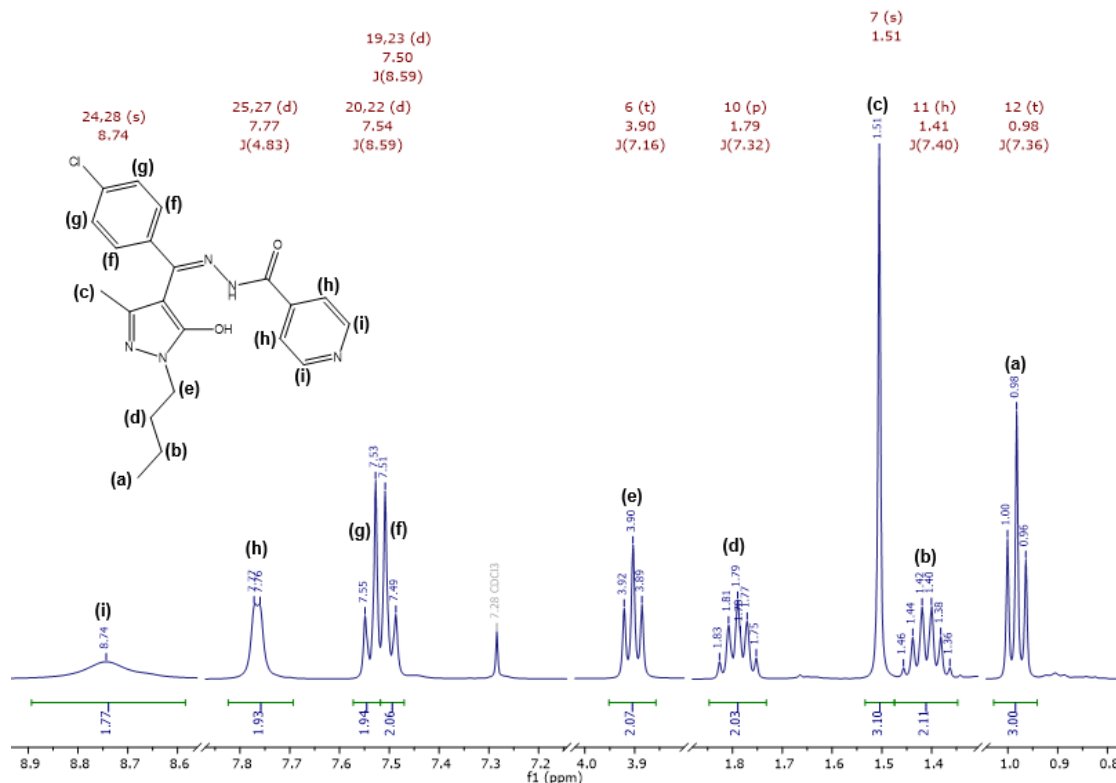


Figura 8.30. Espectro de RMN ¹H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4d**). (Elaboración propia).

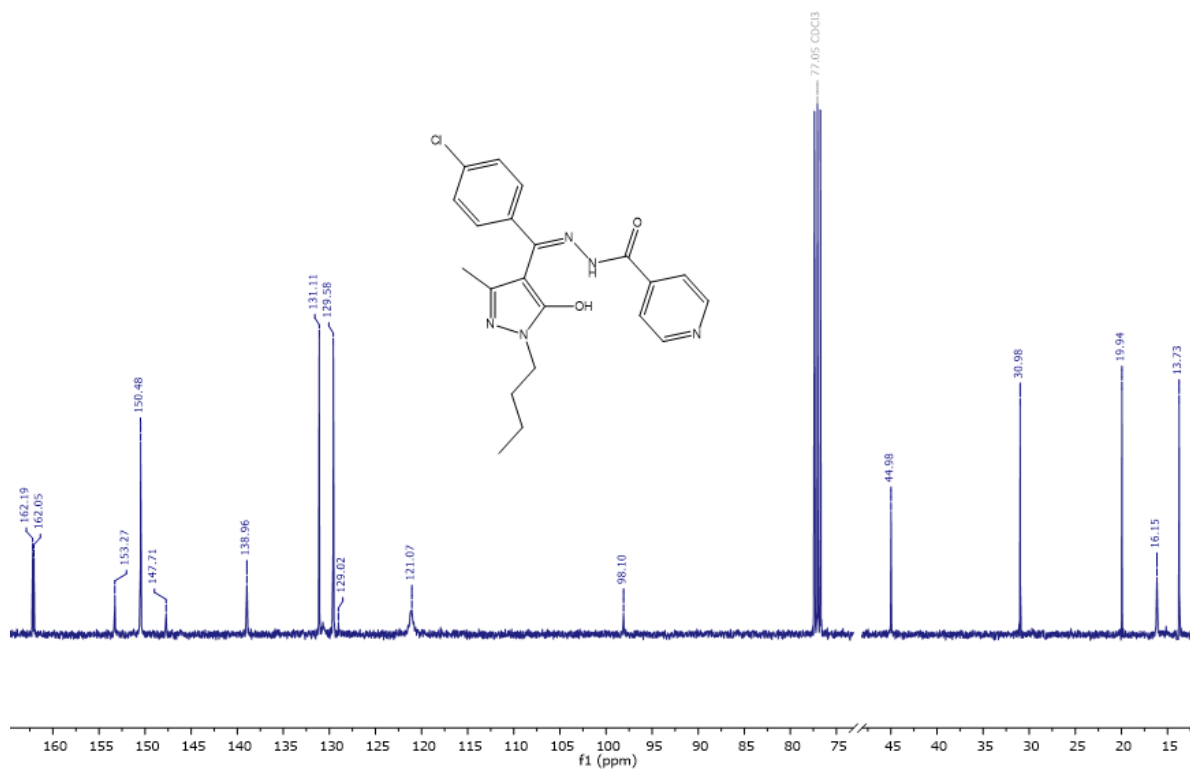


Figura 8.31. Espectro de RMN ¹³C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (**4d**). (Elaboración propia).

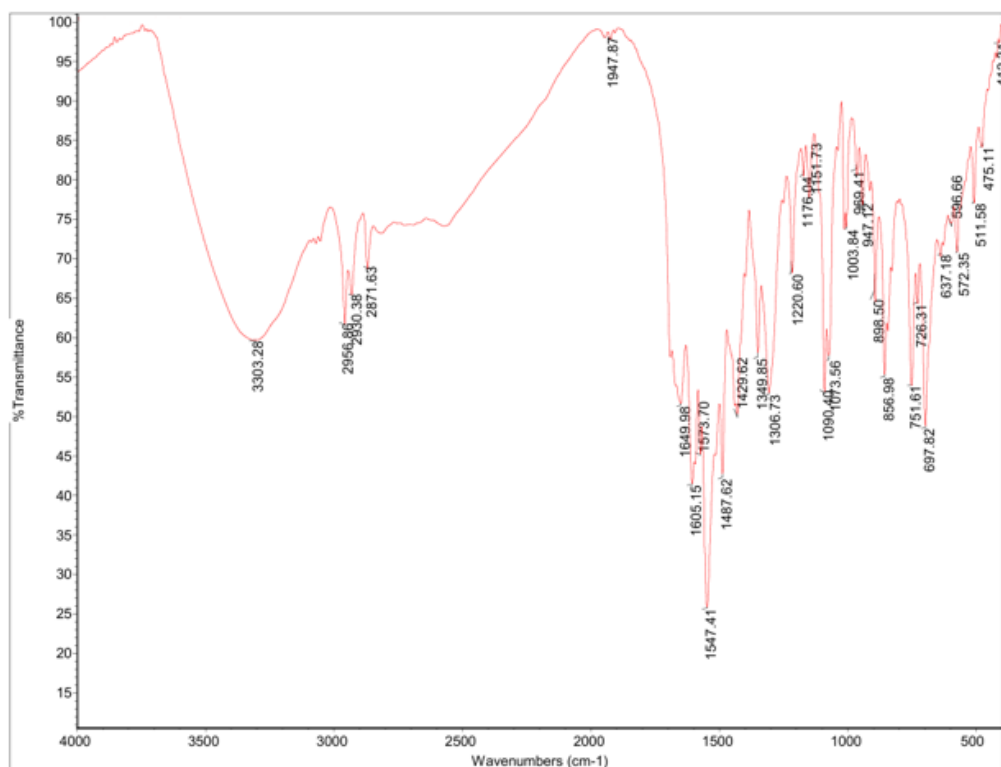


Figura 8.32. Espectro de FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-clorofenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4d). (Elaboración propia).

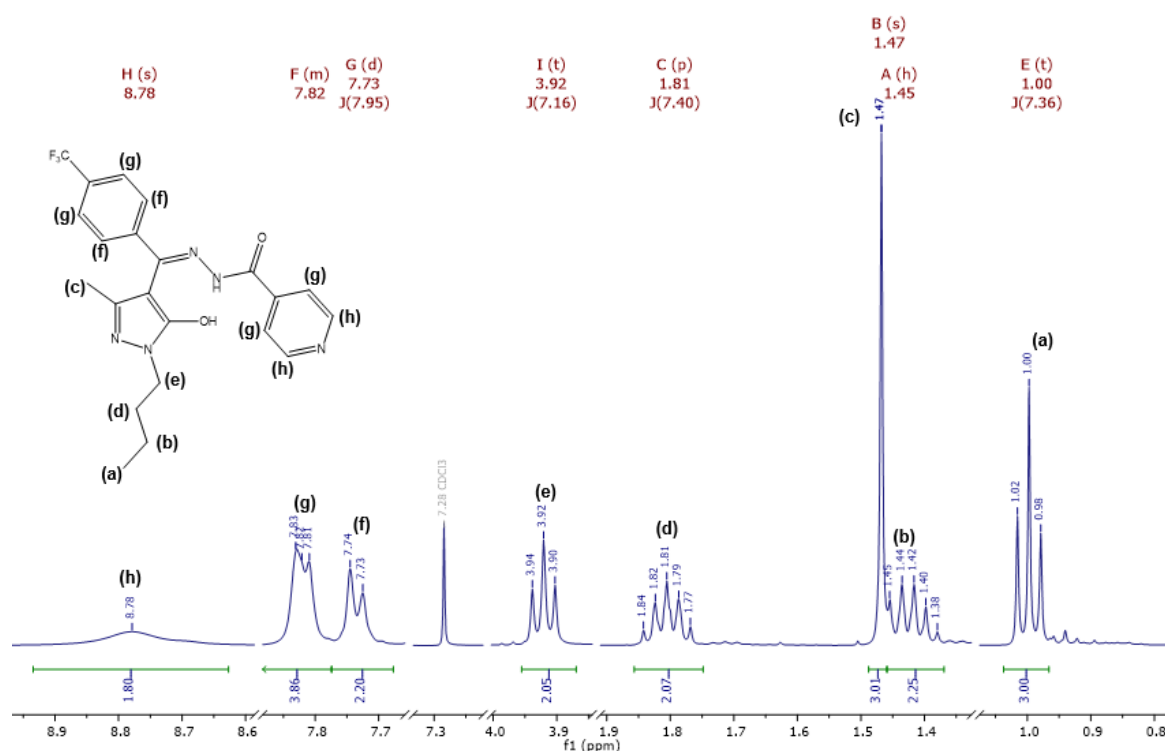


Figura 8.33. Espectro de RMN ^1H de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-trifluorometilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4e). (Elaboración propia).

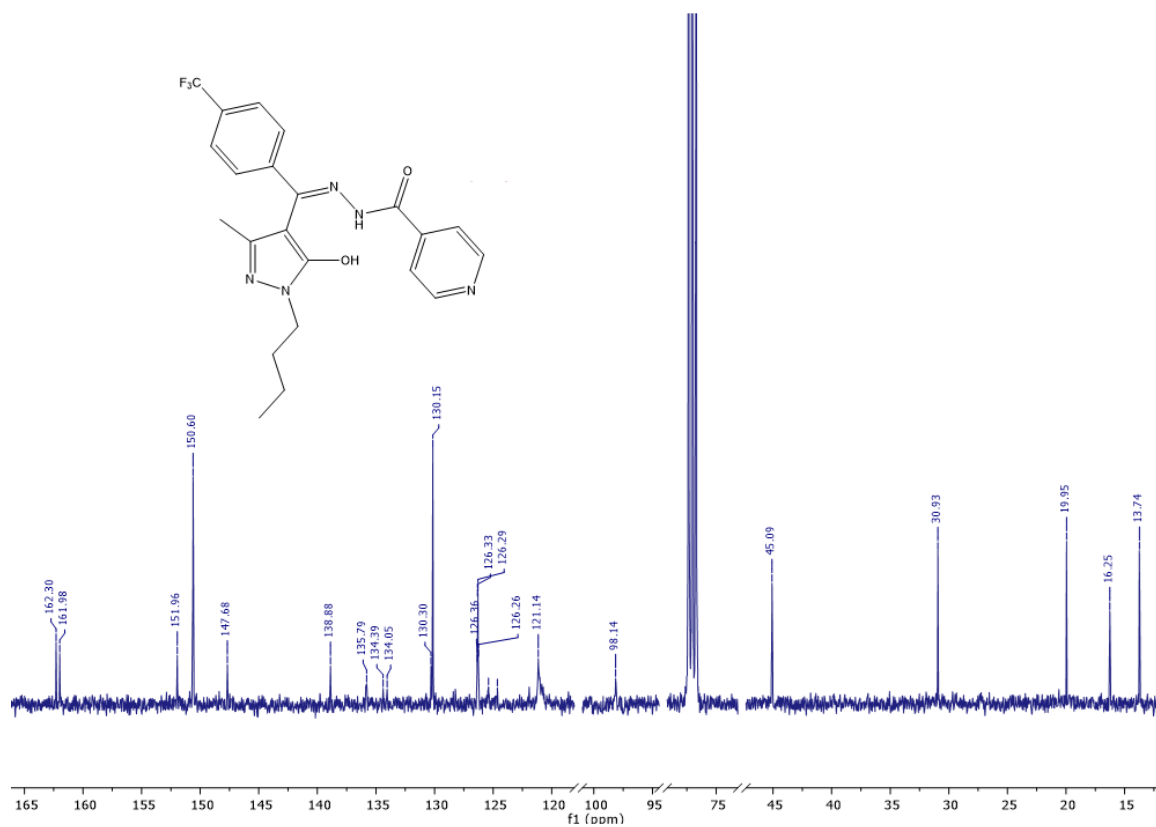


Figura 8.34. Espectro de RMN ¹³C de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4-trifluorometilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4e). (Elaboración propia).

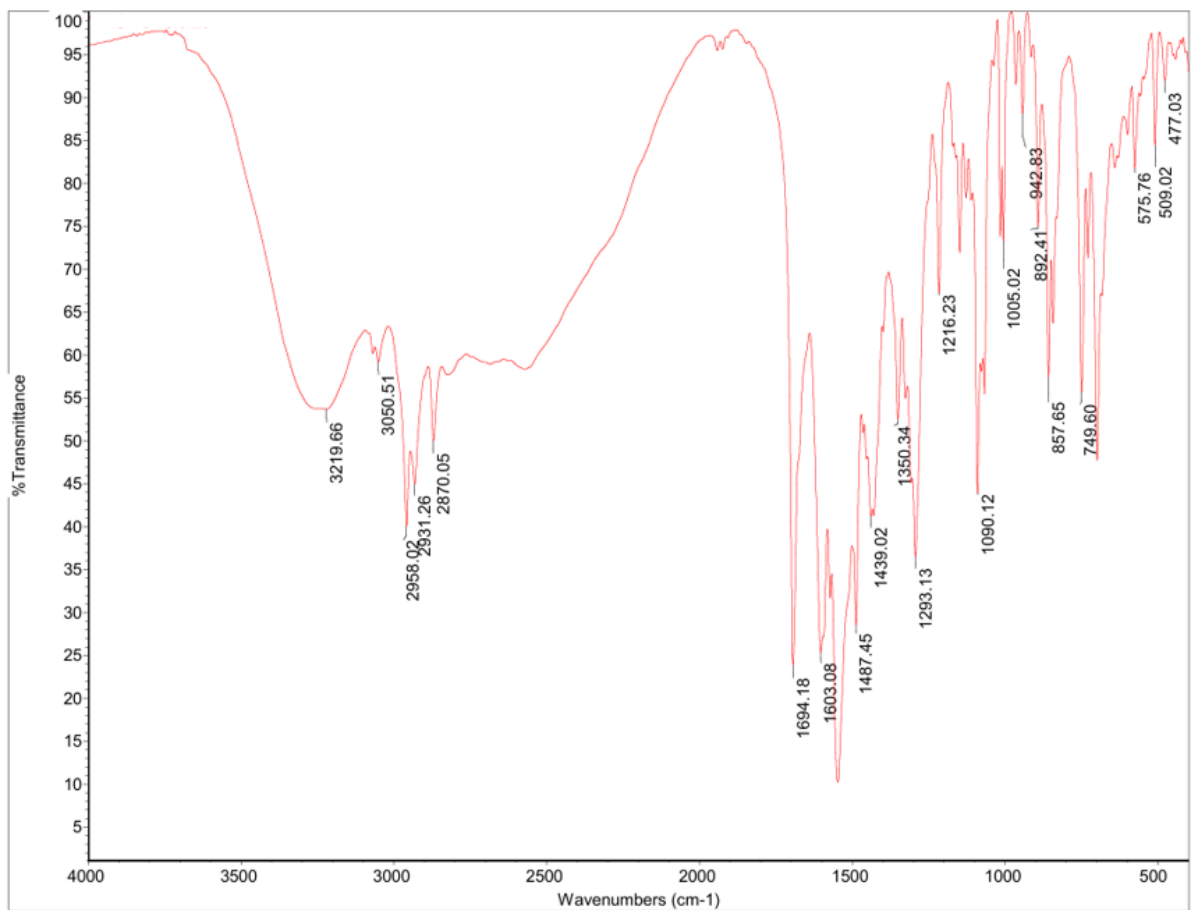


Figura 8.35. Espectro de FT-IR de N'-[(1-butil-5-hidroxi-3-metil-1H-pirazol-4-il)(4 trifluorometilfenil)metilidén]isonicotinoil hidrazona (4e). (Elaboración propia).

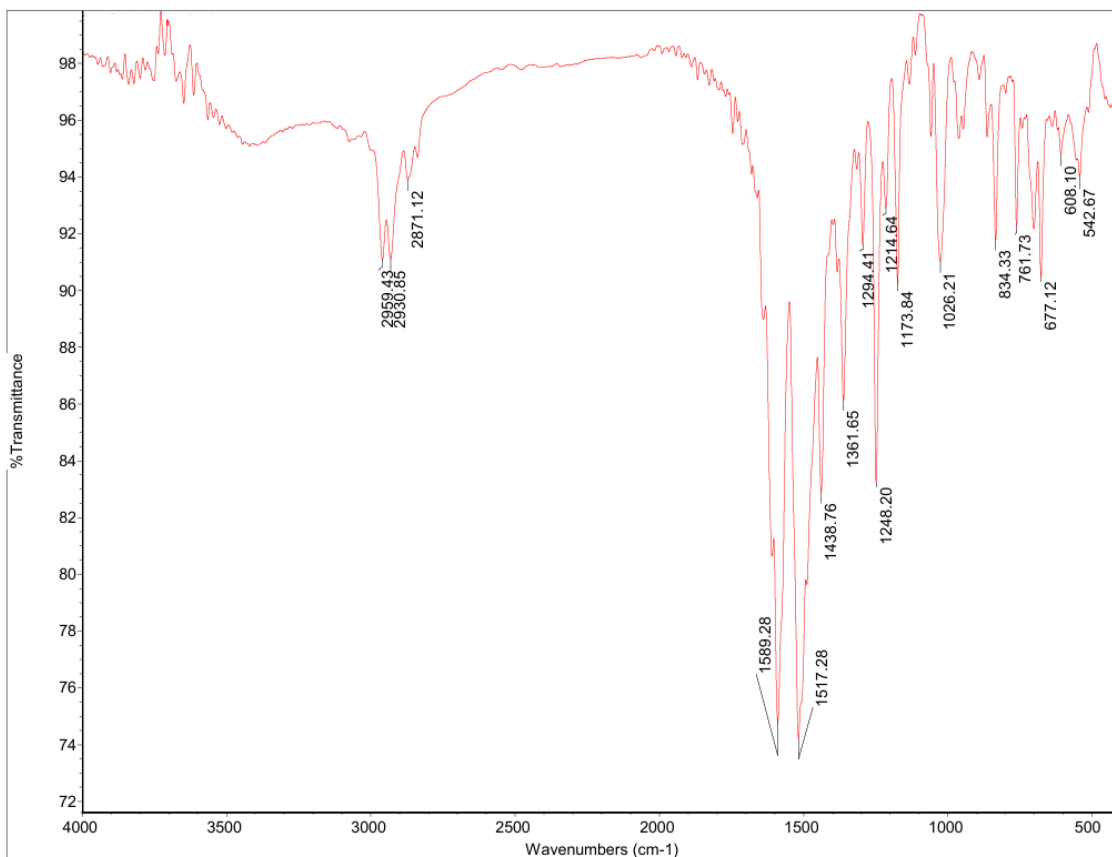


Figura 8.36. Espectro FT-IR MUDEC-6 (Zn) (-OCH₃ sustituido). (Elaboración propia).

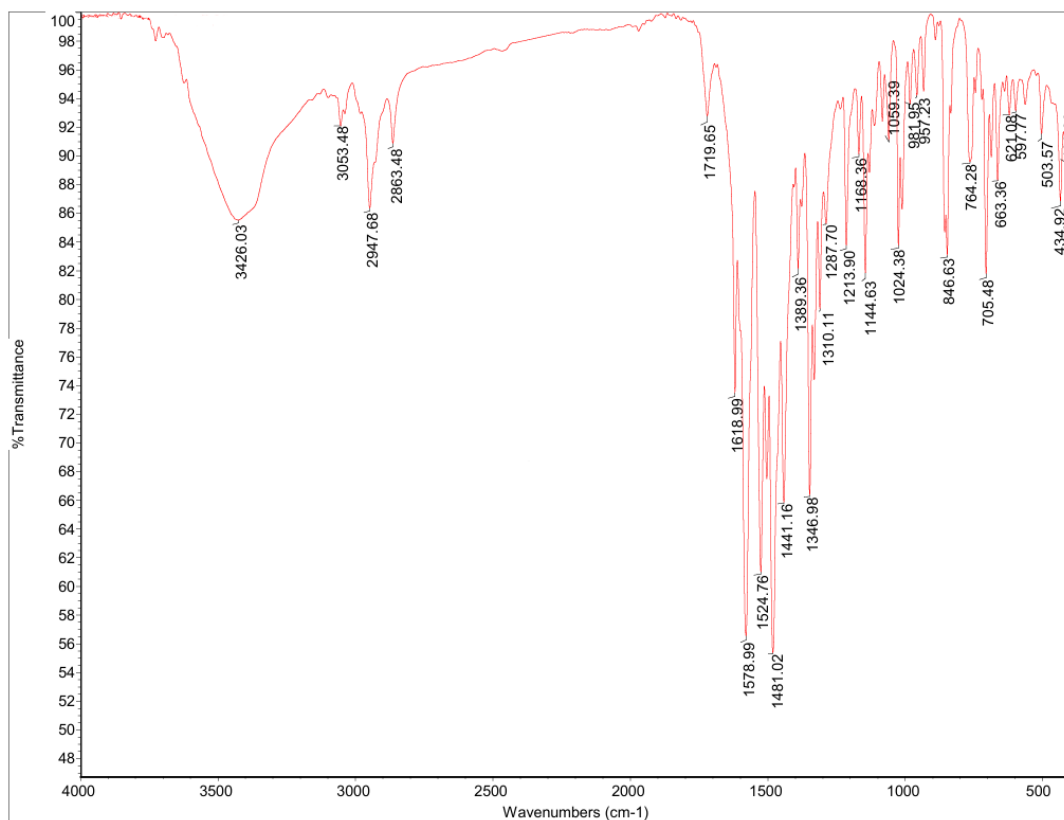


Figura 8.37. Espectro FT-IR MUDEC-7 (Zn) (-NO₂ sustituido). (Elaboración propia).

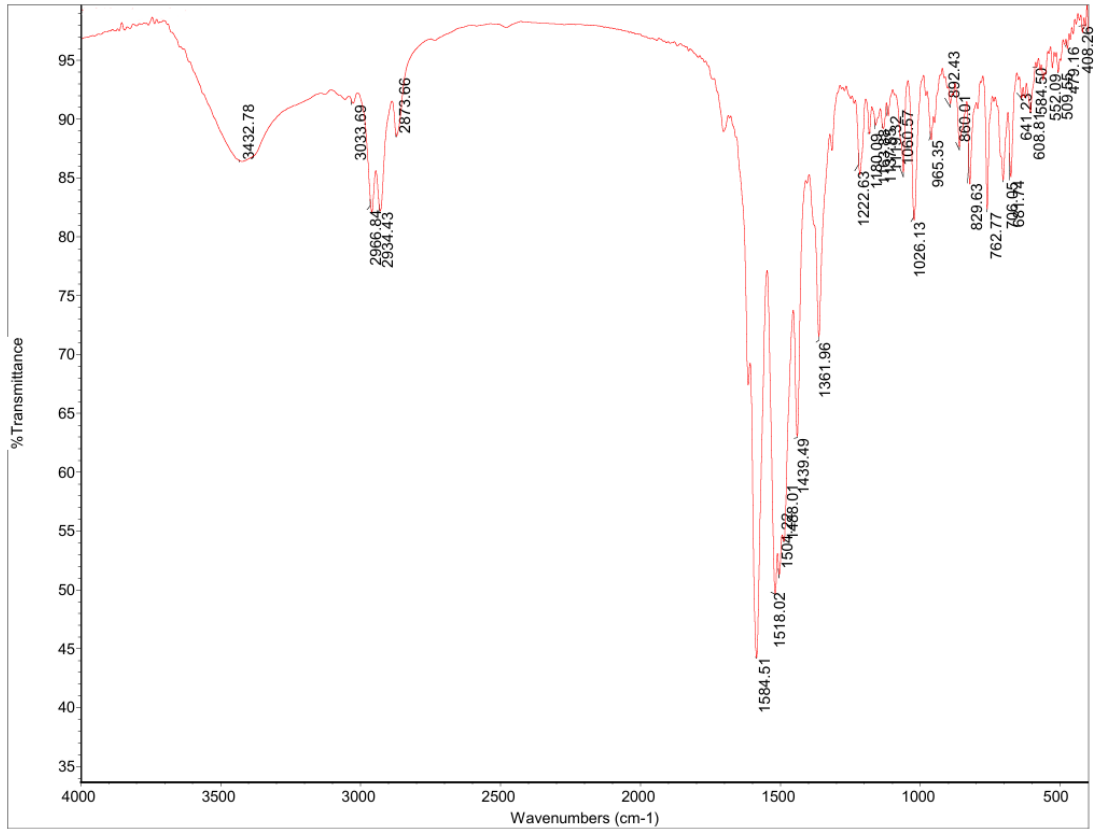


Figura 8.38. Espectro FT-IR MUDEC-8 (Zn) (-CH₃ sustituido). (Elaboración propia).

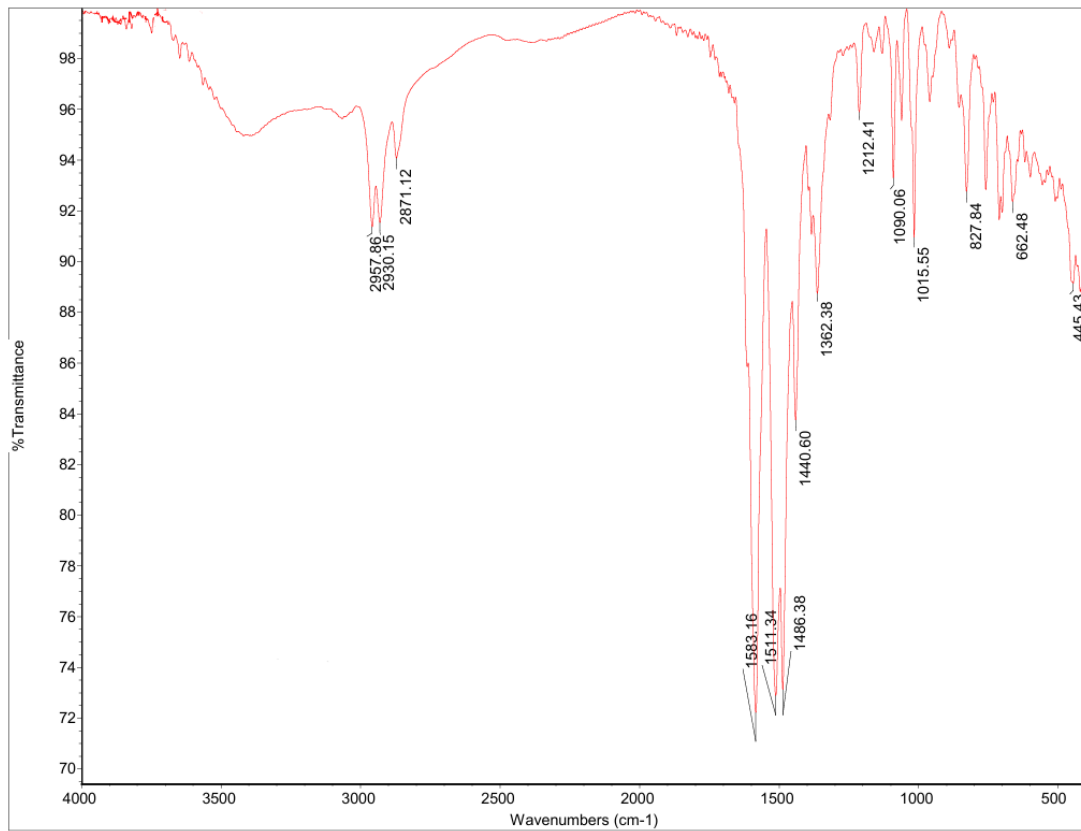


Figura 8.39. Espectro FT-IR MUDEC-9 (Zn) (-Cl sustituido). (Elaboración propia).

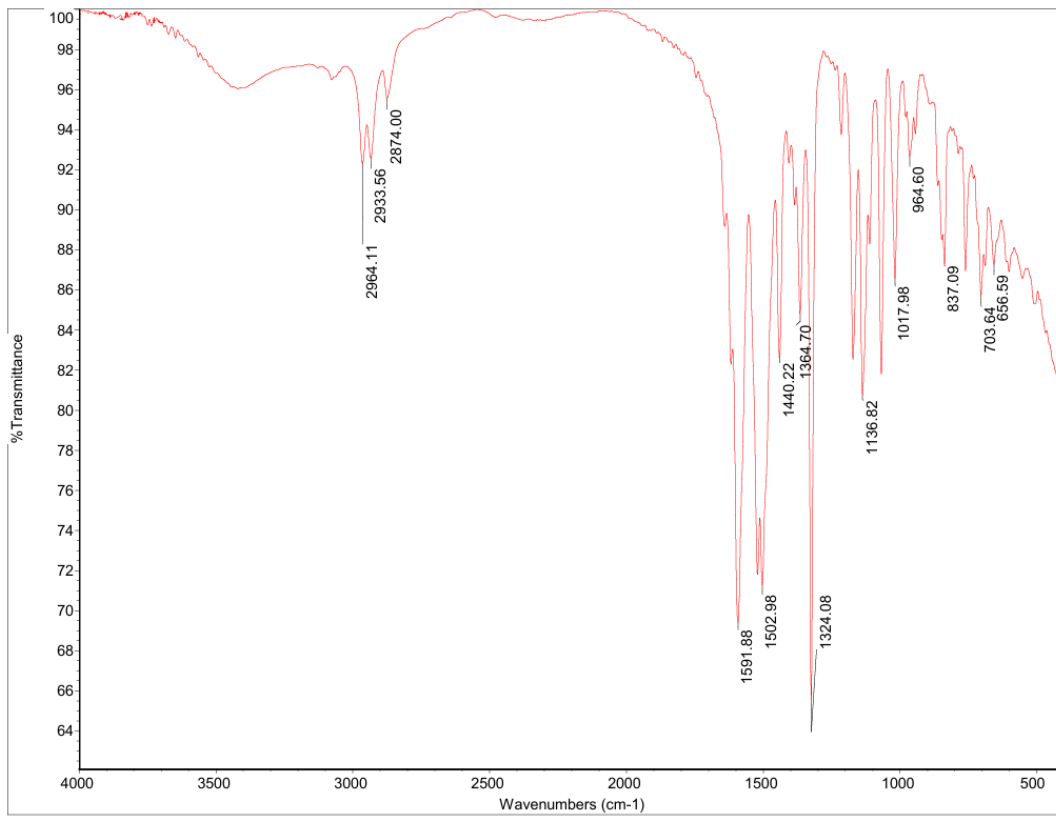


Figura 8.40. Espectro FT-IR MUDEC-10 (Zn) (-CF₃ sustituido). (Elaboración propia).

Tabla 8.1. Método HPLC desarrollado para el análisis de compuestos nitroaromáticos en disolución acuosa. (Elaboración propia).

Fase estacionaria	Columna Nucleodur® c18 de 250x4.6 mm		
Fase móvil	Tiempo (min)	H ₂ O (%)	ACN (%)
Gradiente	0.0	40.0	60.0
	8.0	70.0	30.0
	15.0	70.0	30.0
Volumen de inyección	20 µL		
Flujo	1 mL/min		
Longitud de onda detector	254 nm		
Temperatura homo columna	25 °C		

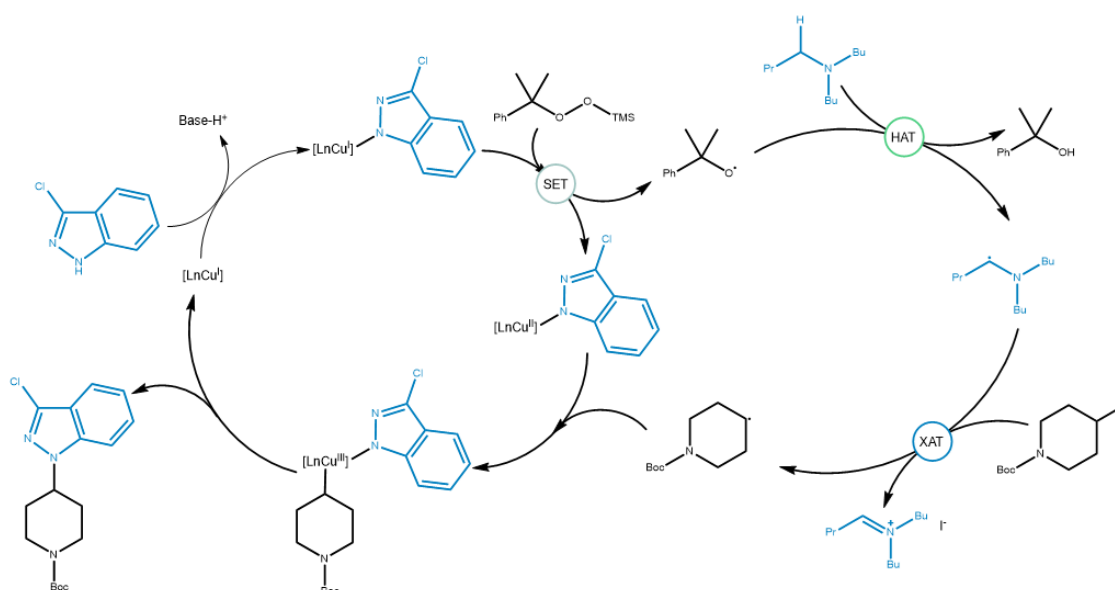


Figura 8.41. Mecanismo de reacción propuesto para la alquilación mediada por cobre y radicales. (Adaptado).⁷⁴

Tabla 8.3. Distancias y ángulos de enlace de Zinc (II) en el MOF. (Elaboración propia).

Átomo 1	Átomo 2	d 1-2 (Å)	Átomo 3	Angulo 2-1-3 (°)
Zn01 _a	O002 _b	2.104(7)	N00A	88.3(2)
Zn01 _a	O002 _b	2.104(7)	N004 _e	102.5(2)
Zn01 _a	O002 _b	2.104(7)	N007 _d	76.6(2)
Zn01 _a	O002 _b	2.104(7)	O003 _c	162.0(2)
Zn01 _a	O003 _c	2.112(6)	N007 _d	88.5(2)
Zn01 _a	O003 _c	2.112(6)	N004 _e	93.3(2)
Zn01 _a	O003 _c	2.112(6)	N00A	90.2(2)
Zn01 _a	N007 _d	2.052(5)	N004 _e	118.0(3)

Zn01 _a	N00A	2.080(5)	N007 _d	118.7(2)
Zn01 _a	N004 _e	2.018(8)	N00A	123.3(2)
Códigos de simetría: (a) 1-x, -x+y, 1/2+z; (b) -x+y, 1-x, z; (c) -x+y, 1-x, z; (d) -x+y, 1-x, z; (e) 1-x, -x+y, 1/2+z.				

Cinética MUDEC-OCH₃

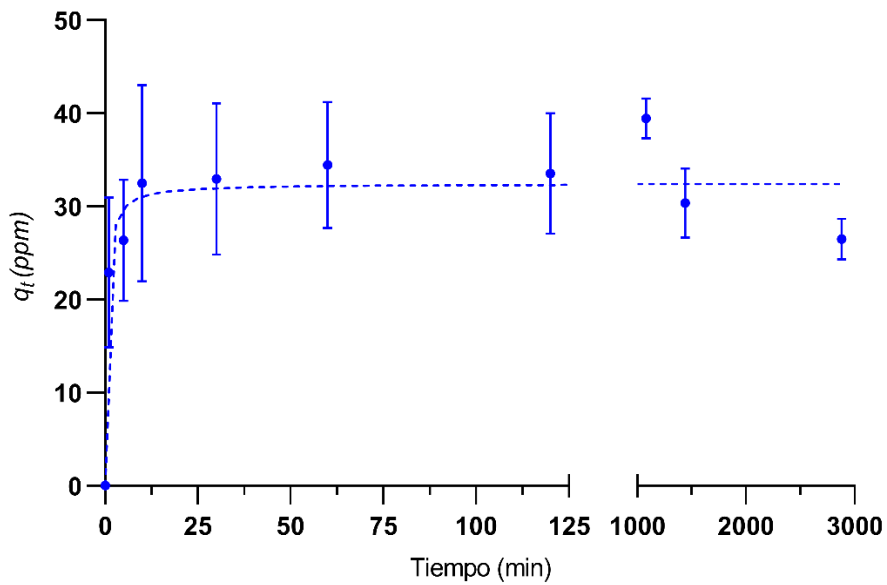


Figura 8.42. Cinética de adsorción MOF-OCH₃ (Elaboración propia).

Cinética MUDEC-NO₂

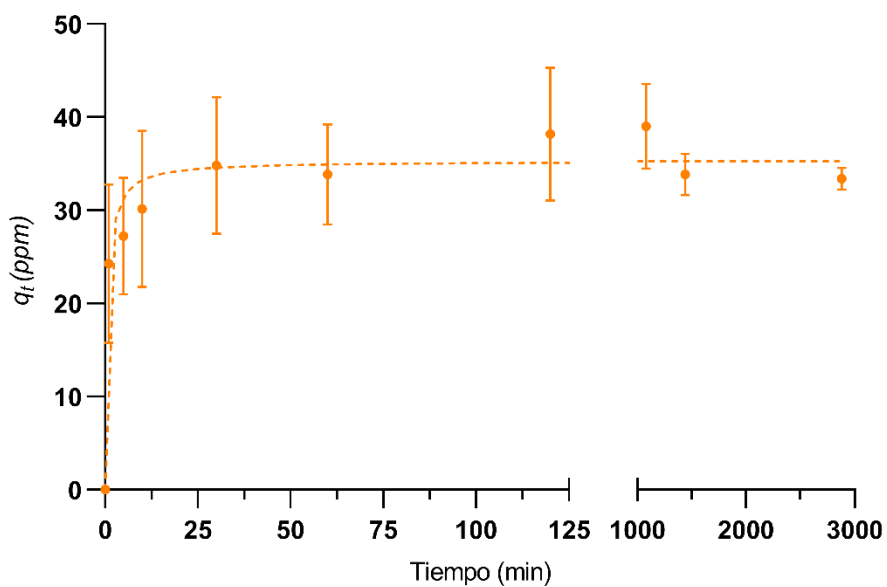


Figura 8.43. Cinética de adsorción MOF-NO₂ (Elaboración propia).

Cinética MUDEC-CH₃

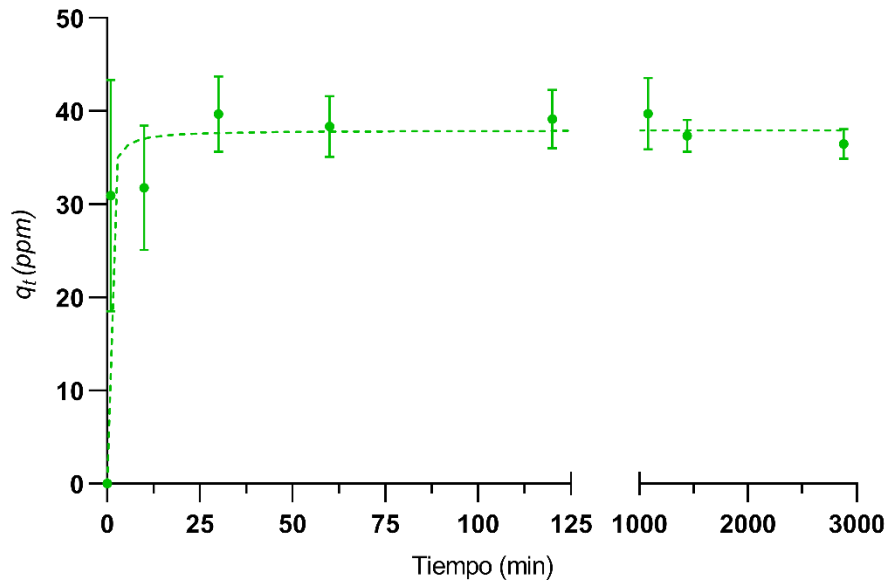


Figura 8.44. Cinética de adsorción MOF-CH₃ (Elaboración propia).

Cinética MUDEC-Cl

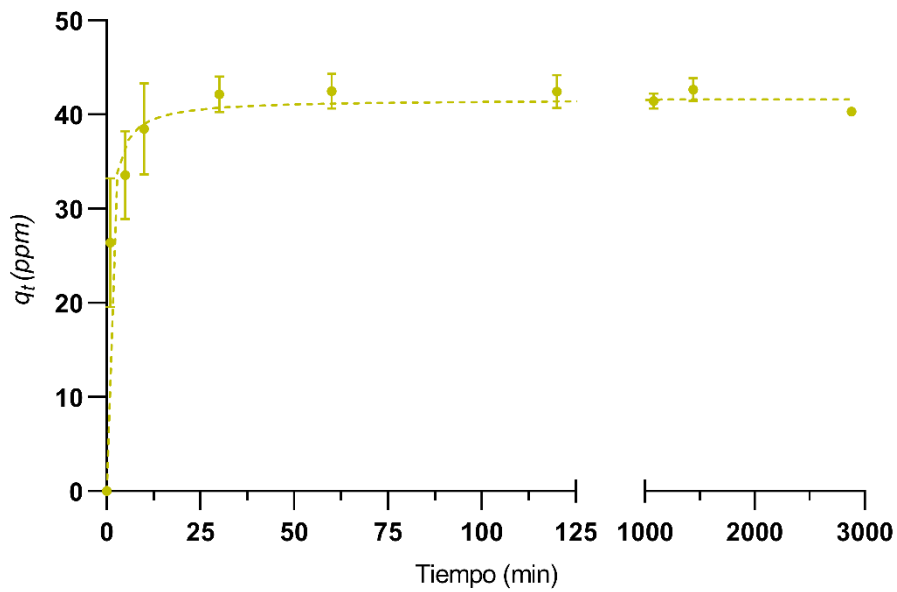


Figura 8.45. Cinética de adsorción MOF-Cl (Elaboración propia).

Cinética MUDEC-CF₃

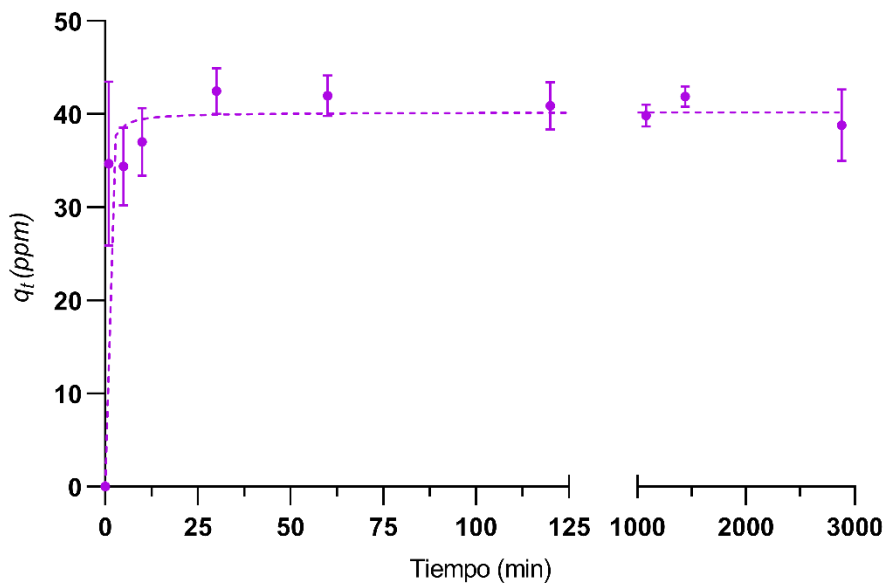


Figura 8.46. Cinética de adsorción MOF-CF₃ (Elaboración propia).

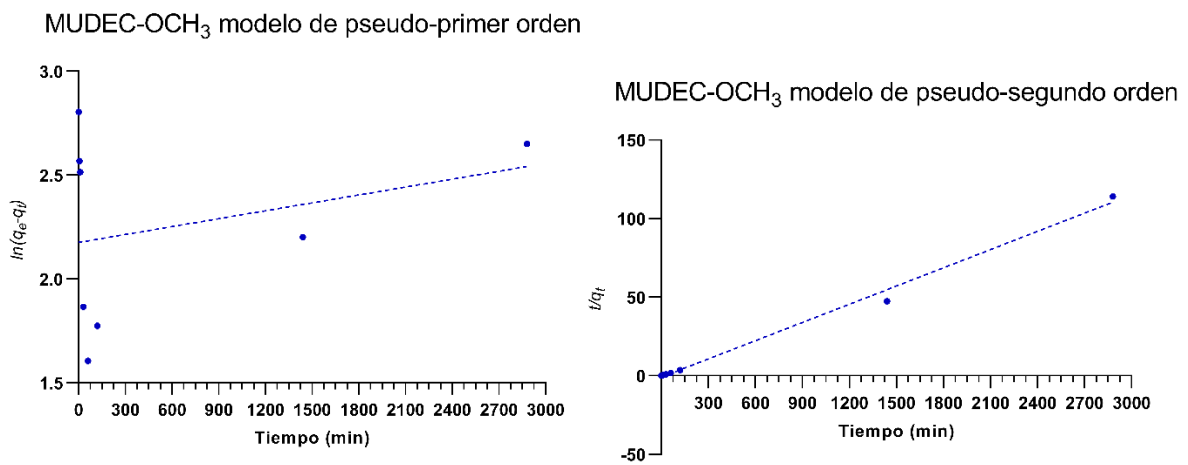
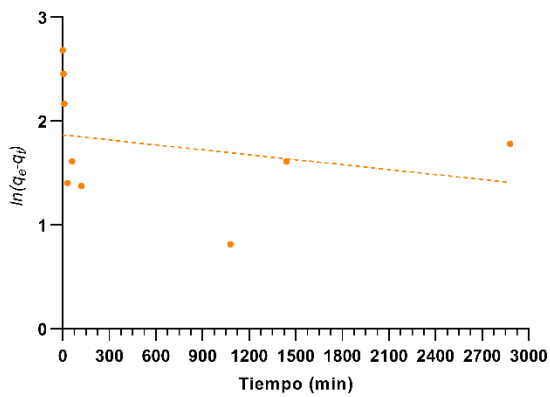


Figura 8.47. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-OCH₃. (Elaboración propia).

MUDEC-NO₂ modelo de pseudo-primer orden



MUDEC-NO₂ modelo de pseudo-segundo orden

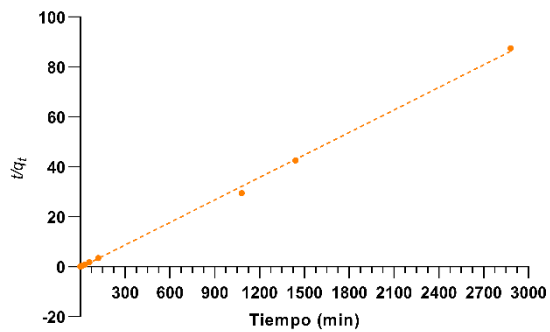
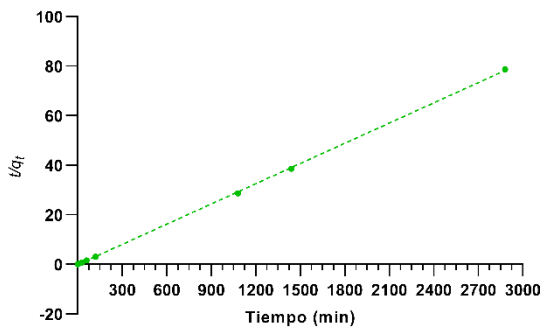


Figura 8.48. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-NO₂. (Elaboración propia).

MUDEC-CH₃ modelo de pseudo-segundo orden



MUDEC-CH₃ modelo de pseudo-primer orden

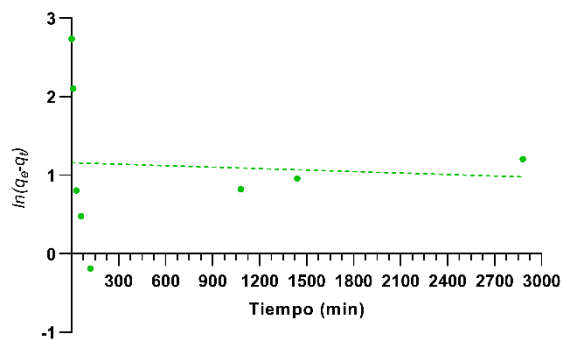
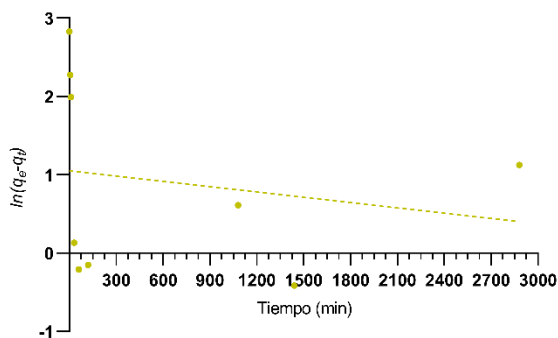


Figura 8.49. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-CH₃. (Elaboración propia).

MUDEC-Cl modelo de pseudo-primer orden



MUDEC-Cl modelo de pseudo-segundo orden

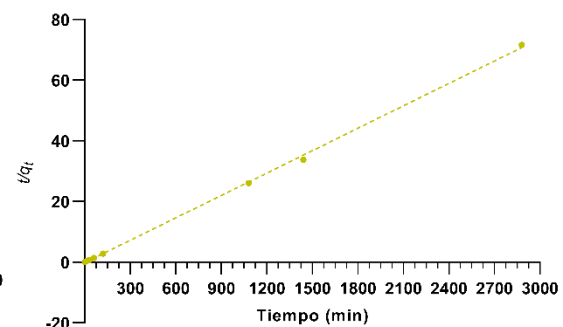


Figura 8.50. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-Cl. (Elaboración propia).

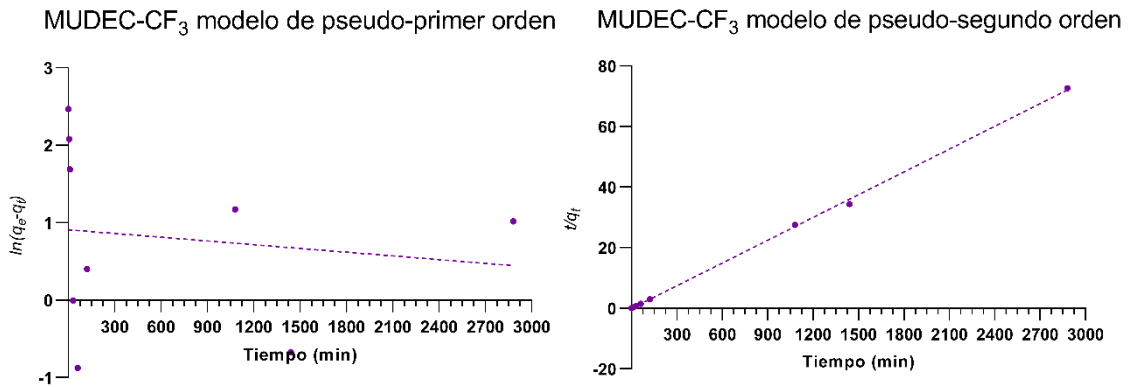


Figura 8.51. Modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el MOF-CF₃. (Elaboración propia).

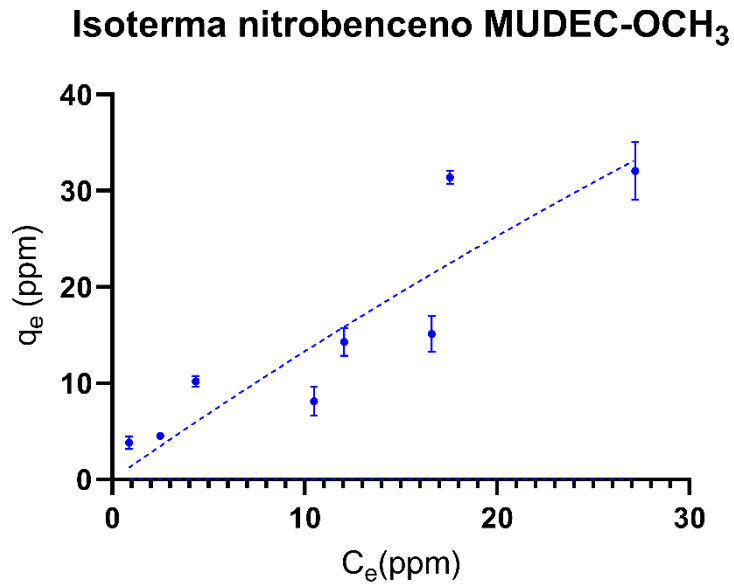


Figura 8.52. Isoterma de adsorción MOF-OCH₃ (Elaboración propia).

Isoterma nitrobenceno MUDEC-NO₂

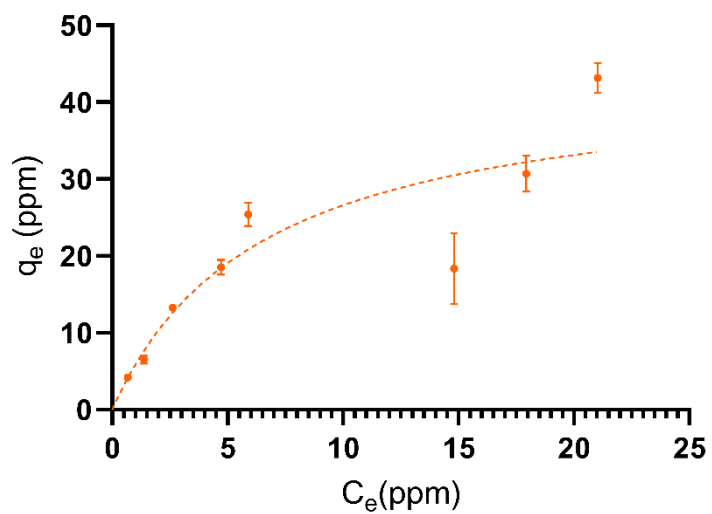


Figura 8.53. Isoterma de adsorción MOF-NO₂ (Elaboración propia).

Isoterma nitrobenceno MUDEC-CH₃

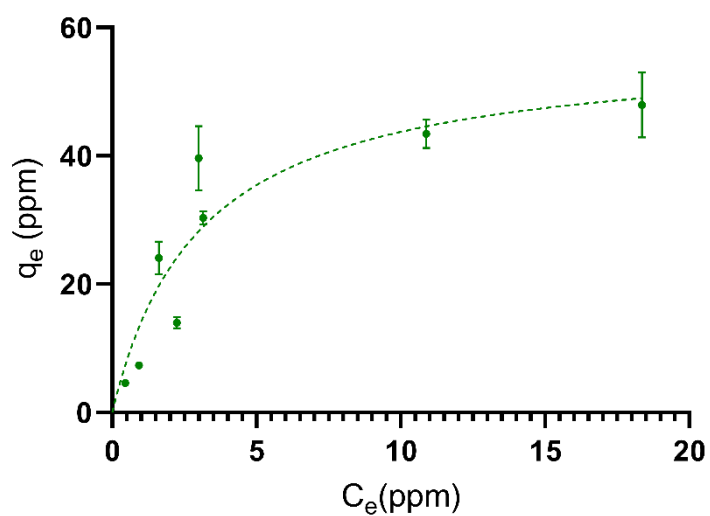


Figura 8.54. Isoterma de adsorción MOF-CH₃ (Elaboración propia).

Isoterma nitrobencono MUDEC-Cl

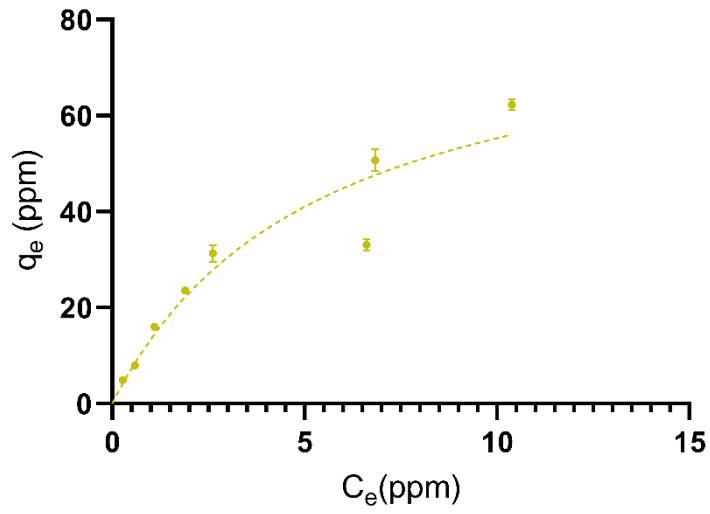


Figura 8.55. Isoterma de adsorción MOF-Cl (Elaboración propia).

Isoterma nitrobencono MUDEC-CF₃

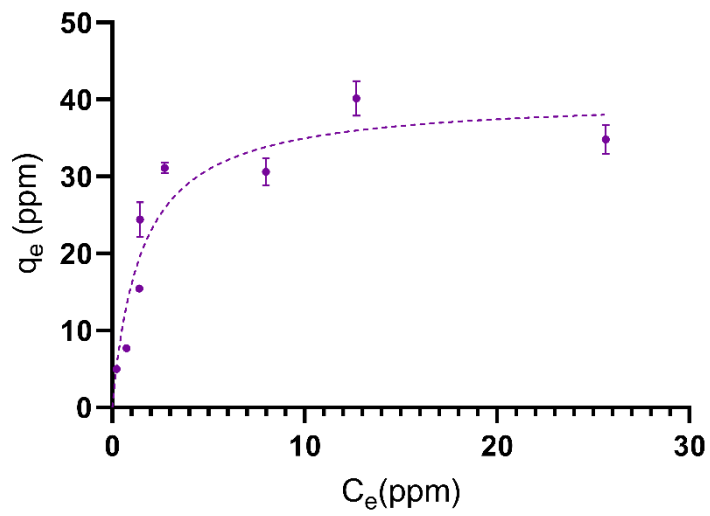
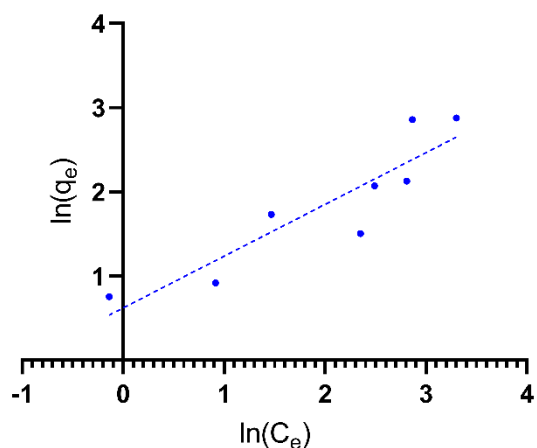


Figura 8.56. Isoterma de adsorción MOF-CF₃ (Elaboración propia).

MUDEC-OCH₃ modelo de Freundlich



MUDEC-OCH₃ modelo de Langmuir

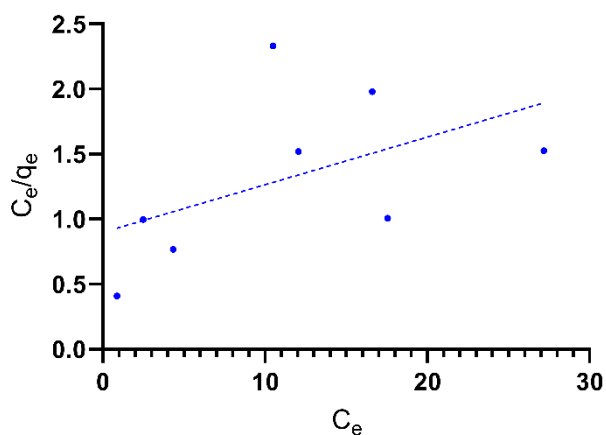
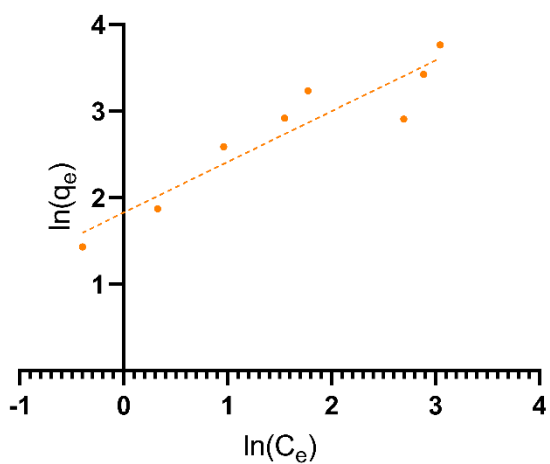


Figura 8.57. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-OCH₃ (Elaboración propia).

MUDEC-NO₂ modelo de Freundlich



MUDEC-NO₂ modelo de Langmuir

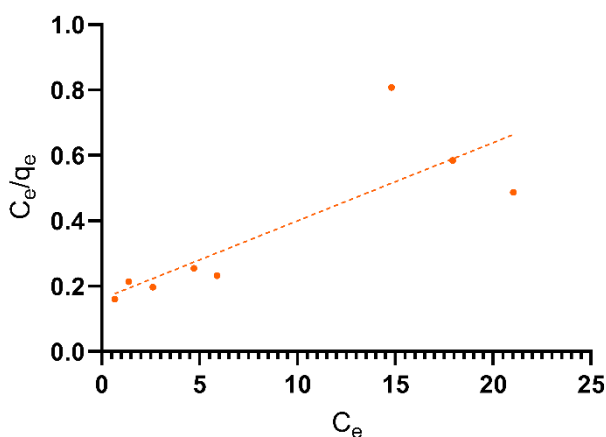
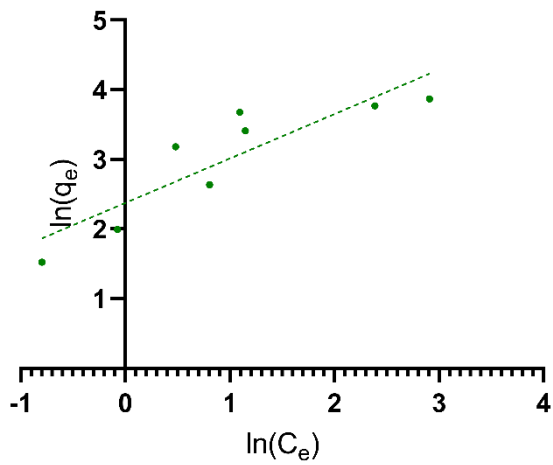


Figura 8.58. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-NO₂ (Elaboración propia).

MUDEC-CH₃ modelo de Freundlich



MUDEC-CH₃ modelo de Langmuir

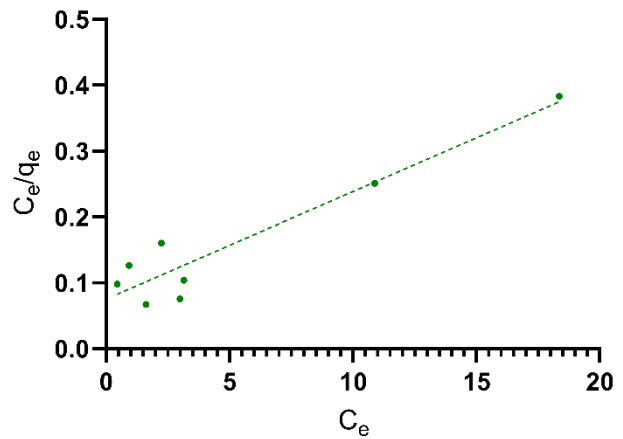
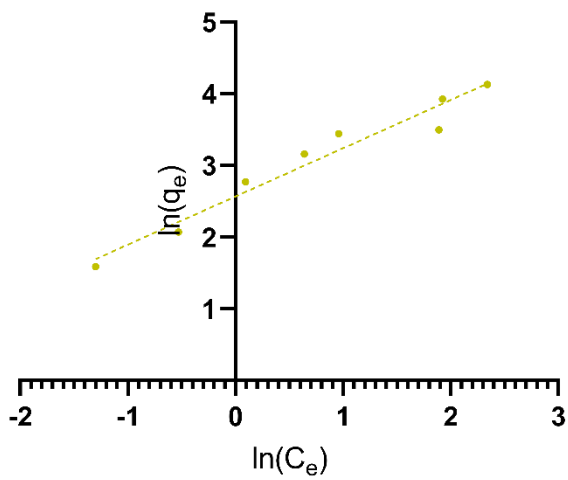


Figura 8.59. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-CH₃ (Elaboración propia).

MUDEC-Cl modelo de Freundlich



MUDEC-Cl modelo de Langmuir

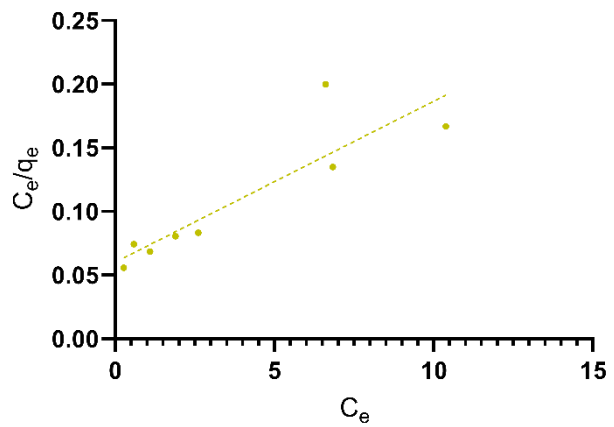
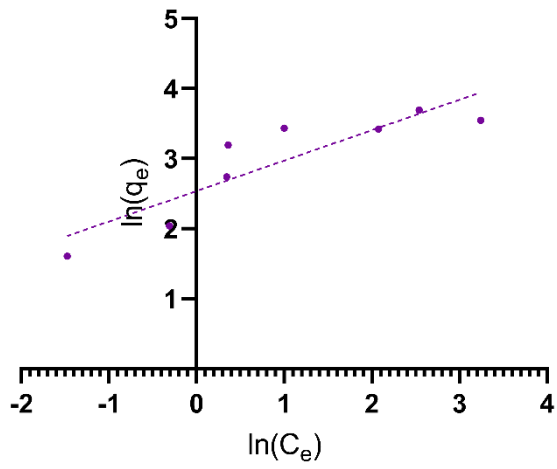


Figura 8.60. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-Cl (Elaboración propia).

MUDEC-CF₃ modelo de Freundlich



MUDEC-CF₃ modelo de Langmuir

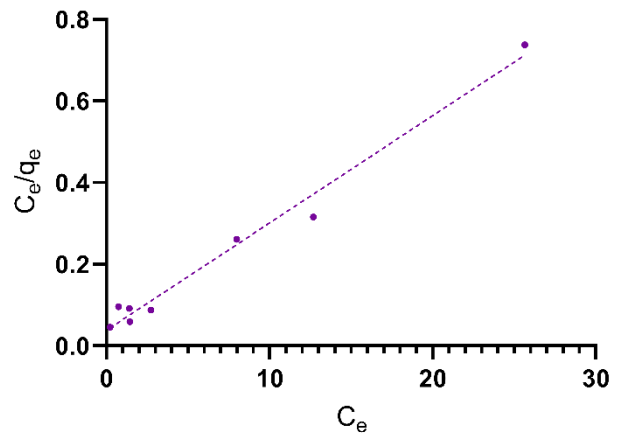


Figura 8.61. Modelos de Freundlich y Langmuir para el MOF-CF₃ (Elaboración propia).