

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA

SÍNTESIS
DE UN NUEVO POLÍMERO METAL-ORGÁNICO A PARTIR DE UN
TRIAZOCOMPUESTO Y ZINC

Leonel Alejandro Flores Ramírez

Químico

Guatemala, marzo de 2024

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA



SÍNTESIS
DE UN NUEVO POLÍMERO METAL-ORGÁNICO A PARTIR DE UN
TRIAZOCOMPUUESTO Y ZINC

INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR:

LEONEL ALEJANDRO FLORES RAMÍREZ

PARA OPTAR AL TÍTULO DE
QUÍMICO

GUATEMALA, MARZO DE 2024

Junta Directiva

Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Decano en funciones
M. Sc. Bessie Abigail Orozco Ramírez	Secretaria
Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal I
Dr. Roberto Enrique Flores Arzú	Vocal II
Lic. Carlos Manuel Maldonado Aguilera	Vocal III
Br. Carmen Amalia Rodríguez Ortiz	Vocal IV
Br. Paola Margarita Gaitán Valladares	Vocal V

Agradecimientos

A Dios por darme la sabiduría para poder alcanzar una meta más en mi vida.

A mis padres y hermanos biológicos por su apoyo y por estar siempre pendientes de mí. A Sol por tu cariño y apoyo desde siempre. A mi pastor Tito Pérez, al pastor Hugo Ajuchan y hermanos en Cristo de Iglesia Judá, Ministerios Ebenezer, en especial Armando Garniga, Alice de Garniga, Edgar Tohon, Claudia López, Edgar Samayoa y Esdras Aguilar por sus oraciones, enseñanzas, apoyo y exhortaciones.

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala, por haberme formado científica, académica y profesionalmente.

Al departamento de Química Orgánica y al Laboratorio de toxicología “Julio Valladarez” (en especial a la M. S. Carolina Guzmán) de la Escuela de Química Farmacéutica, ambos de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, de la Universidad de San Carlos de Guatemala, por proveer el espacio, insumos y equipos para la realización de esta investigación.

Al laboratorio de Precursores Organometálicos del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México por proporcionar la instrumentación para los experimentos de caracterización de FTIR, RMN y UV-Visible de los productos obtenidos y al laboratorio del Dr. Heriberto Pfeiffer del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por brindar el apoyo para la caracterización por PXRD, TGA y Área superficial.

Al Dr. Byron López Mayorga, por asesorar esta investigación de tesis y a Allan Vásquez por su apoyo en los cálculos computacionales realizados.

Al M. S. Omar Velásquez y al Dr. Abraham Mencos por su colaboración durante el proceso de revisión de este trabajo de tesis.

A cada uno de mis compañeros de promoción de la carrera por la ayuda que en distintas ocasiones me brindaron.

A cada catedrático que en los distintos cursos contribuyó a mi formación, en especial los licenciados Mario Rodas, Rodrigo Wolford, Manuel Muñoz, Ricardo Veliz, Nora Guzmán, Dr. Francisco Pérez y Dra. Silvia Echeverría.

A la licenciada Nohemí Orozco y su hermana Isabel Orozco por la ayuda y apoyo que me brindaron desde un inicio en la carrera.

Al licenciado Oswaldo Martínez y a la licenciada Patricia Navas por introducirme en esta ciencia con la formación brindada durante el proceso de olimpiadas de química.

Dedicatoria

A Dios en su cuádrimensión (Altísimo, Padre, Hijo y Espíritu Santo), *“Porque el Señor es el que da la sabiduría; el conocimiento y la ciencia brotan de sus labios”* Prov. 2:6 (PDT).

A mis padres biológicos por su ejemplo y por el esfuerzo que siempre han realizado por mí.

A Sol por siempre darme palabras de ánimo.

A mi pastor Tito Pérez por sus enseñanzas sobre ser esforzado y diligente.

A mis amigos Kevin, Emileé, Fede, Álvaro, Cristel y Christa por acompañarme durante toda la carrera.

Al Dr. Byron López por haberme instruido en la investigación científica, por enseñarme tantas cosas en el laboratorio de química orgánica y sobre todo por tu amistad y confianza.

A José León, Allan Vásquez y Mafer Figueroa por su amistad y los momentos que vivimos durante el proyecto de azopolímeros.

ÍNDICE

1. Resumen.....	8
2. Introducción	10
3. Antecedentes	12
4. Justificación.....	21
5. Objetivos	23
5.1. General:	23
5.2. Específicos:	23
6. Hipótesis.....	24
7. Materiales y Métodos	25
7.1. Universo de trabajo.....	25
7.2. Cristalería	25
7.3. Materiales, equipos e instrumentos.....	25
7.4. Reactivos.....	26
7.5. Procedimiento	26
7.6. Diseño experimental	30
8. Resultados	33
9. Discusión.....	40
10. Conclusiones	46
11. Recomendaciones	49
12. Referencias.....	50
13. Anexos	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estructura del azobenceno.....	16
Figura 2	Ruta de síntesis para la obtención del compuesto LTazo.....	28
Figura 3	Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenido de MtazoZn	35
Figura 4	Espectros infrarrojos de los compuestos sintetizados.....	35
Figura 5	Barrido UV-Vis del compuesto LTazo en metanol.....	36
Figura 6	Análisis Termogravimétrico de MtazoZn.....	37
Figura 7	Estructura del compuesto LTazo.	37
Figura 8	Patrón de difracción de rayos X de polvo de MtazoZn.....	38
Figura 9	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H del ligante sintetizado	38
Figura 10	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C del ligante sintetizado	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Rendimientos de reacción obtenidos.....	33
Tabla 2	Señales obtenidas en la caracterización mediante técnicas espectroscópicas de los productos obtenidos.....	34
Tabla 3	Análisis óptico en la región UV-Vis de LTazo.....	33
Tabla 4	Contribución teórica de transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares en los máximos de absorción principales.....	34
Tabla 5	Características fisicoquímicas obtenidas por medio de análisis BET de MtazoZn ..	35

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1	Gráfico del coeficiente de absortividad molar del ligante LTazo en disolución de ..	56
Anexo 2	Espectro UV-Vis del ligante LTazo obtenido mediante cálculo computacional	56
Anexo 3	Síntesis del ligante LTazo	57
Anexo 4	Filtración al vacío del producto obtenido de la reacción de diazotización (LTazo). ..	57
Anexo 5	Ligante LTazo recién sintetizado en disolución acuosa	58
Anexo 6	Síntesis del material MtazoZn	58
Anexo 7	Tesista durante el análisis de absorción atómica del material MtazoZn.....	59
Anexo 8	Diagrama de orbital HOMO de LTazo.	59
Anexo 9	Diagrama de orbital LUMO+2 de LTazo.	60
Anexo 10	Diagrama de orbital LUMO de LTazo.	60
Anexo 11	Diagrama de orbital HOMO-1 de LTazo.	61

1. Resumen

En la presente investigación se realizó la síntesis de un triazocompuesto (LTazo) a partir de floroglucinol y ácido 4-aminobenzoico por medio de una reacción de diazotización. El producto fue caracterizado por medio de espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y de carbono-13 (RMN ^{13}C). También se realizó un estudio óptico por medio de espectroscopía UV-Visible, realizando barridos en disolución de metanol para la obtención de máximos de absorción y coeficientes de absortividad molar. Los máximos de absorción también se validaron mediante cálculos computacionales utilizando DFT.

Seguidamente, el compuesto LTazo se utilizó como ligante para la obtención de un polímero metal-orgánico con cinc (MtazoZn). El compuesto obtenido se caracterizó por medio de FTIR, por la técnica de difracción de rayos X de polvo (PXRD) y por termogravimetría (TGA). El área superficial del material fue obtenida mediante el método de adsorción de nitrógeno, analizando la isoterma con el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET). El porcentaje de cinc coordinado al ligante se obtuvo por medio de espectroscopia de absorción atómica (AA)

La caracterización del ligante (LTazo) por RMN ^1H y RMN ^{13}C mostró que efectivamente se obtuvo la estructura esperada y abrió la ventana para posteriores estudios y aplicaciones por la posible formación de un tautómero. En el análisis por UV-Visible, los máximos de absorción obtenidos, coincidieron con el color observado de la disolución y los valores calculados computacionalmente fueron adecuados. En el caso del material MtazoZn la información recabada por medio de PXRD permitió afirmar que el compuesto puede considerarse como amorfo. Así mismo, el termograma obtenido, mostró una muy buena estabilidad térmica por debajo de los 300 °C. Por otro lado, la isoterma BET indicó un área superficial de 194,87 m²/g para MtazoZn y que se encuentra en el límite de los materiales mesoporos y los microporosos.

Por último, los porcentajes de rendimiento difirieron bastante al comparar ambas reacciones realizadas, siendo el porcentaje de LTazo bastante similar a otros

trabajos de azocompuestos reportados, mientras que para MtazoZn, fue un tanto más complicado realizar una comparación al no haber precedentes de algún material metal orgánico con LTazo hasta ahora. Así también, los espectros de infrarrojo tanto para LTazo como para MtazoZn, mostraron las señales características de los grupos azo, de los grupos carboxílicos, y de la unión de carboxilatos a cinc, lo que permitió confirmar que efectivamente se logró la coordinación del ligante LTazo con cinc.

2. Introducción

Los complejos o compuestos de coordinación son un tipo de compuestos químicos formados por un metal rodeado con otras especies químicas a las que se les suele llamar ligantes, unidos por medio de enlaces de coordinación, estos pueden ser moléculas neutras o cargadas que poseen un par electrónico disponible para compartir (Skoog et al., 2015). Su obtención y aplicaciones han sido el centro de estudio a lo largo del siglo XX y en los últimos años se han desarrollado nuevos ligantes orgánicos que les proporcionan nuevas propiedades y aplicaciones que son de gran interés como, por ejemplo: Las metaloenzimas y la catálisis (Matsuo et al., 2019; Ramazan et al., 2007).

La química de coordinación ha avanzado y actualmente tiene distintas aplicaciones como la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos contaminantes, compuestos con propiedades antioxidantes, materiales con propiedades fotoluminiscentes, compuestos inhibidores de enzimas, entre otros, (Wang et al., 2015; Avci et al., 2019; Mantasha et al., 2019). Además, estos compuestos han servido de fundamento y base para la química supramolecular; que es una rama de la química que trata sobre la relación de moléculas a través de interacciones no covalentes para la formación de estructuras más complejas. Entre esas estructuras se encuentran los Marcos metálicos orgánicos (MOFS); compuestos altamente porosos que pueden ser obtenidos por medio de autoensamblaje molecular haciendo uso de cationes metálicos y que a su vez poseen características interesantes y diversas aplicaciones (Liang et al, 2019).

Por otro lado, actualmente, los azocompuestos son compuestos orgánicos altamente utilizados y estudiados pues gracias a su estructura y comportamiento, pueden ser usados en una amplia cantidad de aplicaciones cómo: Colorantes o pigmentos, contribuyendo al 50% de los colorantes artificiales utilizados actualmente (Aljamali y Hassen, 2021), aplicaciones fotoeléctricas (Mondal y Mukherjee, 2018), sistemas de impresión, tecnología de almacenamiento óptico (Madihlagan et al., 2019) y química analítica en estudios colorimétricos (Snigur et al., 2018). Recientemente, ha habido estudios exploratorios relacionados con

biomedicina, como inhibidores en la formación de proteínas y ARN, como antibacterianos y su empleo en la industria cosmética (Ramazan et al., 2007).

Tanto los azocompuestos como los compuestos de coordinación usualmente poseen longitudes de absorción y emisión en la región visible del espectro electromagnético que les proveen de colores característicos. Un comportamiento que estos compuestos pueden mostrar es un cambio de longitud de onda observada en el espectro UV-visible cuando las moléculas interaccionan con distintos disolventes o en algunos casos al modificar el pH del medio. Esto es útil como prueba preliminar para el potencial uso de un material en óptica no lineal, en la determinación de la polaridad de un disolvente, en la sensibilización de celdas solares, entre otras aplicaciones. A este fenómeno se le conoce como solvatocromismo y es un efecto estudiado en compuestos cromóforos con posibles aplicaciones ópticas (Marini et al., 2010).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, es posible la obtención de azocompuestos que dentro de su estructura posean grupos funcionales que permitan su aplicación como ligantes en la síntesis de compuestos de coordinación. En el presente trabajo se sintetizó un triazocompuesto (LTazo), partiendo de fluoroglucinol y ácido 4-aminobenzóico, por medio de una reacción de diazotización, que posteriormente se coordina con cinc. Esto con el fin de proporcionar una metodología y un precedente en el uso del ligante mencionado, debido a que es de gran importancia el estudio básico de nuevos complejos de coordinación, ya que anteriormente LTazo fue reportado por Leilei y colaboradores, sin embargo, era necesario ampliar la exploración, caracterización, estudio de estabilidad y posibles aplicaciones que se le podrían dar a este compuesto en investigaciones posteriores.

3. Antecedentes

Una de las primeras aplicaciones de la química de coordinación fue como mordientes para fijar tintes a las telas y hay evidencia del teñido de telas desde el año 7000 a. C. La inmersión de la tela en la solución de tinte a veces daba colores permanentes que no se quitaban con el lavado, pero en otros casos se necesitaban sustancias llamadas mordientes (del francés *mordre*, morder) para dar colores estables al agua. Una descripción muy temprana de compuestos de coordinación de amoníaco, se encuentra en el trabajo del siglo XVI de Andreas Libavius, quien describió un color azul en la reacción del latón con amoníaco acuoso dejando una gruesa armadura de latón durante la noche en un recipiente que contenía agua de cal y sal amoniacal, emergiendo de un color azul (Constable, 2020).

También se puede mencionar uno de los primeros usos "modernos" de química de coordinación se encuentra en la historia del pigmento azul de Prusia, aunque cabe mencionar que esto se relaciona más con el descubrimiento fortuito de un compuesto de coordinación con potencial comercial que con una investigación sistemática de la química de coordinación (Constable, 2020).

En 1765 William Lewis realizó una publicación en donde se muestra una descripción muy temprana y detallada del comportamiento en solución de los compuestos de coordinación. Lewis discutió muchos aspectos de la química y la metalurgia en este informe, aunque el punto de mayor interés son sus descripciones de los compuestos de oro y platino. Describió el color amarillo del ion $[\text{AuCl}_4]^-$ obtenido después de que el oro se disuelve en agua regia y el aislamiento de los compuestos sólidos $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ y $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Al discutir la química del platino, describió la disolución del metal en agua regia, el aislamiento de especies sólidas de hexacloroplatinato (IV) y algunos materiales rojos o amarillos de la reacción con cloruro de amonio que posiblemente eran isómeros de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (Constable, 2020).

Con el avance de la química y la introducción del concepto de "valencia", que sirvió bien a la química orgánica, en parte porque el carbono es un elemento que se comporta de manera predecible. Sin embargo, en química inorgánica, la historia

era diferente e incluso en su publicación original, Edward Frankland, a quien se atribuye que formuló por primera vez este concepto, señaló que un elemento podía tener varias valencias diferentes. En contraste, Kekulé propuso una valencia fija para los elementos, estableciendo así una distinción entre el poder combinatorio y la valencia. Kekulé explicó las estructuras de los compuestos orgánicos con una valencia fija de cuatro para el carbono, tres para el nitrógeno y dos para el oxígeno. Los compuestos inorgánicos eran un problema para Kekulé e introdujo el concepto de compuestos moleculares para evitar la necesidad de valencia variable: formuló PCl_5 como PCl^3 , Cl^2 , que evolucionó a $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ y así originó la “notación de puntos” ampliamente utilizada en fórmulas como $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ y $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Constable, 2020).

Werner y Jørgensen también son parte de la historia de la química de coordinación, ya que vale la pena enfatizar que el modelo de Werner se formuló inicialmente utilizando la gran cantidad de datos experimentales publicados por Jørgensen y se modificó secuencialmente para adaptarse a las críticas detalladas por este último. Inicialmente Werner pudo identificar dos tipos diferentes de valencia. La primera era la valencia primaria o ionizable (*Hauptvalenz*) y la segunda la valencia secundaria o no ionizable (*Nebenvalenz*). *Hauptvalenz* y *Nebenvalenz* son equivalentes al estado de oxidación y al número de coordinación en la nomenclatura moderna. Esta idea puso fin a la confusión entre valencia y estequiometría. Luego conjeturó que cada elemento tenía un *Hauptvalenz* y *Nebenvalenz* preferidos. Es fácil ver esto en funcionamiento: el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ tiene un *Nebenvalenz* (número de coordinación) de seis y un *Hauptvalenz* (estado de oxidación) de tres. Werner identificó valores de *Nebenvalenz* de 6, 4 y 2 en los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ y H_2NHgCl . Werner también parece haber sido el responsable de la descripción de los compuestos de coordinación como complejos, término que Jørgensen solo adoptó a partir de 1894 (Constable, 2020).

Así mismo, una de las propiedades evidentes de los compuestos de coordinación, es que a menudo tienen colores característicos y muchos de los primeros estudios describen los espectros visibles o UV-visibles. Sin embargo, no fue hasta después de 1900 que se inició con la documentación de los espectros de estos compuestos.

Aunque se propusieron muchos enfoques para comprender el enlace y los espectros de los compuestos de metales de transición, los primeros intentos exitosos de poner una base teórica en la química de coordinación que se expandía rápidamente, surgieron de una publicación de Hans Bethe en 1929. Este artículo investigó la influencia de un campo eléctrico en un átomo y mostró que el comportamiento de este dependía de la simetría del campo y el momento angular del átomo. Esto proporcionó la base para todos los desarrollos posteriores de la teoría del campo cristalino al describir el comportamiento de los electrones en los orbitales “*d*”. El modelo es puramente electrostático, en el que los ligandos se tratan como cargas puntuales negativas que tienen una interacción repulsiva con los electrones en el átomo o ion metálico. Esta publicación se limitó a una discusión de los efectos en los cristales y no se extendió al caso general de los compuestos de coordinación (Constable, 2020).

Más adelante, se introduce un concepto muy innovador pero con un enfoque fundamental basado en orbitales moleculares, en donde aparte de la formación de enlaces σ -M-L a lo largo del vector atómico donante de metal-ligante, se propuso el reconocimiento de que los orbitales “*p*” o los orbitales moleculares de simetría “*p*” en el ligante podrían interactuar con los orbitales no enlazantes del metal para dar enlaces metal-ligante de simetría “*p*”. Las consecuencias de estas interacciones dependían de la energía y la ocupación de los orbitales del ligante. En conjunto, los componentes de enlace “*s*” y “*p*” proporcionaron un modelo convincente y completo para explicar los espectros de absorción y un número significativo de las propiedades químicas de los complejos de metales de transición, junto con una racionalización para la formación de complejos de alto y bajo espín. Una revisión didáctica de Al Cotton de 1964 proporcionó una excelente descripción general de los éxitos de la teoría del campo de ligandos (Constable, 2020).

Actualmente, se ha propuesto de manera general, que los compuestos de coordinación se obtienen por medio un metal central que interacciona con pares de electrones de otros átomos que forman parte de una especie de ligante que puede ser orgánico, inorgánica o una mezcla. La especie donadora o ligante, debe tener al menos un par de electrones no compartidos disponibles para la formación de

enlaces, el agua, el amoníaco y los iones haluro son ligantes inorgánicos comunes. Además, los reactivos orgánicos que poseen dos o más grupos funcionales con posibilidad de donar un par electrónico, regularmente conducen a que la molécula adopte una estructura capaz de formar un anillo de 5 o 6 miembros en el momento de formar el enlace de coordinación (Skoog et al., 2015).

Por otro lado, los azocompuestos, también conocidos como pigmentos azoicos, son un tipo de compuestos orgánicos caracterizados por la presencia de al menos un grupo ($-N=N-$) en su estructura (Figura 1). Estos compuestos se obtienen generalmente a través de la reacción de una amina primaria y ácido nitroso, paso que permite generar una sal de diazonio que luego puede reaccionar con un anillo aromático activado para la obtención del correspondiente azocompuesto. Si la amina es alifática, la sal de diazonio es muy inestable e inmediatamente se degrada a gas nitrógeno para dar un carbocatión plano, que normalmente reacciona con un nucleófilo en un proceso SN_1 . La sal de diazonio puede, reaccionar con agua para dar un alcohol. Sin embargo, las aminas aromáticas permiten que, al formarse la sal de diazonio, el grupo N_2^+ tenga la posibilidad de deslocalizar la carga positiva en el sistema “pi” del grupo arilo (Clayden et al, 2012).

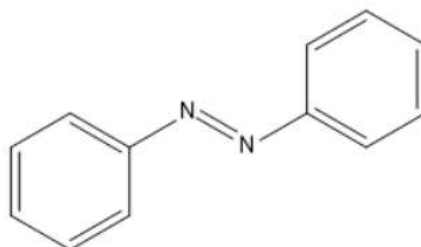
Con respecto a las aplicaciones de los azocompuestos, estos se utilizaron en la industria textil en el siglo XIX con el compuesto conocido como “Rojo Congo”, sin embargo, en los últimos años se han usado en diversas áreas de investigación, ya que pueden actuar como inhibidores en la formación de proteínas y ARN, además tienen usos medicinales, ya que actúan como antibacterianos aparte de su utilidad en la industria cosmética (Rui et al., 2011).

Otra de las aplicaciones prácticas que se han encontrado a los azocompuestos están su función como colorantes de materiales renovables, aplicaciones fotoelectrónicas, sistemas de impresión, tecnología de almacenamiento óptico y en química analítica (Ramazan et al., 2007). Usualmente puede distinguirse a los azocompuestos por sus coloraciones intensas y su estabilidad. Los azocompuestos pueden presentarse en un amplio espectro de colores, como amarillo, anaranjado, rojo, azul y verde (Fei et al., 2016). La coloración de dichos compuestos se debe a la presencia de enlaces conjugados a lo largo de la

estructura química, en la que se tiene la habilidad de absorber luz en la región visible (400 - 750 nm), por lo que se consideran cromóforos (Fei *et al.*, 2016).

Figura 1

Estructura del azobenceno.



Fuente: Elaboración propia con base en Patai, 1978.

Una característica muy interesante que presentan los compuestos cromóforos, es la del solvatocromismo, en la que se observan cambios en las longitudes de onda de dichos compuestos en diferentes disolventes debido a las interacciones que se den entre los sistemas de estudio. Esta propiedad se basa en observar al compuesto como un sistema de transferencia de carga intramolecular con un grupo donador, uno aceptor y un “puente” del tipo π , o simplemente una extensa conjugación a lo largo de la estructura. Los principales factores que se han investigado y que promueven este efecto es la formación de puentes de hidrógeno, la polaridad del disolvente, el pH y también las interacciones de los orbitales frontera *in silico* para obtener los respectivos análisis energéticos que conllevan al cambio de longitud de onda absorbida y/o emitida (Marini *et al.*, 2010).

Los compuestos de coordinación utilizando ligantes orgánicos con un grupo de ácido carboxílico se han estudiados extensamente. En 2015, Wang y colaboradores, realizaron la síntesis solvotérmica de cuatro nuevos compuestos de coordinación utilizando metales del tipo “ d^{10} ”, 1,10-fenantrolina (phen) y ácido 2,2',3,3'-oxidiftálico (2,2',3,3'-odpt), ácido 3,5-di(3,4-dicarboxilfenoxi) benzoico (dcpb) o 1,3-(3', 4'-carboxilfenoxi) benceno (dcpb) como reactivos. Los complejos fueron descritos como $[\text{Co}_2(\text{phen})_4(2, 2', 3, 3'-\text{H}_2\text{odpt})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{phen})_4(\text{H}_4\text{dcpb})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{phen}) (\text{H}_3\text{dcpb})]$ y $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{cb})]$. Estos

compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, FTIR, análisis elemental y espectroscopía UV-vis. Adicionalmente se realizaron pruebas de degradación del azul de metileno y naranja de metilo con lo cual este trabajo mostró una estrategia factible para la aplicación de compuestos de coordinación en la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos contaminantes (Wang *et al.*, 2015).

En 2019, Avci y colaboradores, realizaron la síntesis de tres nuevos complejos utilizando cinc, cobre y cobalto como metal central y como ligantes orgánicos 2,2'-dipiridilamina y con el grupo carboxílico al ácido 6-metilpiridin-2-carboxílico. Se estudiaron las estructuras cristalinas de dichos compuestos y su actividad en la inhibición de α -glucosidasa (Avci *et al.*, 2019).

De igual manera, en 2019, Liang y colaboradores, realizaron la síntesis de un polímero de coordinación con cinc como sensor multifuncional altamente selectivo para la detección de iones Cr (III), Cr (VI) y moléculas de TNP (2,4,6-trinitrofenol). Estos reactivos se disolvieron en una mezcla de disolventes de DMF/agua. Después de agitar durante media hora a temperatura ambiente, la mezcla se selló en un recipiente de acero inoxidable revestido de teflón, luego se calentó y se enfrió lentamente, obteniendo cristales característicos de color amarillo pálido. Para la caracterización del producto obtenido se realizó análisis elemental, espectroscopía UV-VIS, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X en polvo, fluorescencia de rayos X y espectroscopía de Infrarrojo.

Finalmente, el polímero de coordinación de $[Zn(tbda)]_n$ sintetizado mediante las condiciones solvotérmicas mostró alta termoestabilidad y excelente estabilidad de luminiscencia en pH de 3,0 a 12,0 en solución acuosa. Se descubrió que el compuesto puede servir como un sensor luminiscente de respuesta múltiple para la detección cuantitativa de iones Cr (III), Cr (VI) y moléculas de TNP (Liang *et al.*, 2019).

También en 2019, Mantasha y colaboradores llevaron a cabo la síntesis y estudio de estructuras cristalinas, fotoluminiscencia, propiedades magnéticas y antioxidantes, y análisis teórico de complejos de Zn(II) y Cu(II) y un ligante de

aminoalcohol soportado por aniones de benzoato. Para esta investigación en particular, se hizo uso de un ligando flexible, *N*-metildietanolamina (Me-deaH_2), como bloque de construcción principal y ácidos arilcarboxílico tales como el ácido benzoico (Hba) o el ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (H_3tca) como ligantes auxiliares y se utilizó NaOH como regulador de pH, además, se utilizaron diferentes procedimientos de síntesis.

Al final, los productos fueron cristales de tipo catiónico-aniónico que tenían una geometría octaédrica. Los datos analíticos elementales confirmaron la estequiometría propuesta de los complejos. A los compuestos obtenidos se les realizaron pruebas de caracterización a través de espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear. También se realizaron estudios cristalográficos a través de difracción de rayos X de monocristal. Los estudios de fluorescencia de estado sólido de los complejos presentes confirmaron sus prometedoras propiedades fotoluminiscentes en comparación con los ligandos por separado. También, se observó la capacidad de unión de ambos complejos con ADN. Por último, la evaluación de las propiedades antioxidantes mostraron que el complejo Zn(II) es un potente antioxidante (Mantasha *et al.*, 2019).

Si bien en el presente estudio no se buscará que el grupo “azo” sea donador de electrones al metal central del compuesto de coordinación, es importante mencionar que los complejos en los que un azocompuesto funcione como ligante, han sido poco investigados. En 2007, Ramazan y colaboradores, realizaron la síntesis de 5-(quinoli-8-azo)pirimidin-2,4,6-triona y 5-(quinoli-8-azo)-1,3-dimetilpirimidin-2,4,6-triona, dos azocompuestos que permitieron la obtención de nuevos compuestos de coordinación a través del uso de otros ligantes entre los cuales se encuentra el ácido barbitúrico. Además, utilizaron níquel, cobre y principalmente cobalto como los metales centrales de los complejos formados. En este estudio se pudo observar la dependencia del tipo y cantidad de ligantes en la coloración de los compuestos resultantes.

En el caso de los reactivos a usar, se han reportado muy pocos estudios acerca de compuestos de coordinación formados por medio de azocompuestos que contengan grupos de ácidos carboxílicos en su estructura ya que este tipo de

estructuras han sido usadas para otras aplicaciones. Entre dichas aplicaciones se puede mencionar una de las más recientes, en la cual se ha utilizado a los azocompuestos para la síntesis de polímeros que puedan ser utilizados en posteriores estudios. Un ejemplo es, la síntesis de un polímero haciendo uso de 4,4'-diaminoterfenil y fluoroglucinol como monómeros. Se realizó la correspondiente caracterización del material y se evaluó su capacidad de adsorción. Este mostró una potencial aplicación en la eliminación de contaminantes persistentes en agua al obtener recuperaciones mayores al 80% (Wang et al., 2020).

Del mismo modo, en 2021, Zhang y colaboradores, reportaron un polímero azoico, utilizando una triariltiazina como co-bloque del polímero además de dianilina y fluorolucinol, describieron la estructura y evaluaron su capacidad de absorción utilizando azul de metileno que es un pigmento catiónico. Este material mostró que puede ser reutilizado al menos siete veces sin perder sus propiedades, lo cual lo colocaría como un potencial candidato para el uso en química ambiental, específicamente en tratamientos de agua. Cabe mencionar que estos polímeros son orgánicos en su totalidad pues no involucran cationes metálicos en su estructura, sin embargo, en este estudio se busca analizar el efecto de añadir un metal en su estructura de modo que se pueda obtener un compuesto de coordinación con las propiedades que caracterizan a los mismos.

Por último, vale la pena hacer énfasis en que este tipo de compuestos se han caracterizado por medio de análisis elemental, espectroscopía UV-VIS, análisis termogravimétrico, espectroscopía de Infrarrojo y principalmente a través de difracción de rayos X de polvos, difracción de rayos X de monocristal y fluorescencia de rayos X. En el caso de la fluorescencia de rayos X se ha utilizado la línea K_{α} (1.54184 Å) correspondiente al cinc (Zhou et al., 2018). La técnica de rayos X de monocristal ha permitido encontrar las distancias de enlace entre los átomos que conforman los compuestos de coordinación. Además, en algunos otros estudios se ha realizado la caracterización por medio de resonancia magnética nuclear de protón y de C-13. También se ha utilizado espectrometría de masas haciendo uso de la técnica de ionización suave conocida como la

desorción/ionización láser asistida por matriz con detector “Tiempo de vuelo” (MALDI-TOF) (Natali *et al.*, 2010).

4. Justificación

Se realizó esta investigación con la finalidad de sintetizar y explorar una estructura tipo polimérica de coordinación que no ha sido reportada en la literatura, por medio de la coordinación de un ligante azocompuesto con ácidos carboxílicos y una sal de cinc. Esto con el objetivo de realizar el estudio básico de nuevos complejos de coordinación, su caracterización, la exploración de sus propiedades y sentar las bases para futuras investigaciones sobre sus potenciales aplicaciones, ya que es bien sabido que la ciencia básica no se realiza con regularidad de manera formal en Guatemala, por lo que este tipo de estudios y su posterior publicación en revistas científicas puede impulsar este campo utilizando las escasas herramientas que existen en nuestro país.

Asimismo, el estudio de este tipo de materiales fomenta la colaboración con grupos de investigación en el extranjero, lo que permite fortalecer un lazo en la investigación en Guatemala que puede proporcionar la oportunidad para que más estudiantes colaboren en esta área y se especialicen, lo cual generaría la formación de recurso humano que hace mucha falta, sin dejar de mencionar que los resultados generados en esta investigación pueden dar pie al desarrollo de materiales con propiedades intrínsecas de los compuestos de coordinación, dando como resultado su uso en aplicaciones como: Bloques de construcción de MOFS, que a su vez son utilizados en catálisis heterogénea y en reacciones de acoplamiento C-C en síntesis orgánica, también pueden ser usados en el almacenamiento y/o tamizaje de mezclas de gases, de igual manera, tienen potenciales aplicaciones en la transformación de CO_2 a CO y en la producción de hidrógeno (Lee et al., 2009).

Además, proporcionar una metodología para la obtención de un nuevo compuesto de coordinación utilizando como ligante un azocompuesto con tres brazos coordinantes carboxilatos permitió sumar un precedente más a las aplicaciones de este tipo de compuestos, que han sido muy importantes en la industria textil, en la obtención de tintes, colorantes para productos alimenticios, como indicadores ácido-base, cosméticos, pantallas de cristal líquido, dispositivos optoelectrónicos y

en los últimos años como antioxidantes, antimicrobianos, antitumorales, antidiabéticos y antivirales (Prakash et al., 2020).

Por otro lado, la razón por la que se utilizó cinc como metal central del compuesto de coordinación obtenido es debido a sus características similares a las de los metales de transición para formar complejos. Además, los complejos de zinc poseen propiedades atractivas en óptica no lineal, absorción de gases, luminiscencia, magnetismo y medicina (Wei *et al.*, 2008). También cabe resaltar que el zinc a menudo funciona como un ácido de Lewis, por lo cual es usado frecuentemente en catálisis (D'Auria *et al.*, 2012; Burgess y Prince, 2006). Otra ventaja es que este metal posee bastante afinidad por átomos de oxígeno los cuales se encuentran a disposición por parte del azocompuesto en sus grupos carboxilato (Nguyen et al., 2017).

5. Objetivos

5.1. General:

Obtener un nuevo polímero de coordinación entre un ligante tridentado tipo azocompuesto con ácidos carboxílicos y una sal de cinc.

5.2. Específicos:

- Obtener un triazocompuesto (LTazo) a partir de fluoroglucinol y ácido 4-amino benzoico por medio de una reacción de diazotización.
- Caracterizar de manera adecuada al ligante LTazo.
- Desarrollar una metodología para la síntesis de un complejo de coordinación entre el triazocompuesto y cinc.
- Realizar adecuadamente la caracterización del complejo de coordinación entre el triazocompuesto y cinc.

6. Hipótesis

Debido a la naturaleza exploratoria y descriptiva de la investigación, no se plantea una hipótesis.

7. Materiales y Métodos

7.1. Universo de trabajo

El universo de trabajo consiste en el azocompuesto y su respectivo polímero de coordinación con cinc. El enfoque de la investigación es descriptiva y exploratoria.

7.2. Cristalería

- Probetas de diferentes volúmenes
- Micropipetas
- Micropipeta automática
- Termómetro
- Varilla de agitación
- Vidrio de reloj
- Vasos de precipitados de 250 mL
- Vasos de precipitados de 100 mL
- Vasos de precipitados de 25 mL
- Matraz aforado de 250 mL
- Matraz aforado de 100 mL

7.3. Materiales, equipos e instrumentos

- Embudo de Buchner
- Agitadores magnéticos
- Papel filtro
- Recipiente para baño frío
- Hielo
- Plancha de calentamiento con agitador magnético
- Espectrómetro infrarrojo
- Espectrofotómetro de absorción atómica
- Horno Microondas
- Equipo de difracción de rayos X de polvos
- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear
- Balanza analítica

7.4. Reactivos

- Ácido 4-aminobenzoico
- Floroglucinol
- Ácido clorhídrico
- Hidróxido de sodio
- Carbonato de potasio
- Nitrito de sodio
- Nitrato de cinc
- *N, N*-Dimetilformamida
- Metanol
- Etanol
- Ácido Nítrico
- Acetona
- Agua desmineralizada
- Trietanolamina

7.5. Procedimiento

7.5.1. Síntesis de un triazocompuesto a partir de floroglucinol y ácido 4-aminobenzoico (LTazo), ver figura 2.¹

En un vaso de precipitados de 100 mL, se prepara una disolución de floroglucinol (1 mmol) e hidróxido de sodio (3.1 mmol) en agua desmineralizada (25 mL), la mezcla se tornará levemente de color púrpura. Paralelamente en otro vaso de precipitados de 250 mL, preparar una disolución de ácido 4-aminobenzoico (3.1 mmol) en agua desmineralizada (35 mL), seguidamente acidificar con ácido clorhídrico hasta pH = 2, esto disolverá por completo al soluto. Las dos disoluciones preparadas se deben enfriar a 4 °C en un baño de hielo con agitación constante. Posteriormente en otro vaso de precipitados de 25 mL, colocar el nitrito de sodio a utilizar (3.1 mmol.) y agregar agua desmineralizada en la menor cantidad posible hasta disolver la sal. Esta disolución también

¹ Metodología con base en Micheletti *et al.*, 2016 y Ji *et al.*, 2016.

debe enfriarse hasta 4 °C. A continuación, teniendo cuidado en el control de la temperatura de 4 °C, agregar gota a gota la disolución de nitrito de sodio a la disolución ácida de ácido 4-aminobenzoico. Esta mezcla debe permanecer en agitación por al menos 15 minutos, hasta un notorio cambio de color por la formación de la sal de diazonio. Posteriormente, continuando con el estricto control de temperatura de 4 °C, neutralizar la disolución que contiene a la sal de diazonio con una disolución saturada de carbonato de potasio, añadiendo la base gota a gota. Mantener la agitación por 30 minutos, se observará un cambio de color. Luego, agregar gota a gota la disolución de floroglucinol a la disolución neutralizada de la sal de diazonio. Agitar por al menos una hora, manteniendo la temperatura a 4 °C, luego acidificar hasta pH = 3, con esto se observará de nuevo un color rojo terracota oscuro. Al finalizar el tiempo de síntesis, filtrar al vacío el sólido, realizando lavados con etanol y agua desmineralizada. Secar el sólido en un horno a 40 °C hasta que se obtenga un peso estable.

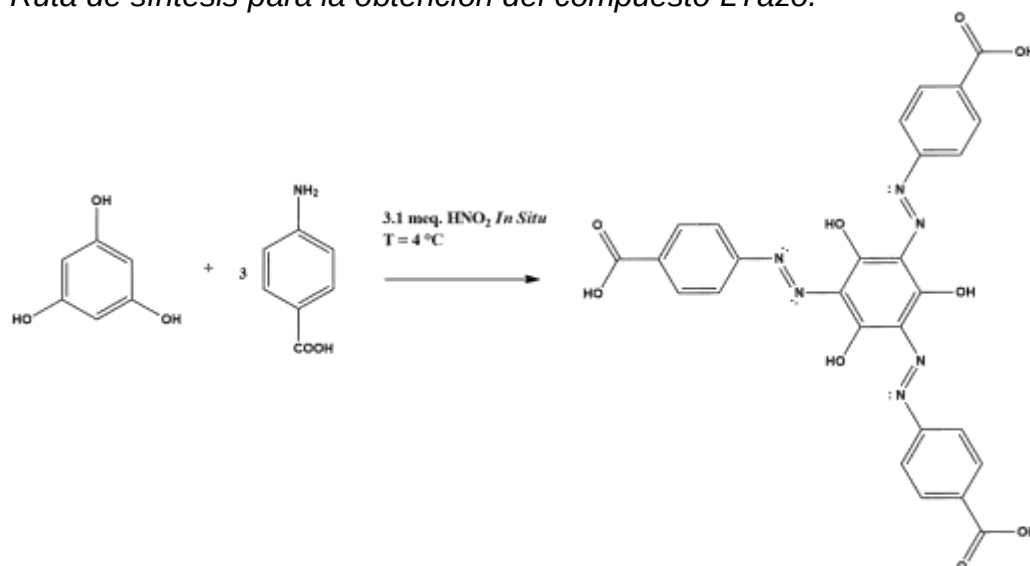
7.5.2. Síntesis de un compuesto de coordinación a partir de un triazocompuesto y cinc (MtazoZn).²

En un vaso de precipitados de 25 mL, preparar una disolución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1.5 mmol) con agua desmineralizada (8 mL). Mantener en agitación constante. En otro vaso de precipitados de 100 mL, preparar una disolución del triazocompuesto sintetizado en el procedimiento 6.5.1. (0.5 mmol) usando como disolvente *N, N*-dimetilformamida (DMF) (8 mL). Posterior a la preparación de ambas disoluciones, añadir la disolución del triazocompuesto a la disolución de nitrato de cinc y revisar el pH de la mezcla. Si es ácido neutralizar con trietanolamina. Luego de neutralizar, mantener la mezcla en agitación por 72 horas a 70 °C. Después de terminada la reacción, filtrar sólido con sistema de filtrado al vacío y realizar lavados con DMF, etanol y agua.

² Metodología con base en Getachew *et al.*, 2014.

Figura 2

Ruta de síntesis para la obtención del compuesto LTazo.



Fuente: elaboración propia con base en Micheletti et al., 2016.

7.5.3. Caracterización del triazocompuesto

La caracterización por infrarrojo se realizó haciendo uso del espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con accesorio de polarización ATR. Los espectros se registraron en el rango de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ y las bandas se reportan en número de onda.

Para la obtención de espectros de resonancia magnética nuclear tanto de ^1H como de ^{13}C se utilizó el espectrómetro Bruker Avance II 300, el análisis se realizó en disolución de DMSO- d_6 .

Los análisis en UV-Visible se realizaron en disolución de metanol utilizando el espectrofotómetro CARY 100 Scan. Los coeficientes de absortividad molar (ϵ) se determinaron aplicando la ecuación de ley de Beer-Lambert (1), la cual establece que la absorbancia (A) de una disolución es directamente proporcional a su concentración molar (c) y a la longitud de paso óptico (b) en centímetros (Skoog et. al., 2008).

$$A = \varepsilon * c * b \quad (1)$$

El espectro UV-Visible teórico fue obtenido mediante cálculos computacionales. Inicialmente, se dibujó la molécula en dos dimensiones usando el programa MarvinSketch 22.4 (ChemAxon) y se exportaron en forma de código SMILES. Luego, a partir de la estructura 2D se generaron coordenadas 3D en el programa Avogadro 1.2 y se realizó una optimización geométrica preliminar usando el campo de fuerzas UFF, se usó la extensión integrada en dicho programa para generar los archivos de entrada para Orca. Posteriormente se realizó una optimización geométrica a nivel de DFT usando el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31G con un modelo de solvatación implícita CPCM de metanol, para esto se usó el programa Orca 5.0.4. Se calcularon las transiciones electrónicas usando y el espectro UV-Vis TD-DFT, también en Orca y con el mismo conjunto de funcional y base, usando un número de estados de 30 y los diagramas de orbitales moleculares se realizaron en Avogadro 1.2.

7.5.4. Caracterización del material metal-orgánico

La caracterización por infrarrojo se realizó haciendo uso del espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con accesorio de polarización ATR. Los espectros se registraron en el rango de 4000-600 cm⁻¹ y las bandas se reportan en número de onda.

El difractograma del compuesto MtazoZn fue obtenido usando el difractómetro Xcalibur, Eos, Gemini ultra, que utilizó una corrección de absorción multibarrido utilizando armónicos esféricos implementados en el algoritmo SCALE3 ABSPACK.

Para la obtención del porcentaje de cinc coordinado en el material MtazoZn se tomaron 100 mg del compuesto y se disolvieron en 9 mL de ácido nítrico 65% y se digirieron usando un horno microondas para

digestión Speed Wave Berghof con rotor de 10 vasos y potencia del magnetrón de 1000 W. La muestra digerida se filtró y se diluyó dos veces, primero a 25 mL y luego tomando 1 mL y aforando en un balón de 100 mL. Posteriormente se realizó la medición en el equipo de absorción atómica por atomización con llama Perkin Elmer AAnalyst 700.³

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Q500 de TA Instrumentes. En cada experimento, se usaron muestras de 20-25 mg. Las temperaturas de degradación se determinaron después de calentar las muestras de 30 a 600°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en una atmósfera de nitrógeno.

El área superficial fue determinada mediante isotermas de adsorción de N₂ a 77 K, con un equipo Bel Japan Minisorp II, las muestras se desgasificaron durante 24 horas en una línea de vacío. El área superficial se determinó utilizando el modelo BET.

7.6. Diseño experimental

7.6.1. Recolección de datos

La realización de las distintas síntesis se llevó a cabo en los laboratorios del departamento de química orgánica, edificio T-12 de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, ciudad Universitaria, zona 12, ciudad de Guatemala y en el Laboratorio de toxicología “Julio Valladarez” de la Escuela de Química Farmacéutica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, zona 1, ciudad de Guatemala. En este mismo laboratorio se efectuó el análisis de absorción atómica. Los experimentos de caracterización de FTIR, RMN y UV-Visible de los productos obtenidos se llevaron a cabo en el laboratorio de Precursores Organometálicos del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México. La caracterización por medio de TGA y PXRD se realizó en el

³ Metodología con base en Santos *et al.*, 2014.

laboratorio del Dr. Heriberto Pfeiffer del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

7.6.2. Variables

7.6.2.1. Independiente(s)

Las variables que se manejaron durante las distintas síntesis fueron las cantidades (moles o equivalentes) de reactivos a utilizar, temperatura y tiempos de reacción. En cuanto a la cantidad de reactivo a utilizar se manejaron dos grados pues se evaluará la identidad de los productos y los reactivos iniciales. Con respecto a la temperatura y tiempos de reacción solamente se evaluaron las condiciones descritas en la sección 7.5 correspondiente al procedimiento experimental.

7.6.2.2. Dependiente(s)

Moles de productos obtenidos (rendimiento de la reacción). Longitud de onda de absorción y coeficiente de absortividad molar del espectro UV-VIS del azocompuesto a obtener. Transmitancia y número de onda en el espectro infrarrojo del azocompuesto a obtener. Transmitancia y número de onda (aparición o desaparición) en el espectro infrarrojo del compuesto de coordinación a obtener. Desplazamiento químico en ppm en los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C del azocompuesto a obtener. Área superficial y diámetro de poro promedio del análisis BET para la adsorción de N_2 del compuesto de coordinación a obtener. Rango de temperaturas de estabilidad térmica en el termograma del compuesto de coordinación a obtener. Picos en los ángulos 2θ del patrón de difracción de rayos X de polvo del compuesto de coordinación a obtener.

7.6.3. Tratamiento de datos

Se llevaron a cabo tres repeticiones para las reacciones de obtención de LTazo y MtazoZn, a modo de proporcionar un método reproducible con respecto al producto y el rendimiento, así como la desviación estándar de los resultados obtenidos. Sin embargo, el tratamiento

estadístico no pudo efectuarse de la mejor manera posible, debido a que, si bien las repeticiones de cada reacción fueron realizadas, los resultados para el cálculo de rendimiento y caracterización (especialmente para el compuesto de coordinación) no pudieron obtenerse en todas las repeticiones por falta de insumos, recursos y reactivos.

8. Resultados

Tabla 1

Rendimientos de reacción obtenidos.

Reacción	Síntesis de LTazo (azocompuesto para obtener 1.5 mmol)				Síntesis de MtazoZn (a partir de 0.75 mmol)			
	1	2	3	□	1	2	3**	□
Peso final obtenido de producto	590.1 mg	640.7 mg	601.2 mg	610.6 ± 26.6 mg	163.9 mg	174.9 mg	176.0 mg	171.6 ± 6.7 mg
Tiempo total de reacción	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas	72 horas	72 horas	72 horas	72 horas
Temperatura de reacción	4 °C				Reflujo de DMF/H ₂ O			
Masa esperada de cinc coordinado*	N/A	N/A	N/A	N/A	47.455 mg	49.2131 mg	49.3882 mg	-----
Masa de cinc coordinado†	N/A	N/A	N/A	N/A	1.35 mg	13.24 mg	-----	13.24 mg***
Rendimiento	69.01 %	74.92 %	70.30 %	71.41 ± 3.11 %	2.845 %	26.90 %	-----	26.90 %***
Rendimiento total de la síntesis	18.91 %							

Nota: *Cálculo basado en la masa utilizada de cada reactivo para la síntesis. **No se pudo encontrar el porcentaje de cinc coordinado en esta repetición por falta de insumos y reactivos. ***Solo se tomó en cuenta la segunda repetición ya que era la única que presentó resultados significativos. †Análisis realizado mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 2

Análisis óptico en la región UV-Vis de LTazo.

Máximos de absorción experimentales	ϵ_{exp} (L*mol ⁻¹ *cm ⁻¹)	Máximo de absorción teórico‡	E _{calculada} (eV) ‡
376 nm	27031,84	384 nm	3.391
430 nm	21075,07	412 nm	3.009
Color observado en disolución de metanol		Anaranjado	

Nota: Tanto el análisis experimental como el computacional se realizó utilizando como disolvente al metanol.

Tabla 3

Señales obtenidas en la caracterización mediante técnicas espectroscópicas de los productos obtenidos.

Espectroscopía	Especificaciones del análisis	Señales obtenidas
FTIR	ATR	LTazo (cm^{-1}): 2922, 2343, 1700, 1573, 1466, 1379, 1306, 1216, 1155, 1000, 824, 762. MtazoZn (cm^{-1}): 3368, 1596, 1481, 1385, 1313, 1233, 1167, 1057, 857, 822, 778, 691.
RMN ^1H	(300 MHz, DMSO- d_6 , 25°C)	LTazo (desplazamiento δ en ppm): 2.51, 3.37, 5.81, 6.84-6.81 (d, $J = 9$ Hz), 7.59-7.56 (d, $J = 9$ Hz), 7.77-7.80 (d, $J = 9$ Hz), 7.93-7.96 (d, $J = 9$ Hz), 7.99-805, 10.23, 12.74.
RMN ^{13}C	(75 MHz, DMSO- d_6 , 25°C)	LTazo (desplazamiento δ en ppm): 39.99, 115.58, 121.80, 131.61, 131.98, 162.31, 167.63.

Tabla 4

Contribución teórica de transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares en los máximos de absorción principales.

Máximo a 384 nm	Máximo a 412 nm
144a -> 147a (1.3% HOMO -2 $\rightarrow$ LUMO)	
144a -> 148a (10.9% HOMO -2 $\rightarrow$ LUMO+1)	
144a -> 149a (1.1% HOMO -2 $\rightarrow$ LUMO+2)	145a -> 147a (78.3% HOMO -1 $\rightarrow$ LUMO)
145a -> 147a (2.5% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO)	145a -> 149a (7.9% HOMO -1 $\rightarrow$ LUMO+2)
145a -> 148a (28.5% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO +2)	146a -> 148a (4.8% HOMO $\rightarrow$ LUMO+1)
145a -> 149a (7.0% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO +2)	146a -> 149a (5.0% HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)
146a -> 148a (9.1% HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)	
146a -> 149a (59.2% HOMO $\rightarrow$ LUMO+2)	

Nota: Los cálculos computacionales se realizaron utilizando a la teoría funcional de densidad teórica B3LYP y el conjunto de bases 6-31G.

Tabla 5

Características fisicoquímicas obtenidas por medio de análisis BET de MtazoZn.

Característica	Resultado
Área superficial	194,87 m ² /g
Diámetro promedio de poro	3,23 nanómetros
Volumen total de poro	0,1576 cm ³ /g

Figura 3

Espectros infrarrojos de los compuestos sintetizados.

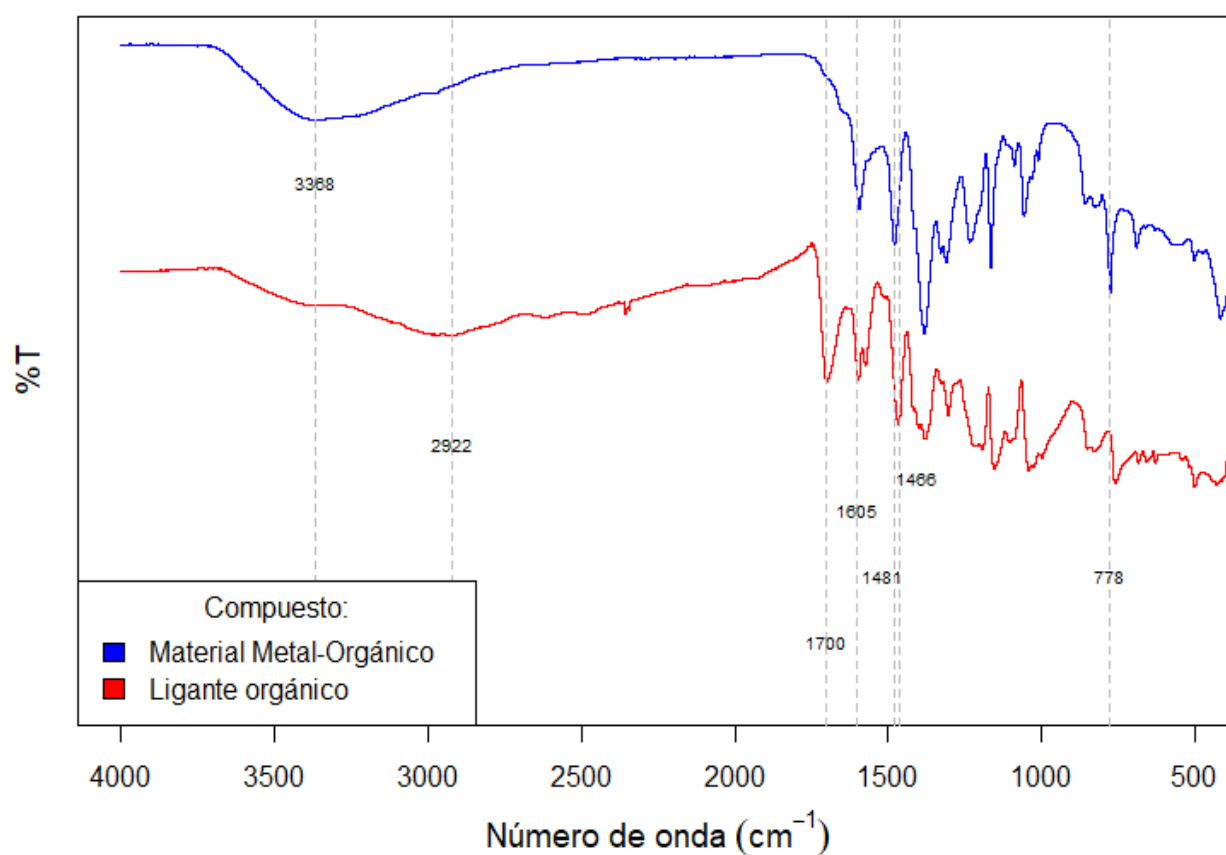


Figura 4

Barrido UV-Vis del compuesto LTazo en metanol

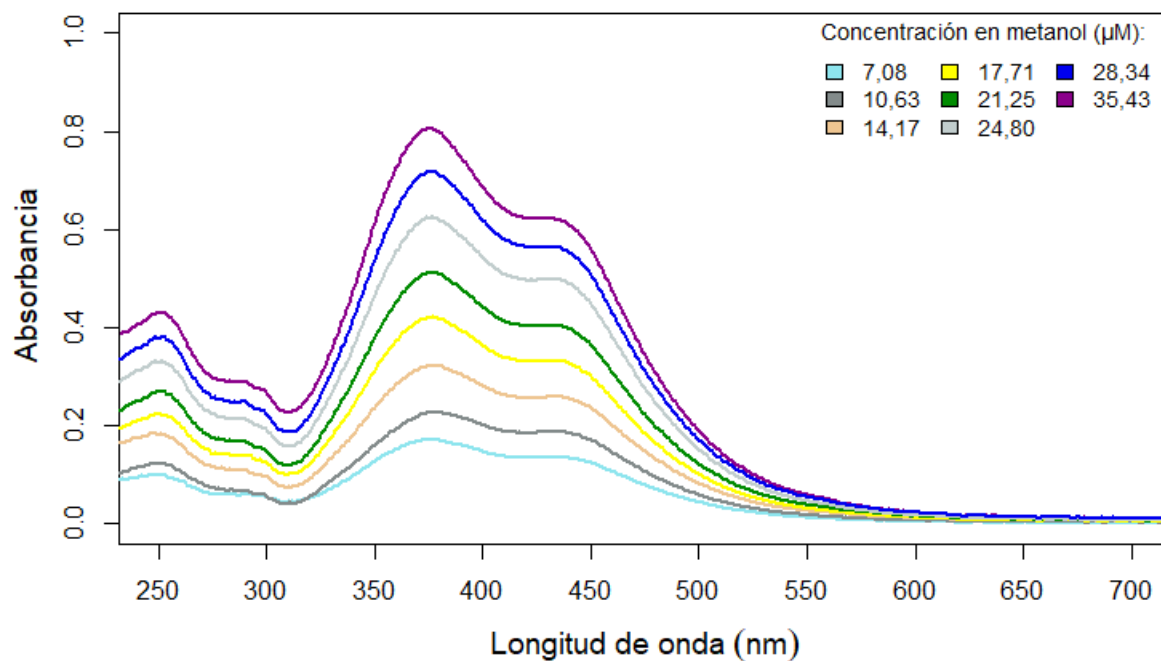
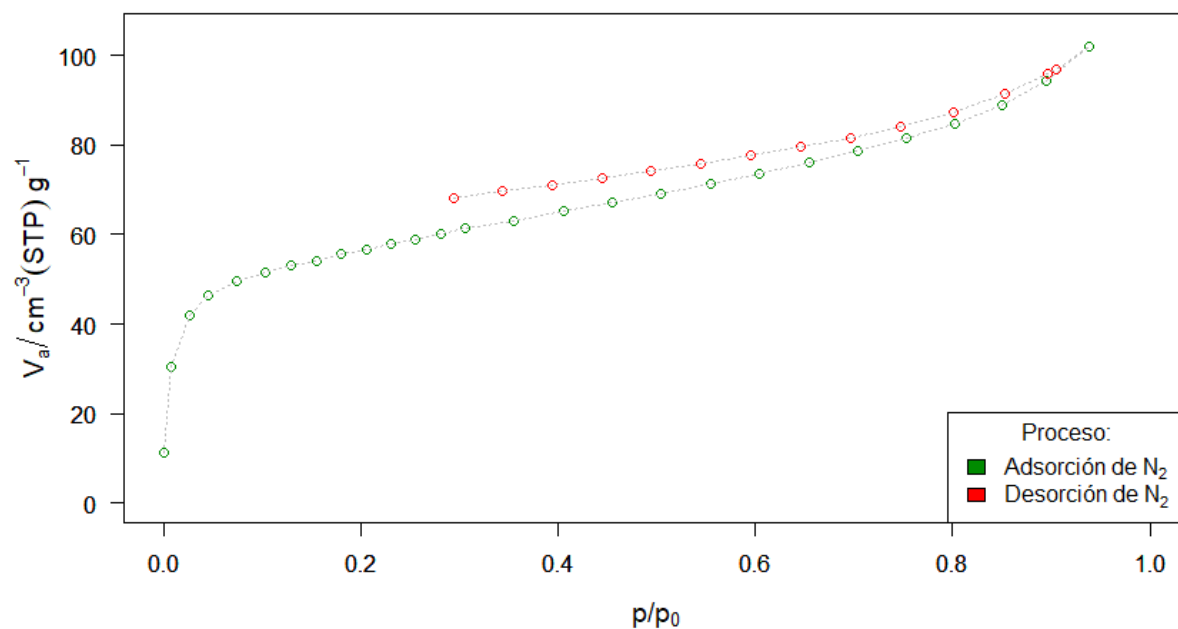


Figura 5

Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenido de MtazoZn.



Nota: En la gráfica se observa en verde el proceso de adsorción de nitrógeno por MtazoZn correspondiente a una isoterma BET del tipo IV. La desorción mostrada en rojo, presenta un comportamiento de histéresis característico para este tipo de sistemas.

Figura 6

Análisis TGA de MtazoZn.

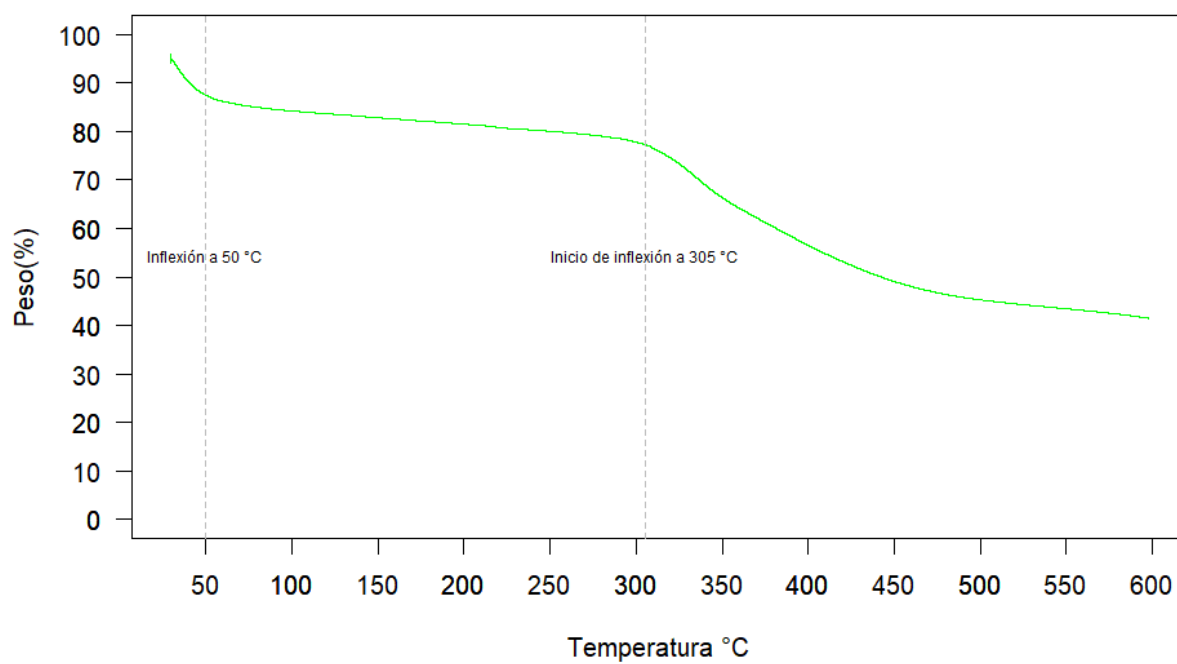


Figura 7

Estructura del compuesto LTazo.

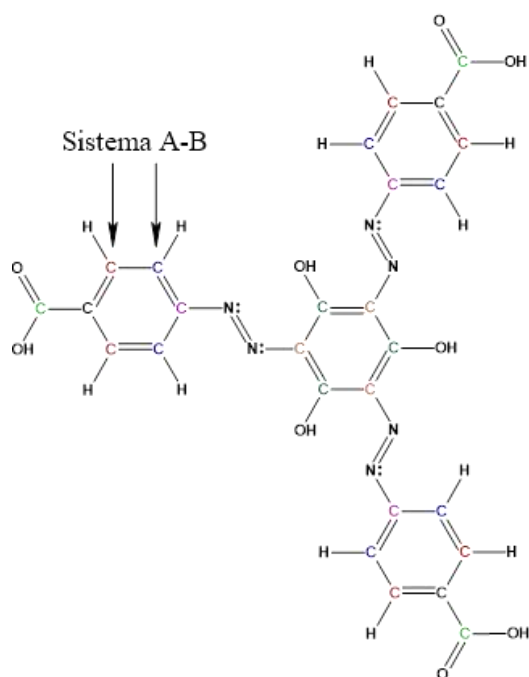


Figura 8

Patrón de PXRD de MtazoZn.

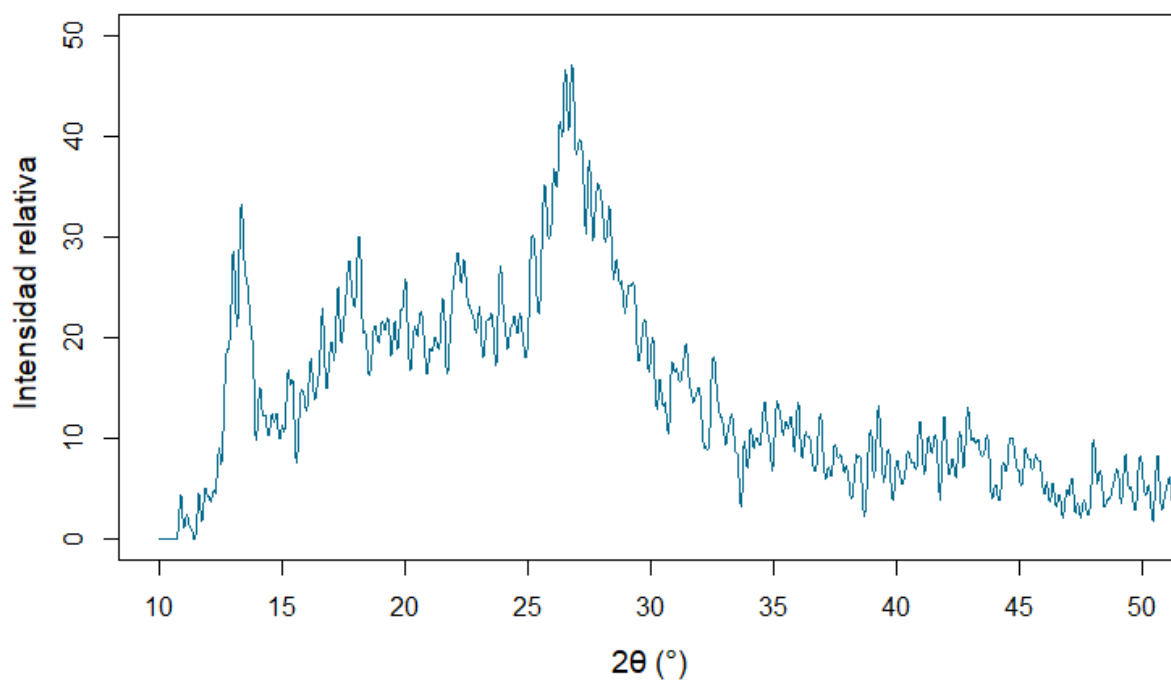


Figura 9

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H del ligante sintetizado.

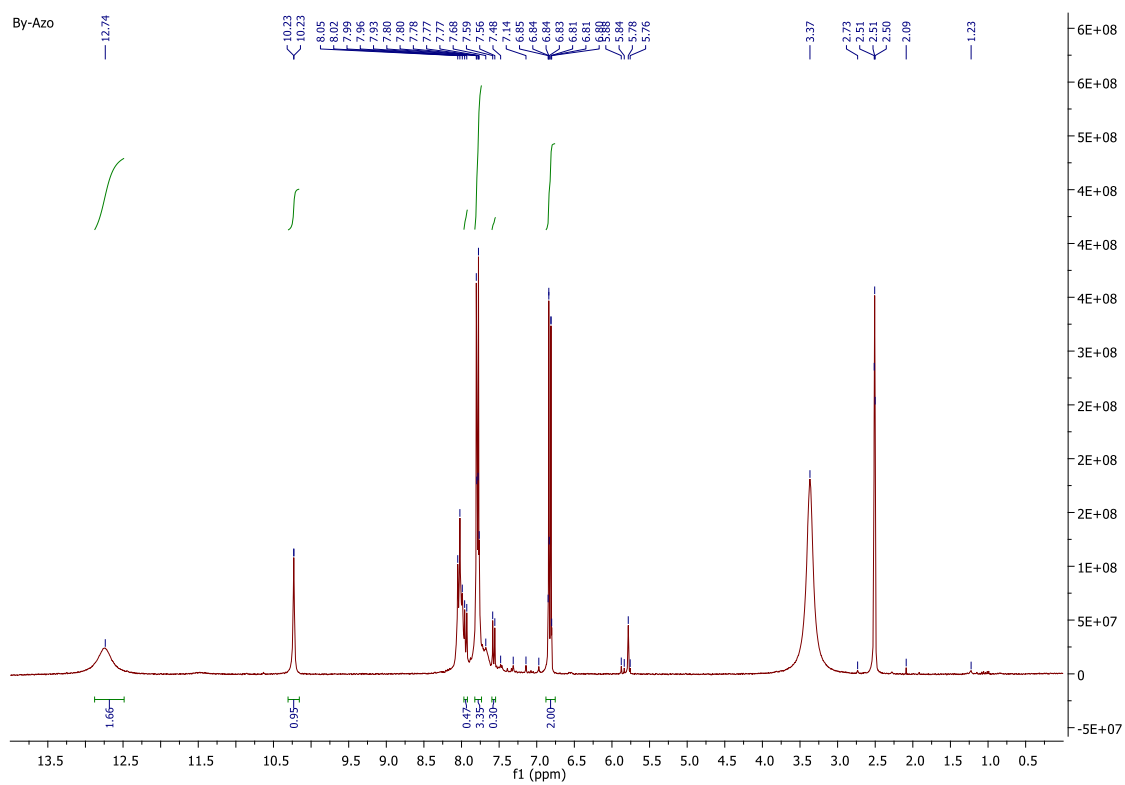
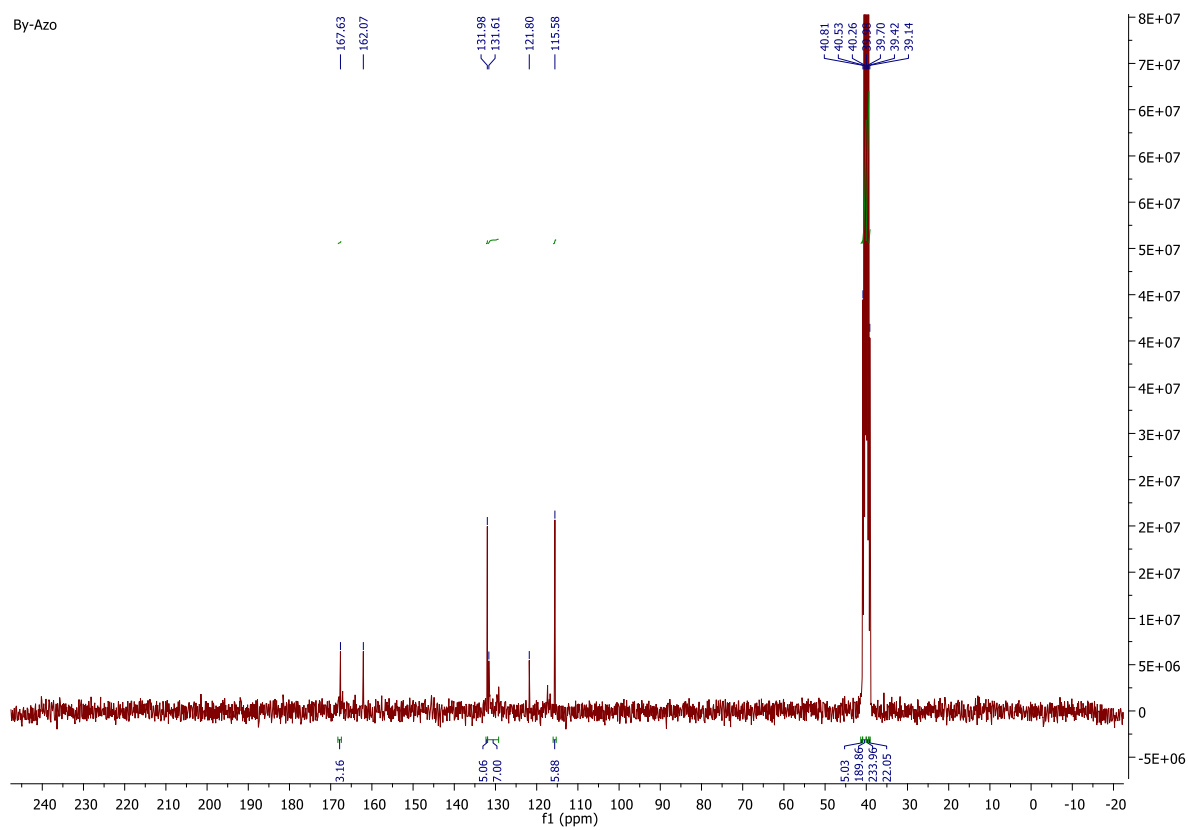


Figura 10

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C del ligante sintetizado.



9. Discusión

El ligante LTazo fue obtenido mediante un acoplamiento diazoico, en la cual las condiciones del mismo, principalmente el control de temperatura (entre 0-4 °C) y el tiempo de reacción permitieron obtener buenos resultados en el rendimiento como se describe en la tabla 1. El rendimiento promedio de 71 % se encuentra dentro del rango logrado en otras síntesis de azocompuestos realizadas con anterioridad, teniendo en cuenta que en dichas reacciones se tuvieron condiciones especiales y controladas como atmósfera inerte y baños de enfriamiento más efectivos. Por ejemplo, en 2014, Leilei y colaboradores, obtuvieron a LTazo. Sin embargo, la metodología utilizada en esa investigación fue distinta, principalmente en los tiempos de reacción, la manera en que produjeron la sal de diazonio y los equivalentes utilizados, además que la caracterización realizada por estos investigadores fue solamente mediante espectrometría de RMN ^1H .

Del mismo modo, en la tabla 1 también se describe el porcentaje de coordinación de cinc con el ligante obtenido. Para el promedio de rendimiento no se tomó en cuenta la primera repetición al tener un porcentaje bastante bajo y poco significativo, que se atribuye principalmente a errores sistemáticos durante la ejecución de la reacción y durante el proceso de lavado y filtración del producto. En el caso de la segunda repetición, el porcentaje de coordinación de 26.9% no es comparable con algún otro compuesto al no haber precedentes de este tipo de material entre LTazo y algún metal o catión.

También se puede inferir, mediante el análisis por absorción atómica realizado a MtazoZn para la cantidad de cinc contenido en el mismo y el peso final obtenido del polímero metal-orgánico (tabla 1), que la relación molar de coordinación bajo las condiciones de reacción utilizadas es aproximadamente 4:1 respecto al LTazo y cinc, por lo que el resto de cinc no coordinado se perdió durante el lavado y filtración. En este punto, es importante mencionar, que la solubilidad del compuesto MtazoZn, se analizó en varios de los disolventes más utilizados como metanol, etanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, agua, acetato de etilo y diclorometano. Sin embargo, MtazoZn fue bastante insoluble en cada uno de estos, por lo cual muchas de las pruebas de caracterización no pudieron realizarse.

En la caracterización de LTazo por espectroscopía UV-Visible se obtuvieron resultados muy significativos. En primer lugar, su coeficiente de absortividad molar, $27031,84 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, que se encuentra dentro del rango esperado ya que, para compuestos aromáticos, las transiciones electrónicas permitidas se localizan dentro de la región UV-Visible del espectro electromagnético y los coeficientes de absortividad molar son del orden de $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Skoog et. al., 2008). También es importante mencionar, que el ligante obtenido, al ser un compuesto aromático y altamente conjugado, permite que las longitudes de onda de máxima absorción se encuentren dentro de la región visible, observando máximos de absorción en 376 nm y 430 nm (figura 4), lo que explicaría el color observado en metanol (tabla 2).

Los cálculos computacionales realizados mediante la teoría del funcional de la densidad B3LYP y el conjunto de bases 6-31G, indicaron máximos de absorción teóricos en 384 nm y 412 nm, que son valores bastante cercanos a los máximos experimentales. En el caso del máximo de menor longitud de onda las transiciones energéticas de mayor contribución son de HOMO-1 a LUMO +2 y de HOMO a LUMO+2. Para el máximo de mayor longitud de onda la energía asociada es mayormente dada por la transición de HOMO-1 a LUMO (tabla 4). Los diagramas de los orbitales moleculares mencionados se encuentran mostrados como anexos del 8 al 11.

Adicionalmente, es bastante llamativo que, para ambos máximos de absorción, la transición electrónica de HOMO a LUMO no es la de mayor contribución, lo cual coincide con otros estudios computacionales en los cuales los cálculos han permitido corroborar la existencia de transiciones con mayor contribución entre orbitales frontera distintos a HOMO y LUMO. Este fenómeno ocurre gracias a la existencia de una mayor compatibilidad en las simetrías de los orbitales involucrados. Estos análisis han sido realizados en moléculas con alta conjugación electrónica, que han sido consideradas como sistemas de transferencia de carga (Kato et al., 2021). Toda esta información puede proporcionar un precedente valioso para el uso de este compuesto en metanol en otra aplicación, como anteriormente se mencionó.

En cuanto al análisis por FTIR del ligante y del material metal orgánico (tabla 3 y figura 3), se puede notar que las señales características de los grupos funcionales que estos contienen se encuentran presentes, tal y como el pico característico del grupo azo en 1466 cm^{-1} para el ligante y 1481 cm^{-1} para el material metal orgánico. La señal en 2922 cm^{-1} en el espectro del ligante es atribuida al grupo C-H de los anillos aromáticos (Fleming & Williams, 2019). En el espectro del material metal-orgánico esta última señal parece no ser tan notable gracias a la aparición de una banda ancha en 3368 cm^{-1} . Esta señal en 3368 cm^{-1} es muy llamativa en el espectro del material metal-orgánico y su aparición puede deberse a la coordinación de moléculas de agua a los átomos de cinc presentes en el compuesto (Fleming & Williams, 2019).

De igual manera, algo muy remarcable es el desplazamiento hacia números de onda más bajos de la señal en 1700 cm^{-1} en el espectro del material metal-orgánico, pues esta banda es muy notable en el espectro del ligante, teniendo en cuenta que este pico es atribuido al carbonilo del ácido carboxílico (Skoog et. al., 2008). Sin embargo, cuando los grupos carboxílicos se desprotonan, se forma una estructura de resonancia en la cual el carbono carbonílico tiene dos enlaces unidos a oxígeno prácticamente equivalentes, de modo que se modifican las vibraciones del grupo. Si, además, los carboxilatos se coordinan a un metal, la señal característica debido al estiramiento asimétrico de este grupo se observa entre $1605\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$, lo que concuerda con el pico evidente en el espectro del material sintetizado en 1598 cm^{-1} (Skoog et. al., 2008). También, vale la pena destacar la evidente modificación de señales en la región de huella dactilar del material metal-orgánico sintetizado con respecto al espectro del ligante (figura 3), entre las cuales destaca la banda en 778 cm^{-1} que corresponde a una vibración de doblamiento del grupo carboxilato unido a cinc (Hadjivanov et. al., 2020).

Por otro lado, en la caracterización de LTazo mediante espectrometría de RMN ^1H y RMN ^{13}C (tabla 3, figura 9 y figura 10), se muestran señales características del disolvente utilizado, dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado. El espectro de RMN ^1H también muestra señales con los desplazamientos esperados para Ltazo, entre el que resaltan las señales dobles observadas a 6.84-6.81 ppm y 7.77-7.80 ppm, que corresponden al sistema AA'BB' (figura 7), ya que, al ser hidrógenos enlazados a

carbonos adyacentes, se esperaría que se encuentren acoplados, lo cual se confirma al notar que la constante de acoplamiento es la misma en ambas señales (9 Hz). También, los picos con desplazamiento de 10.23 ppm y 12.74 ppm corresponden a los protones de los grupos fenólicos y carboxílicos respectivamente, pues al ser hidrógenos enlazados a grupos desapantallantes se encuentran en campo bajo (Fleming & Williams, 2019).

Paralelamente, se observan señales con desplazamiento de 7.59-7.56 ppm y 7.93-7.96 que crecieron en menor medida y ambas tienen una constante de acoplamiento de 9 Hz, esto puede deberse a protones pertenecientes al sistema AA'BB' pero de un tautómero de LTazo, ya que otros compuestos azoicos similares se han sintetizado proporcionando tautómeros con desplazamiento químico similar para los protones del sistema en mención (Liu *et al.*, 2020). Este posible tautómero se habría dado en mucho menor proporción pues en el espectro de RMN ^{13}C no se muestran señales que indiquen una cantidad significativa de tautómeros (Fleming & Williams, 2019).

Asimismo, las señales del espectro de RMN ^{13}C ayudan a confirmar la estructura del compuesto sintetizado. Entre dichas señales se puede mencionar la correspondiente a los carbonos de los grupos de ácido carboxílico, pues era de esperar que tuvieran el mayor desplazamiento (167.6 ppm). Además, las otras señales se pueden confirmar calculando los desplazamientos aproximados mediante tablas de espectroscopía de RMN ^{13}C . Siendo los picos a 162.3, 115.6 ppm, 121.8 ppm, 131.6 ppm y 132.0 ppm para los carbonos marcados en la figura 7 con color verde oscuro, azul, naranja, rojo y negro respectivamente (Fleming & Williams, 2019).

Para la caracterización del material metal-orgánico sintetizado, de acuerdo con el análisis de adsorción de N_2 por el modelo de BET de la gráfica trazada en la Figura 5, se observa que el gráfico posee una inclinación pronunciada al inicio, seguido de una inflexión, hasta mantener una linealidad con una pendiente más atenuada, y por último con un pequeño aumento en la pendiente al acercarse a $P/P_0 = 1$, estas características son correspondientes a las isothermas BET tipo IV de la Clasificación IUPAC (Van Der Voort *et al.*, 2019). La inflexión medianamente

marcada, al inicio del proceso de adsorción, puede atribuirse a una cantidad significativa de competencia entre la finalización de la formación de la monocapa y el inicio de la adsorción por medio de una multicapa. La tabla 5 muestra un diámetro promedio de poro de 3,235 nm, el cual se encuentra entre el límite de los materiales mesoporosos y los microporosos (un tamaño de poro menor a 2 nm de diámetro se clasifica como microporo), lo que también explicaría el comportamiento ya mencionado en la gráfica BET y que más adelante se confirma con la histéresis observada. El área superficial de 194,87 m²/g si bien se encuentra un poco lejos de lo máximo que se ha logrado alcanzar en algunos estudios reportados para otros compuestos metal-orgánicos como por ejemplo los MOFs, es un área superficial para tener en cuenta para estudios de adsorción u otras aplicaciones (Van Der Voort *et al.*, 2019).

Del mismo modo, es importante destacar, la manera en que se comporta la desorción, ya que no presenta el mismo recorrido que la adsorción. Este fenómeno se debe a la histéresis del sistema, que generalmente se produce por una condensación retardada que, a su vez, es resultado de la metaestabilidad por los múltiples equilibrios de las distintas capas adsorbidas. Además, la forma de la isoterma obtenida, también se puede catalogar como una histéresis tipo H4 dentro de la clasificación de la IUPAC para curvas de histéresis. El tipo H4 es asociado a materiales mesoporosos. Así mismo, la separación significativa entre el recorrido de desorción y de adsorción a bajas presiones, se atribuye a poros vacíos que adsorben nitrógeno durante la desorción de los demás poros que se encontraban completos (Van Der Voort *et al.*, 2019).

Así mismo, la Figura 6 muestra el termograma obtenido del material metal-orgánico. En esta gráfica se puede notar una marcada pérdida de peso (cerca del 10%) por debajo de los 100 °C, atribuido a la eliminación de agua que no se encontraba químicamente unida al material. Posteriormente, la disminución de peso es constante pero mínima hasta acercarse a los 305 °C donde existe una inflexión evidente, comportamiento que generalmente es propio de la eliminación de agua unida químicamente al material (puede ser agua coordinada al cinc). Esta disminución es aproximadamente del 5%, lo cual permite indicar que cerca del 15% del peso total del material MtazoZn corresponde a moléculas de agua. Por último,

la rápida reducción de peso después de los 300 °C es debido a la descomposición de la parte orgánica del material, en este caso las moléculas de LTazo coordinadas a los átomos de cinc, llegando a un peso casi constante cerca de los 500 °C, temperatura en la cual permanecen los óxidos del metal, átomos del metal libres o bien productos de pirólisis como carbón combinado con sales inorgánicas (Saadatkahh *et al.*, 2020; Mahmoud *et al.*, 2016).

La caracterización por PXRD se realizó únicamente en el material metal-orgánico. El patrón de difracción permitió conocer un tanto más sobre las características estructurales del compuesto sintetizado (ver figura 8). Se prestó mayor atención al intervalo de ángulos 2θ menores a 30°, ya que los picos característicos para compuestos de coordinación o MOFS sintetizados a partir de cinc y ligantes con grupos carboxilatos, como los realizados por Buasakun y colaboradores en 2020, Mesbah y colaboradores en 2011 y Gadzikwa y colaboradores en 2009, son notorios justamente en ángulos menores a 30°. No obstante, el difractograma del material metal-orgánico sintetizado no mostró señales asociadas a un material cristalino en el rango de ángulos mencionado, al contrario, los picos resultantes en la caracterización son bastante anchos, lo que indica que el compuesto obtenido tiene naturaleza amorfa (Dinnebier & Billinge, 2008; Pecharsky & Zavalij, 2009).

10. Conclusiones

- Las condiciones de reacción utilizadas para la obtención del triazocompuesto permitieron obtener un porcentaje de rendimiento de 71.41%, similar al de otros azocompuestos anteriormente reportados.
- De acuerdo con los resultados de la caracterización de MtazoZn se pudo confirmar la obtención de un material metal-orgánico a partir de la reacción entre LTazo y cinc.
- El porcentaje de cinc coordinado en el material MtazoZn permitió inferir que la relación molar entre el ligante LTazo es y el cinc bajo las condiciones de reacción utilizadas es 4:1.
- La caracterización del ligante LTazo por medio de un barrido UV-Visible en metanol, proporcionó información para el cálculo del coeficiente de absortividad molar del compuesto, 27031,84 y 21075,07 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, siendo estos de la magnitud esperada para un compuesto aromático.
- Los máximos de absorción en la región UV-Visible del ligante LTazo en disolución de metanol son acordes al color observado en dicha disolución, además estos se pudieron calcular computacionalmente mediante la teoría funcional de densidad teórica B3LYP y el conjunto de bases 6-31G dando resultados bastante cercanos a los experimentales.
- Los cálculos computacionales realizados para el ligante LTazo proporcionaron información sobre la existencia de transiciones electrónicas entre orbitales diferentes al HOMO y LUMO con una mayor contribución a los máximos de absorción en la región UV-Visible, lo que dio la idea del funcionamiento de este compuesto como un sistema de transferencia de carga.
- El análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C del ligante LTazo confirmó la estructura del mismo, el espectro de ^1H dio

indicios de la formación de un tautómero del ligante obtenido al comparar las señales con otros compuestos similares sintetizados en otros estudios.

- De acuerdo con el gráfico de isoterma de adsorción por el modelo BET del material MtazoZn, el compuesto proporciona una isoterma tipo IV durante la adsorción, el comportamiento de histéresis durante la desorción permite clasificarlo dentro de materiales con curvas tipo H4 y aunado a su diámetro de poro promedio de 3,235 nm se pudo clasificar como un material mesoporoso.
- El análisis termogravimétrico mostró una buena estabilidad térmica para el material MtazoZn por debajo de los 300 °C, lo cual concuerda con lo esperado para este tipo de materiales.
- La pérdida del 10% peso debajo de los 100 °C y del 5 % aproximadamente entre 100 °C y 300 °C confirmó la presencia de moléculas de agua adsorbidas al material de manera física y química respectivamente.
- El patrón de difracción de rayos X de polvo obtenido del compuesto MtazoZn sugirió una naturaleza amorfa para el mismo, esto debido a lo ancho de los picos observados, especialmente en ángulos 2θ menores a 30°, rango en donde son observables las señales características de este tipo de materiales.
- La caracterización por espectroscopía infrarroja del ligante LTazo y el material MtazoZn, permitió identificar la presencia de los grupos azo en 1481 cm^{-1} y 1466 cm^{-1} respectivamente, así como bandas características de los estiramientos de grupos carboxilato confirmaron la existencia de los mismos en ambos compuestos.
- El desplazamiento de la banda del espectro infrarrojo del ligante LTazo en 1700 cm^{-1} hacia números de onda más bajos, específicamente en 1598 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del material MtazoZn, permitió confirmar la formación del enlace de coordinación de los carboxilatos con el cinc, esto respaldado con la

señal en 778 cm^{-1} correspondiente a la vibración de doblamiento del grupo carboxilato unido a cinc.

11. Recomendaciones

- Explorar otras condiciones de reacción entre el ligante orgánico y el cinc como el uso de un reactor solvotérmico. Esto con el fin de evaluar si el producto final posee un mejor arreglo cristalino para un buen análisis mediante difracción de rayos X de polvo.
- Explorar el uso de otros metales de transición como cobre o hierro que poseen buena afinidad a los carboxilatos como metal conector de los ligantes en la obtención del polímero metal-orgánico.
- Evaluar al ligante en distintas condiciones de pH y/o potencial REDOX para observar la tautomerización del mismo, de tal manera que se puedan verificar diferencias en los espectros obtenidos.

12. Referencias

- Aljamali, N. y Hassen, H. (2021). Review on Azo-Compounds and Their Applications. *Journal of Catalyst & Catalysis* 8(2) 8-16. doi:10.37591/JoCC
- Avci, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Kurt, B. Z., y Dege, N. (2019). Novel of Cu(II), Co(II) and Zn(II) metal complexes with mixed-ligand: Synthesis, crystal structure, α -glucosidase inhibition, DFT calculations, and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1197, 645-655.
- Buasakun, J., Srilaong, P., Chainok, K., Raksakoon, C., Rattanakram, R., y Duangthongyou, T. (2020). Novel zinc(II) coordination polymers (CPs) based on flexible aliphatic carboxylic acids and an N-donor ligand for fluorescence sensors. *Inorganica Chimica Acta*, 511(), 119839–. doi:10.1016/j.ica.2020.119839
- Burgess, J. & Prince, R. (2006). Zinc: Inorganic & Coordination Chemistry. Encyclopedia of Inorganic Chemistry [versión electrónica]. Cambridge, UK: Cambridge University.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470862106>
- Clayden, J., Greeves, N. y Warren, S. (2012). *Organic Chemistry*. Oxford University Press
- Constable, E. (2020). *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering A Short History of Coordination Compounds: The Journey from Plant Extracts to the Present Day*. doi:10.1016/B978-0-08-102688-5.00001-5
- D'Auria, I., Lamberti, M., Mazzeo, M., Milione, S., Roviello, G., y Pellecchia, C. (2012). Coordination Chemistry and Reactivity of Zinc Complexes Supported by a Phosphido Pincer Ligand. *Chemistry A European Journal*, 18(8), 2349–2360. doi:10.1002/chem.201102414
- Dinnebier, R. E. & Billinge, S. J. (2008). *Powder diffraction: theory and practice*. RSC Publishing.
- Eddaoudi, M. (2002). Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*, 295(5554), 469-472. doi:10.1126/science.1067208

- Fei, N., Sauter, B., Gillingham, D. (2016). The pK_a of Brønsted acids controls their reactivity with diazo compounds. *Chem. Commun.*, 52(47), 7501–7504. doi:10.1039/C6CC03561B
- Fleming, I. & Williams, D. (2019). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Springer.
- Gadzikwa, T., Farha, O. K., Mulfort, K. L., Hupp, J. T., y Nguyen, S. T. (2009). A Zn-based, pillared paddlewheel MOF containing free carboxylic acids via covalent post-synthesis elaboration. *Chemical Communications*, 2009(25), 3720–. doi:10.1039/B823392F
- Getachew, N., Chebude, Y., Diaz, I., y Sanchez-Sanchez, M. (2014). Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2. *Journal of Porous Materials*, 21(5), 769–773. doi:10.1007/s10934-014-9823-6
- Hadjivanov, K. I., Panayotov, D. A., Mihaylov, M. Y., Ivanova, E. Z., Chakarova, K. K., Andonova, S. M., y Drenchev, N. L. (2020). Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules. *Chemical Reviews*, 121(3), 1286–1424. doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487
- Ji, G., Yang, Z., Zhang, H., Zhao, Y., Yu, B., Ma, Z., y Liu, Z. (2016). Hierarchically Mesoporous o-Hydroxyazobenzene Polymers: Synthesis and Their Applications in CO₂ Capture and Conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(33), 9685-9689. doi:10.1002/anie.201602667
- Kato, Y., Matsumoto, H., y Mori, T. (2021). Absence of HOMO/LUMO Transition in Charge-Transfer Complexes of Thienoacenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(1),146-153. doi:10.1021/acs.jpca.0c08925
- Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., y Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450–1459. doi:10.1039/b807080f
- Leilei, L., Jimin, D., Caixia, Y., Yunfeng, S., & Feng, Z. (2015). *2,4,6-Tri(4-carboxylazophenyl)-1,3,5-trihydroxybenzene and preparation method thereof* (Patente china Núm. CN104844473A). Oficina Estatal de la Propiedad Intelectual de la República Popular China. <https://patents.google.com/patent/CN104844473A/en>
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M (1998). Establishing Microporosity in Open Meta-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC)

- (BDC=1,4-Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8571-8572. doi:10.1021/ja981669x
- Liang, X., Jia, Y., Zhan, Z., y Hu, M. (2019). A highly selective multifunctional Zn-coordination polymer sensor for detection of Cr (III), Cr (VI) ion, and TNP molecule. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(8), e4988-. doi:10.1002/aoc.4988
- Liu, X., Luo, X., Fu, H., Fan, W., Chen, S., y Huang, M. (2020). Irreversible Tautomerization as a Powerful Tool to Access Unprecedented Functional Porous Organic Polymers with Tris(β -Keto-Hydrazo)-cyclohexane Subunit (TKH-POPs). *Chemical Communications*, 14. 10.1039/c9cc09710d
- Madihlagan, E., Sunil, B., Zainab, N. y Gurumurthy, H. (2019). Synthesis, liquid crystalline properties and photo switching properties of coumarin-azo bearing aliphatic chains: *Application in optical storage devices*. *Journal of Molecular Liquids*, 292; 111328-. doi:10.1016/j.molliq.2019.111328
- Mahmoud, W. H., Omar, M. M., y Sayed, F. N. (2016). Synthesis, spectral characterization, thermal, anticancer and antimicrobial studies of bidentate azo dye metal complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(2), 1071–1089. doi:10.1007/s10973-015-5172-1
- Mantasha, I., Shahid, M., Ahmad, M., Rahisuddin, R., Arif, R., Tasneem, S., Sama, F., y Ansari, I. A. (2019). Synthesis, crystal structures, photoluminescence, magnetic and antioxidant properties, and theoretical analysis of Zn(II) and Cu(II) complexes of an aminoalcohol ligand supported by benzoate counter anions. *New Journal of Chemistry*, 43(2), 622–633. doi:10.1039/C8NJ04122A
- Marini, A. Muñoz, L. A., Biancardi, A., y Mennucci, B. (2010). What is Solvatochromism? *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51), 17128–17135. doi:10.1021/jp1097487
- Matsuo, T., Miyake, T. y Hirota, S. (2019). Recent developments on creation of artificial metalloenzymes. *Tetrahedron Letters*, 60(45), 151226-. doi:10.1016/j.tetlet.2019.151226
- Mesbah, A., Jacques, S., Rocca, E., François, M., y Steinmetz, J. (2011). Compact Metal–Organic Frameworks for Anti-Corrosion Applications: New Binary Linear Saturated Carboxylates of Zinc. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(8), 1315–1321. doi:10.1002/ejic.201001024

- Micheletti, M., Boga, C., Forlani, L., Del Vecchio, E., Zanna, N., Mazzanti, A., y Monari, M. (2016). Hydroxy- and Methoxy-Benzene Derivatives with Benzenediazonium Salts: Chemical Behavior and Tautomeric Problems. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(5), 964-974. doi.org/10.1002/ejoc.201601393
- Mondal, B. y Mukherjee, P. (2018). Cage Encapsulated Gold Nanoparticles as Heterogeneous Photocatalyst for Facile and Selective Reduction of Nitroarenes to Azo compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 140(39), doi:10.1021/jacs.8b07767
- Natali, M., Aakeröy, C., Desper, J. y Giordani, S. (2010). The role of metal ions and counterions in the switching behavior of a carboxylic acid functionalized spiropyran. *Dalton Transactions*, 39(35), 8269–. doi:10.1039/c0dt00242a
- Nguyen, D. L., Jee, M. S., Won, D. H., Jung, H., Oh, H., Min, B. K., y Hwang, Y. J. (2017). Selective CO₂ Reduction on Zinc Electrocatalyst: The Effect of Zinc Oxidation State Induced by Pretreatment Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12), 11377–11386. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02460
- Patai, S. (1978). *The Chemistry of diazonium and diazo groups (Part I)*. John Wiley & Sons.
- Pecharsky, V. & Zavalij, P. (2009). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer.
- Prakash, S., Somiya, G., Elavarasan, N., Subashini, K., Kanaga, S., Dhandapani, R., Sivanandam, M., Kumaradhas, P., Thirunavukkarasu, C., y Sujatha, V. (2020). Synthesis and characterization of novel bioactive azo compounds fused with benzothiazole and their versatile biological applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129016. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129016
- Ramazan G., Emrah G., y Bülent K. (2007). Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and pigments*, 73(1), 40–46. doi:10.1016/j.dyepig.2005.10.005
- Roswell, J. L. C., Yaghi, O. M. (2006). Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(4), 1304-1315. doi:10.1021/ja056639q

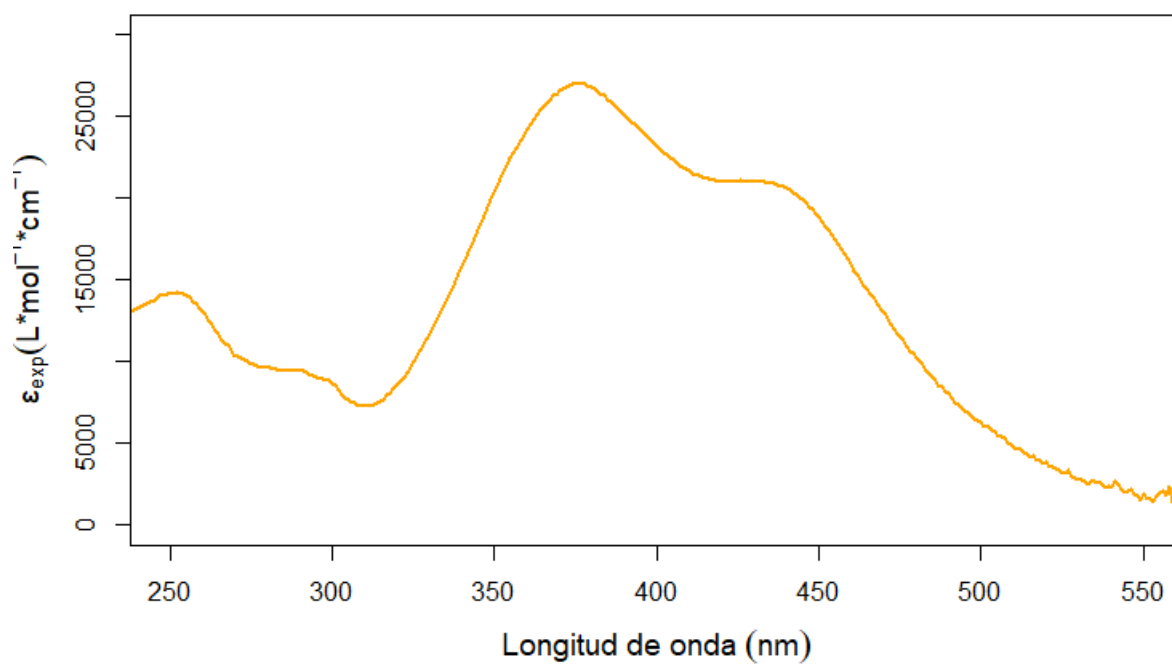
- Rui Z., Chunyan T., Yonghua X., Chunmei G., Hongxia L., y Yuyang J. (2011). One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. *Tetrahedron Letters*, 52(29), 3805–3809. doi:10.1016/j.tetlet.2011.05.054
- Saadatkhan, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Santos, J.; Oliva-Teles, M.T.; Delerue-Matos, C.; Oliveira, M.B.P.P. (2014). Multi-elemental analysis of ready-to-eat “baby leaf” vegetables using microwave digestion and high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 151, 311–316. doi:10.1016/j.foodchem.2013.11.083
- Skoog, D. A., Holler, J. y Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J. y Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de química analítica*. Cengage Learning
- Snigur, D., Chebotarev, A. y Bevziuk, K. (2018). Acid–base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(1), 21-26.
- Sun C.-Y., Wang, X.-L., Zhang, X., Qin, C., Li, P., Su, Z.-M., ... Li, J. (2013). Efficient and tunable white-light emission of metal–organic frameworks by iridium-complex encapsulation. *Nature Communications*, 4(1). doi:10.1038/ncomms3717
- Valencia-Loza, S., López-Olvera, A., Martínez-Ahumada, E., Martínez-Otero, D., Ibarra, I. A., Jancik, V., y Percástegui, E. G. (2021). SO₂ Capture and Oxidation in a Pd₆L₈ Metal-Organic Cage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 18658-18665.
- Van Der Voort, P., Leus, K., & De Canck, E. (2019). *Introduction to Porous Materials*. John Wiley & Sons.
- Wang, C. C., Zhang, Y. Q., Zhu, T., Zhang, X. Y., Wang, P. y Gao, S. J. (2015). Four coordination compounds constructed from 1,10-phenanthroline and semi-flexible and flexible carboxylic acids: Hydrothermal synthesis, optical properties and photocatalytic performance. *Polyhedron*, 90, 58–68.

- Wang, Z., He, M., Chen, B., y Hu, B. (2020). Azo-linked porous organic polymers/polydimethylsiloxane coated stir bar for extraction of benzotriazole ultraviolet absorbers from environmental water and soil samples followed by high performance liquid chromatography-diode array detection. *Journal of Chromatography A*, *Journal of Chromatography A*; 1616, 460793–. doi:10.1016/j.chroma.2019.460793
- Wei, G. H., Yang, J., Ma, J. F., Liu, Y. Y., Li, S. L., y Zhang, L. P. (2008). Syntheses, structures and luminescent properties of zinc(ii) and cadmium(ii) coordination complexes based on new bis(imidazolyl)ether and different carboxylate ligands. *Dalton Transactions*, (23), 3080–. doi:10.1039/B716657E
- Xuan, W., Zhu, C., Liu, Y., y Cui, Y. (2012). Mesoporous metal–organic framework materials. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1677–1695. doi:10.1039/c1cs15196g
- Zaworotko, M. J. (2009). A reversible step forward. *Nature Chemistry*, 1(4), 267–268. doi:10.1038/nchem.268
- Zhang, Y., Hong, X., Cao, X. M., Huang, X. Q., Hu, B., Ding, S. Y., & Lin, H. (2021). Functional Porous Organic Polymers with Conjugated Triaryl Triazine as the Core for Superfast Adsorption Removal of Organic Dyes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(5), 6359–6366. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21374>
- Zhou, L., Hu, Q., Chai, L. Q., Mao, K. M., y Zhang, H. S. (2018). X-ray characterization, spectroscopic, DFT calculations and Hirshfeld surface analysis of two 3-D supramolecular mononuclear zinc(II) and trinuclear copper(II) complexes. *Polyhedron*, 158, S0277538718306880–. doi:10.1016/j.poly.2018.10.052

13. Anexos

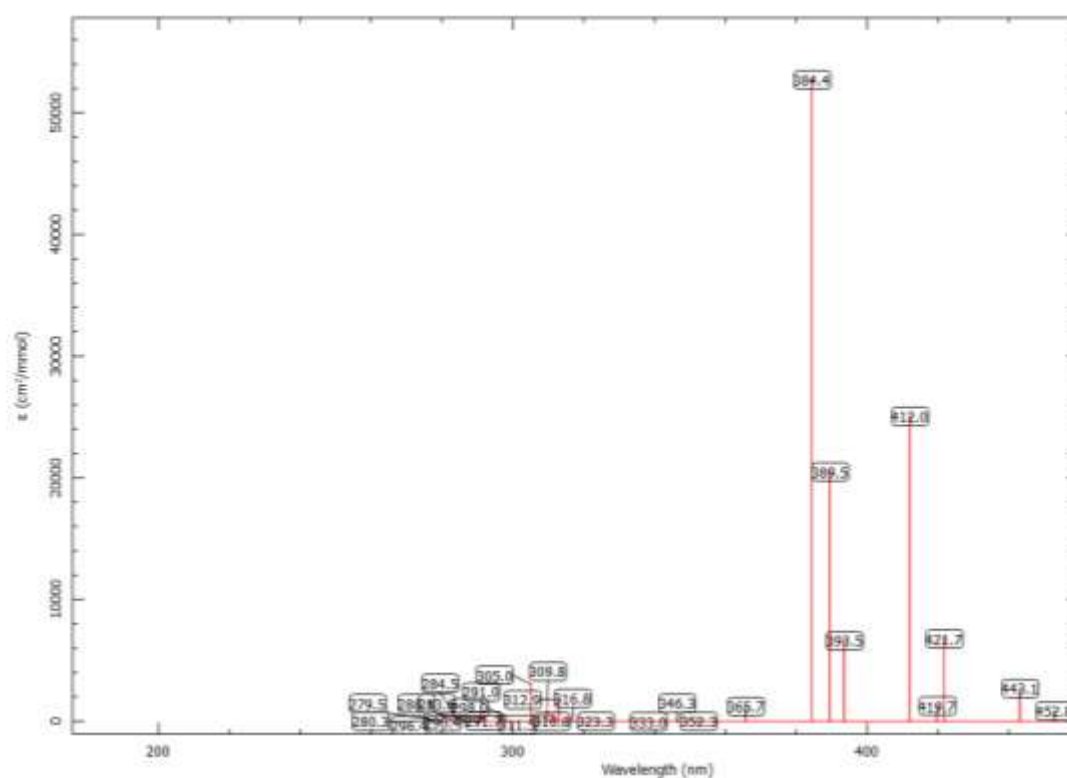
Anexo 1

Gráfico del coeficiente de absortividad molar del ligante LTazo en disolución de metanol



Anexo 2

Espectro UV-Vis del ligante LTazo obtenido mediante cálculo computacional



Anexo 3

Síntesis del ligante LTazo



Anexo 4

Filtración al vacío del producto obtenido de la reacción de diazotización (LTazo).



Anexo 5

Ligante LTazo recién sintetizado en disolución acuosa



Anexo 6

Síntesis del material MtazoZn



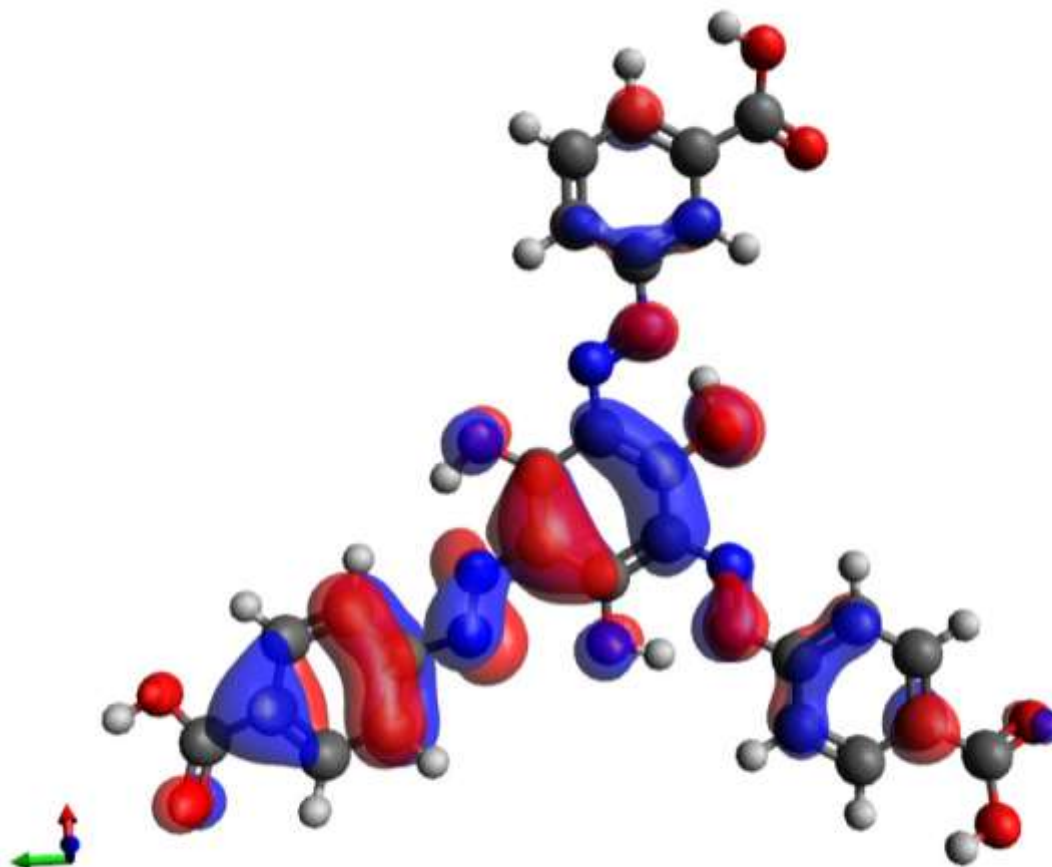
Anexo 7

Tesista durante el análisis de absorción atómica del material MtazoZn.



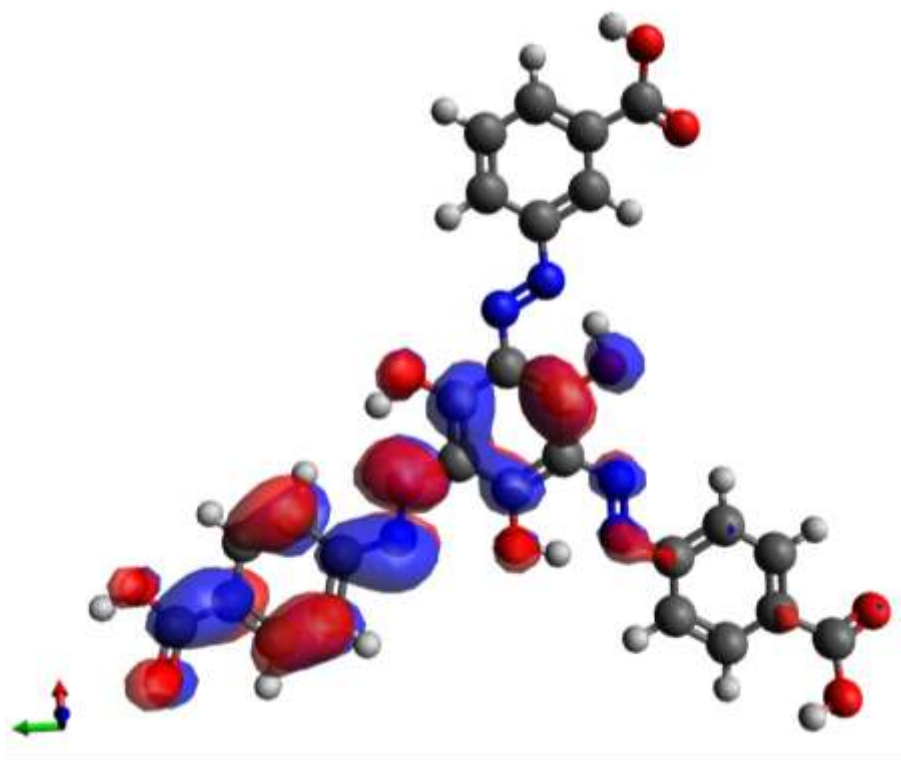
Anexo 8

Diagrama de orbital HOMO de LTazo.



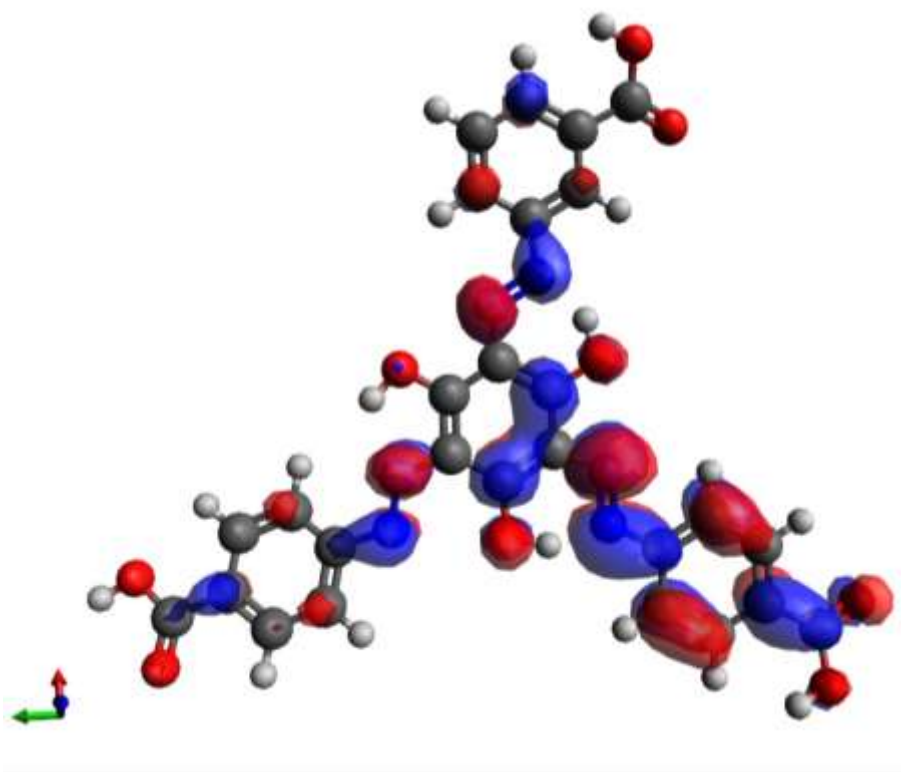
Anexo 9

Diagrama de orbital LUMO+2 de LTazo.



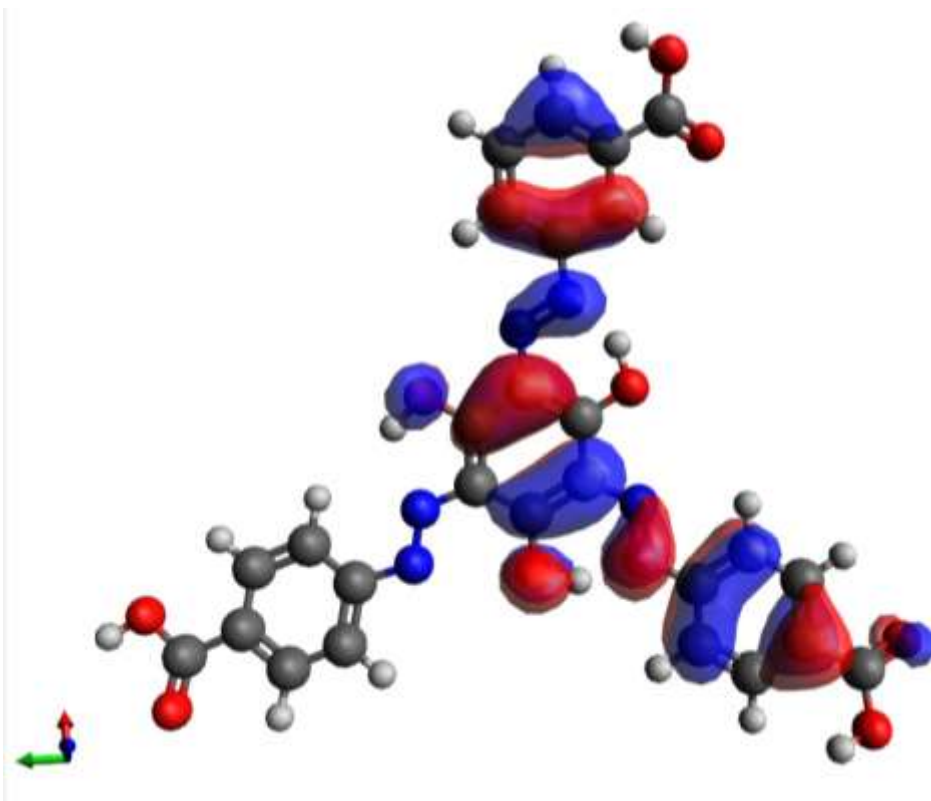
Anexo 10

Diagrama de orbital LUMO de LTazo.



Anexo 11

Diagrama de orbital HOMO-1 de LTazo.

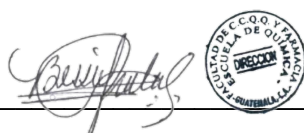




Leonel Alejandro Flores Ramírez



Dr. Byron José López Mayorga
Asesor



Lcda. Bessie Evelyn Oliva Hernández
Directora, Escuela de Química



Dr. Juan Francisco Pérez Sabino
Decano en Funciones, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia