



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Depto. Sistemas Biológicos División C.B.S.
Licenciatura en Química Farmacéutica Biológica

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN: SÍNTESIS DE
REDES METALORGÁNICAS BASADAS EN
PORFIRINAS SIMÉTRICAS**

Alumna:

Denia Lizet Mendoza Sosa

2213056067

Asesores:

Dr. Cuauhtemoc Pérez González

M.C. Miguel Martell Mendoza

Realizado en el laboratorio de Investigación Químico Orgánica de la UAM-X, durante el periodo comprendido entre 25/04/2025 al 25/11/2025.

Coyoacán, Ciudad de México, México

Índice

Contenido

1. Introducción	3
2. Planteamiento del problema	4
3. Justificación	5
4. Objetivo general	6
5. Objetivos específicos	6
6. Marco teórico	6
6.1 Estructuras metal-orgánicas	6
6.2 Componentes de las MOF	7
6.2.1 Ligandos orgánicos	8
6.2.2 Iones metálicos	11
6.3 Nomenclatura	12
6.4 Clasificación	14
6.5 Aplicaciones y ejemplos	15
6.5.1 Almacenamiento y separación de gases	16
6.5.2 Catálisis heterogénea, homogénea y biocatálisis	19
6.5.3 Captura/liberación de fármacos	20
6.3 Uso de porfirinas en el diseño de MOFs	23
6.3.1 Síntesis de porfirinas	26
6.4 Síntesis de MOFs	29
7. Materiales y métodos	32
8. Resultados y discusión	34
8.1 Síntesis de TpVaiPP	34
8.1.1 Espectrofotometría de UV-Vis	34
8.1.2 Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)	38
8.1.3 Espectroscopía de RMN de ^1H	40
8.1.4 Difracción de rayos X de polvos	41
8.2 Caracterización de la MOF "TPVaiPPAI"	43
8.2.1 Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) de la MOF Al	44
8.2.2 Difracción de rayos X de polvo	46
9. Conclusión	48
10. Perspectivas	49
11. Bibliografía	49

1.Introducción

Las redes metalorgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) son una clase de materiales híbridos que han revolucionado el campo de los materiales multifuncionales debido a su composición con una parte orgánica y otra inorgánica, lo que da como resultado una estructura tridimensional altamente ordenada. Entre las múltiples estrategias de diseño y síntesis de MOF, el uso de porfirinas como ligandos orgánicos ha emergido como una opción que ha despertado gran interés, ya que el uso de estos materiales les confiere interesantes propiedades fotofísicas, electroquímicas y químicas, así como una estructura simétrica única que facilita su autoensamblaje con nodos metálicos, dando lugar a MOFs con propiedades ajustables y un alto grado de versatilidad (Stock y Biswas, 2012).

En particular, las porfirinas simétricas se han destacado como bloques de construcción ideales para la síntesis de MOF debido a su capacidad para coordinarse con múltiples metales de manera uniforme, permitiendo la formación de redes cristalinas altamente ordenadas, distinguidas por conservar las propiedades de las porfirinas, como la capacidad de absorción de luz y transferencia electrónica, además de ampliar su aplicabilidad al integrar la estabilidad estructural y la funcionalidad de las MOFs. Tal enfoque ha dado lugar al desarrollo de materiales con aplicaciones prometedoras en catálisis, almacenamiento y liberación controlada de moléculas, así como en la detección química y biomédica (Feng et al., 2020).

La síntesis de MOF empleando porfirinas simétricas requiere un diseño experimental cuidadoso que considere diversos factores, entre los cuales destacan la selección del centro metálico apropiado, el control preciso de las condiciones de reacción y la optimización de la cristalización. Dentro de los métodos comúnmente utilizados destacan técnicas como el calentamiento asistido por microondas, la síntesis mediada por ultrasonido y la mecanoquímica, que han demostrado ser herramientas eficaces para incrementar la eficiencia del proceso sintético, reducir

los tiempos de reacción y, en algunos casos, inducir la formación de estructuras con propiedades fisicoquímicas particulares (Stock y Biswas, 2012).

La creciente relevancia de las MOF basadas en porfirinas simétricas no solo radica en su versatilidad estructural y funcional, sino también en su potencial para superar limitaciones inherentes de las porfirinas individuales, como la autoextinción y la estabilidad química limitada; dando lugar a redes que ofrecen plataformas multifuncionales capaces de incorporar moléculas terapéuticas, catalizadores o detectores, aumentando significativamente el rango de aplicaciones en áreas como la medicina, la energía y el medio ambiente (Zhao et al., 2021).

2.Planteamiento del problema

Las MOFs se han consolidado como materiales multifuncionales gracias a que poseen características como su elevada porosidad, área superficial y capacidad de diseño estructural (Furukawa et al., 2013); sin embargo, el rendimiento y las propiedades están fuertemente influenciados por los ligandos empleados en su síntesis. En tal circunstancia, las porfirinas simétricas destacan como una opción atractiva debido a su versatilidad estructural y propiedades electrónicas, pero su uso como ligandos en MOFs es aún limitado (Wang et al., 2020).

El principal desafío radica en la falta de protocolos estandarizados para la síntesis de MOFs utilizando porfirinas simétricas como bloques de construcción, así como en la necesidad de comprender la forma en que dichas estructuras influyen en las propiedades físico-químicas del material resultante (Zhao et al., 2016). De igual modo, existe una escasez de estudios que evalúen el potencial de las redes obtenidas para aplicaciones específicas, como la catálisis eficiente o la liberación controlada de moléculas bioactivas (Li et al., 2018).

En consecuencia, la falta de esquemas metodológicos consolidados y de estudios integrales sobre las redes de interés representa un obstáculo para su

aprovechamiento tecnológico. Bajo este planteamiento, el proyecto se orienta a producir conocimiento estructurado que permita ampliar su entendimiento y respaldar el impulso de materiales funcionales de próxima generación (Furukawa et al., 2013; Wang et al., 2020).

3. Justificación

Las redes metalorgánicas figuran como una de las áreas más prometedoras en la química de materiales debido a su versatilidad estructural y funcional. Representan estructuras híbridas, formadas por iones metálicos y ligandos orgánicos, que han demostrado aplicaciones destacadas en catálisis, almacenamiento de gases, separación molecular y liberación de fármacos (Furukawa et al., 2013). Dentro de los ligandos disponibles, las porfirinas simétricas ofrecen características únicas como su alta estabilidad térmica, flexibilidad química y propiedades electrónicas que permiten interacciones específicas con metales de transición (Wang et al., 2020).

A pesar del creciente interés en las MOFs, el uso de porfirinas simétricas como ligandos sigue siendo poco explorado en comparación con otros sistemas, lo que limita la comprensión de su impacto en las propiedades finales de las redes sintetizadas (Zhao et al., 2016). Este proyecto busca llenar ese vacío al sintetizar y caracterizar MOFs basadas en porfirinas simétricas, aportando nuevo conocimiento que permita desarrollar materiales con propiedades avanzadas y aplicaciones innovadoras en áreas como la catálisis y la nanotecnología. Además, el diseño racional de estas redes podría abrir nuevas oportunidades en diversos campos como el biomédico, solución de problemas ambientales o la captura de dióxido de carbono (Li et al., 2018).

4. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar redes metalorgánicas (MOFs) basadas en porfirinas simétricas, con el propósito de evaluar las condiciones de síntesis óptimas para obtener un material cristalino.

5. Objetivos específicos

- Diseñar un método de síntesis para redes metalorgánicas utilizando porfirinas simétricas como ligandos principales y diferentes iones metálicos como Al^{3+} y Ag^+ .
- Caracterizar los materiales obtenidos por métodos espectroscópicos y fisicoquímicos como difracción de rayos X de polvos, Infrarrojo, análisis termogravimétrico y microscopia electrónica.

6. Marco teórico

6.1 Estructuras metal-orgánicas

Las estructuras metalorgánicas (MOF), son materiales permeables que se preparan mediante la unión de de nodos metálicos metales y ligandos orgánicos polidentados mediante enlaces de coordinación (Saeb et.al., 2021). Dichos materiales pueden formar redes unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales (**Figura 1**), cuya composición y funcionalidad pueden adaptarse según la aplicación deseada (Binaeian et al., 2023). Sobresalen por su alta porosidad, derivada de la arquitectura tridimensional que adquieren mediante la generación de cavidades en la red cristalina con diámetros uniformes, típicamente en el rango de 3 a 20 Å (Villegas et al, 2021).

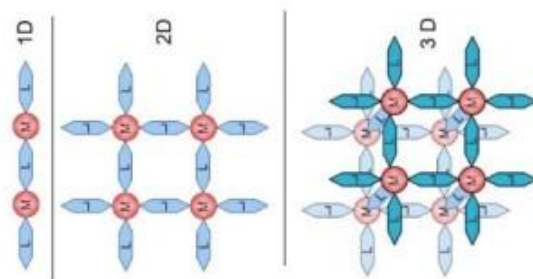


Figura 1: Estructuras esquemáticas de polímeros de coordinación en una (1D), dos (2D) y tres (3D) dimensiones (Villegas et al, 2021).

Las MOF disponen de propiedades físicas relevantes como áreas superficiales internas de gran tamaño, mayores a $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ con un límite teórico $\geq 14600 \text{ m}^2/\text{g}$; también presentan volúmenes de espacio vacío elevados, que oscilan entre el 55 y el 90 % del volumen total, así como bajas densidades, con valores comprendidos entre 0.21 y 1.00 g/cm^3 , lo que da lugar a estructuras sólidas únicas, con una relación superficie-masa destacada y una estabilidad estructural notable (Villegas et al, 2021).

Además, poseen propiedades químicas interesantes, como un ajuste estructural controlado, procesos de funcionalización convenientes de los ligandos orgánicos (antes y después del proceso de síntesis), estabildades térmicas y químicas, alta cristalinidad; aspectos que las convierten en materiales con un notable interés científico y tecnológico, sustentado en la diversidad de aplicaciones derivadas de sus propiedades fisicoquímicas (Yaghi, 2019).

6.2 Componentes de las MOF

Las MOF han sido ampliamente investigados debido a la versatilidad que presentan estructuralmente, la cual deriva de la extensa variedad de ligandos orgánicos y de iones metálicos que dan lugar a SBU's (unidades secundarias de construcción o *Secondary Building Units* -SBU-, por sus siglas en inglés) que pueden emplearse

en la construcción de la misma. Estas unidades de construcción pueden generarse *in situ* o previamente a la síntesis del material. La combinación de estos componentes da lugar a estructuras metal-orgánicas con una amplia variedad de arreglos espaciales, lo que se traduce en una gran diversidad estructural y topológica (Yaghi, 2019).

Es importante destacar que la combinación adecuada de estructuras geométricamente bien definidas correspondientes a las unidades de construcción secundarias, junto con una selección apropiada de ligandos orgánicos, facilita la síntesis de las MOFs (Villegas et al, 2021).

6.2.1 Ligandos orgánicos

De acuerdo con Yaghi (2019), los ligandos orgánicos se pueden dividir en tres secciones: la unidad central, las unidades de extensión y los grupos de unión, tal como se muestra en la **Figura 2**.

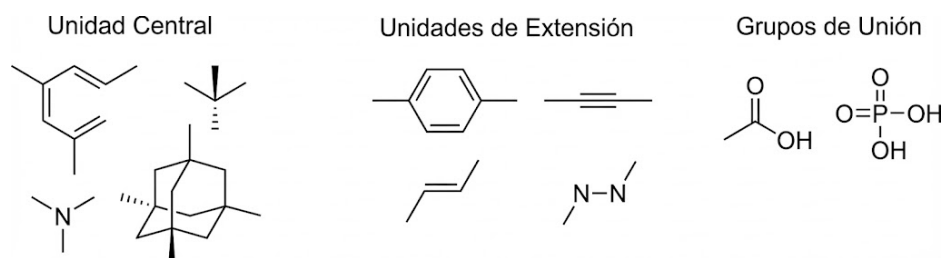


Figura 2: Unidades que conforman a los ligandos orgánicos (Villegas et al, 2021).

La unidad central constituye el elemento estructural primario del ligante orgánico, ya que proporciona rigidez al esqueleto y define la disposición geométrica de los sitios de coordinación. Para este propósito se emplean de manera predominante grupos funcionales con alta afinidad por centros metálicos, que contengan átomos con pares electrónicos no compartidos, tales como carboxilatos, fosfatos, pirazoles, tetrazoles, catecoles e imidazoles (Villegas et al, 2021).

Por su parte, las unidades de extensión actúan como espaciadores estructurales que regulan la separación y la rigidez entre la unidad central y el centro metálico, controlando de forma directa el tamaño de poro y la dimensionalidad de la red resultante. Se construyen mediante enlaces carbono-carbono, carbono-heteroátomo o heteroátomo-heteroátomo, los cuales permiten un ajuste fino de la topología del material (Villegas et al, 2021).

Adicionalmente, los grupos de unión o conectores son responsables de la coordinación efectiva entre los iones o cúmulos metálicos y los ligandos orgánicos. Históricamente, se utilizaron ligandos neutros como bipyridina y nitrilos; sin embargo, fueron progresivamente sustituidos por grupos funcionales aniónicos, en particular carboxilatos (**Figura 3**), debido a su capacidad para mantener la neutralidad de carga, favorecer la formación de quelatos, estabilizar cúmulos polinucleares (SBU) y generar enlaces metal-ligante más fuertes y direccionales (Villegas et al, 2021).

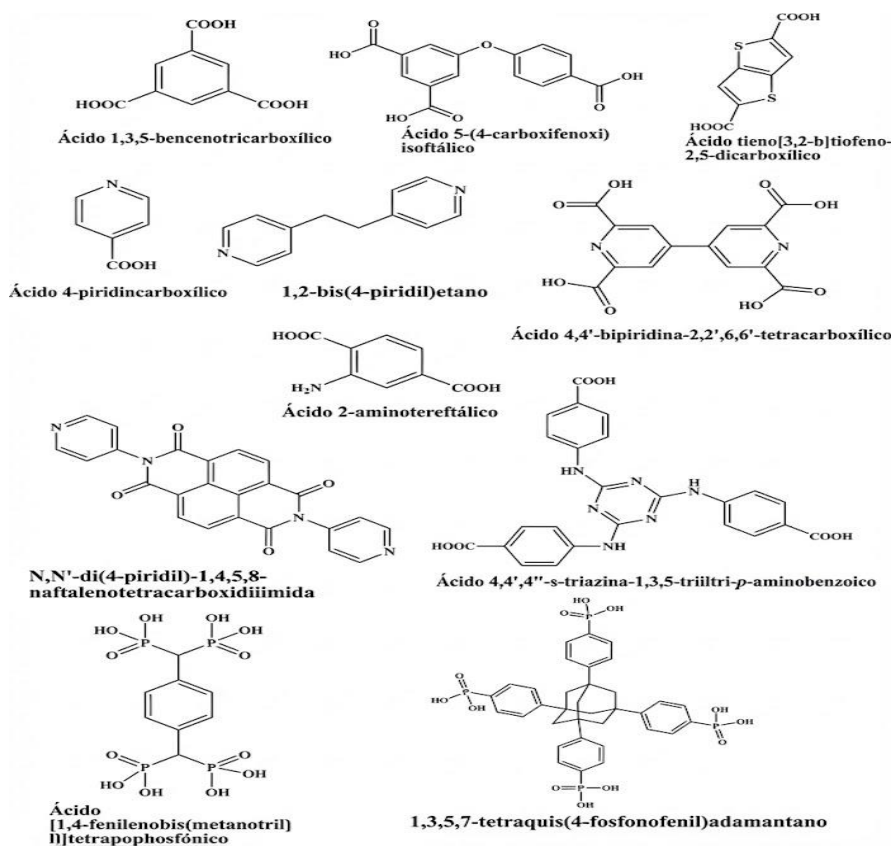


Figura 3: Ejemplos de ligandos utilizados en la síntesis de MOF (Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022).

En consecuencia, los ligandos orgánicos, desempeñan un papel determinante en la arquitectura reticular de las MOF, dado que el número, la disposición y la naturaleza de los puntos de coordinación condicionan la geometría global de la estructura (Villegas et al, 2021).

Asimismo, la fortaleza de las interacciones metal-ligando depende de parámetros intrínsecos del ion metálico, como estado de oxidación, tamaño iónico y número de coordinación, lo que se refleja en propiedades físicas clave del material, tales como porosidad, área superficial interna y densidad, influyendo directamente en su comportamiento funcional (Villegas et al, 2021).

Finalmente, las redes metalorgánicas pueden adoptar geometrías lineales, trigonales, cuadradas, tetraédricas u otras más complejas, en función de la conectividad del ligante orgánico, que puede variar típicamente entre dos u ocho puntos de unión, tal como se describe a continuación (Saeed et al, 2020).

Los ligandos bidentados generan arreglos lineales, angulares o desplazados, mientras que los tridentados favorecen geometrías trigonales planas con distintos grados de simetría, por su parte, los tetradentados permiten la formación de estructuras cuadradas, tetraédricas o irregulares, ampliando la diversidad topológica de las redes. En cambio, los conectores con cinco puntos de unión son poco comunes debido a su baja simetría estructural, que limita su uso en el diseño racional de MOF. Por el contrario, los ligandos con seis puntos de unión permiten incrementar la conectividad de la red mediante arquitecturas derivadas de sistemas trigonales, sustituyendo unidades aromáticas simples por estructuras más extendidas; en tanto que, los que contienen ocho puntos de unión se basan en núcleos altamente conectados que se funcionalizan con múltiples grupos carboxílicos, favoreciendo la formación de redes tridimensionales complejas y altamente porosas (Villegas et al, 2021).

Es importante mencionar, que los ligandos utilizados (piridilos, imidazolilos, pirazinas, carboxilatos, ciano, fosfonato y sulfonato), confieren al producto final regiones hidrofílicas e hidrofóbicas que influyen en su compatibilidad con fluidos

biológicos y capacidad de adsorción; asimismo, la estructura química del ligando regula los mecanismos de liberación de moléculas terapéuticas, mientras que el tipo de metal utilizado puede influir en la porosidad y en la respuesta celular durante procesos biológicos (Zhang et al., 2018; Abanades y Forgan, 2019; Horcajada et al., 2010).

6.2.2 Iones metálicos

En las MOF, los iones metálicos constituyen los centros de coordinación fundamentales ya que determinan en gran medida las propiedades estructurales y funcionales del material. Habitualmente se emplean metales de transición como zinc (Zn), hierro (Fe) y cobalto (Co), debido a su capacidad de formar enlaces coordinados robustos con ligandos orgánicos que contienen grupos carboxilatos, imidazolatos o fosfonatos, lo cual contribuye a la estabilidad de la estructura cristalina y a la capacidad de modificar la química de superficie del producto final (Sowbakkiyavathi et al., 2025).

Además de los metales de transición clásicos, existen MOF basados en metales de tierras raras como cerio (Ce) o lantano (La), que aportan propiedades especiales como luminescencia o actividad catalítica específica en procesos redox; de manera paralela, pueden formarse con metales alcalinotérreos como magnesio (Mg) y calcio (Ca), que ofrecen estructuras ligeras de alta porosidad y potenciales aplicaciones en separación de moléculas pequeñas o en adsorción de contaminantes (Sowbakkiyavathi et al., 2025).

Adicionalmente, se emplean cúmulos metálicos como unidades secundarias de construcción, que pueden estar formados por grupos de átomos metálicos como óxidos de hierro o agregados de cobre. Estos SBUs permiten un mayor control sobre la topología de la red y pueden crear sitios metálicos abiertos que son útiles para interacciones específicas con moléculas gaseosas o para actuar como centros activos en procesos catalíticos (Zhao et al, 2021).

Por tanto, la selección del ion metálico en una MOF influye directamente en su geometría de coordinación; resaltando que la variabilidad geométrica permite ajustar no solo la porosidad y la estabilidad, sino también la afinidad química hacia especies objetivo, lo que resulta transcendental para aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno, captura de dióxido de carbono o catálisis heterogénea (Sowbakkiyavathi et al., 2025).

Cabe mencionar, que la interacción entre los centros metálicos y los ligandos orgánicos puede ocurrir mediante distintos modos de coordinación, incluyendo enlaces monodentados, quelatos y puentes (Villegas et al, 2021).

6.3 Nomenclatura

La enorme diversidad estructural y funcional de los compuestos metal-orgánicos ha generado la necesidad de establecer criterios de nomenclatura y clasificación sistematizados con el propósito de evitar confusiones en la literatura científica. Tradicionalmente, la designación de tales estructuras emplea un código alfanumérico histórico, en el cual las letras suelen corresponder a las siglas de la institución, ciudad o grupo de investigación donde el material fue sintetizado por primera vez, mientras que los números se asignan en secuencia de descubrimiento, o bien de forma arbitraria, sin relación directa con la estructura del material. Ejemplos comunes del sistema anterior incluyen los materiales MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), HKUST (Hong Kong University of Science and Technology), CPO (Coordination Polymer of Oslo), ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) y UiO (University of Oslo), así como las series MOF-X numeradas (por ejemplo: MOF-5) que reflejan la cronología de síntesis (Saeed et al., 2020).

No obstante, el esquema alfanumérico se ha mostrado insuficiente desde un punto de vista estructural, porque no proporciona información sobre la topología de la red, la conectividad de los nodos metálicos o la arquitectura reticular, elementos que son fundamentales para comprender las propiedades y funcionalidades de las MOFs.

Öhrström (2015) subraya que el término MOF ha sido empleado de manera ambigua, frecuentemente como sinónimo de polímeros de coordinación o redes de coordinación, lo cual ha dado lugar a dificultades para comparar materiales estructuralmente distintos, pero con funcionalmente similares; por ello, propone una nomenclatura más descriptiva, que incorpore elementos de topología y conectividad, alineada con las recomendaciones de la IUPAC, en lugar de depender únicamente de códigos históricos.

Desde una perspectiva terminológica, las MOFs deben entenderse como un subconjunto específico de redes de coordinación extendidas, caracterizadas por una estructura tridimensional periódica y, frecuentemente, por poros accesibles, subrayando que la diferenciación entre estos compuestos y otros polímeros de coordinación no debe basarse exclusivamente en la porosidad o el área superficial, sino en criterios estructurales fundamentales, como la conectividad infinita de la red y la función de los ligandos orgánicos como elementos reticulares estructurales para evitar clasificaciones erróneas cuando se describen nuevos materiales (Öhrström, 2015).

Un componente central de la propuesta terminológica reside en el concepto de topología de la red, entendido como la representación abstracta de la conectividad de nodos metálicos (o clústeres) y ligandos, independientemente de su identidad química específica (análogo a los estereoisómeros). El análisis topológico transforma la estructura cristalina concreta en una red subyacente (underlying net), en la que tanto los nodos como los ligandos se abstraen a puntos y enlaces, respectivamente, que permite identificar patrones de conectividad recurrentes y símbolos topológicos estandarizados, que facilitan la comparación entre estructuras aparentemente distintas, pero topológicamente equivalentes (Lawson et al., 2024). Por ejemplo, materiales tradicionalmente denominados como MOF-5 pueden ser descritos de forma más informativa como un “zinc terephthalate coordination framework with pcu topology”, donde pcu es el símbolo topológico que indica una red cúbica primitiva (Öhrström, 2015).

Asimismo, la clasificación topológica permite reconocer tipos estructurales bien definidos, tales como redes cúbicas (pcu), redes de conectividad mixta o redes con nodos de mayor conectividad, y a su vez, correlacionar las topologías con propiedades físicas y químicas relevantes, como estabilidad mecánica, dimensionalidad de la red y accesibilidad de los poros (Öhrström, 2015).

6.4 Clasificación

Las MOF pueden clasificarse atendiendo tres aspectos particulares: las etapas involucradas en su síntesis, la robustez de sus marcos estructurales y el grado de cristalinidad que presentan.

Dependiendo de las etapas de síntesis implicadas, se clasifican por generaciones, de manera que la primera generación, denominada convencional, presenta una arquitectura básica constituida por un componente inorgánico y uno orgánico; en cambio, la segunda generación, conocida como funcionalizada, incorpora modificaciones superficiales mediante la introducción de funcionalidades químicas; mientras que la tercera generación, designada “inteligente”, integra biomoléculas tales como cationes, fármacos, compuestos bioactivos, toxinas y gases dentro de su estructura (Perry, Perman y Zaworotko, 2009).

De manera paralela, al basarse en la robustez de sus marcos estructurales, responden a la clasificación de flexibles o rígidas, caracterizándose las primeras por su capacidad de experimentar cambios conformacionales reversibles en respuesta a estímulos externos, como la inclusión molecular, la temperatura o la presión, a diferencia de las rígidas, cuyos marcos mantienen su conformación estructural sin presentar modificaciones apreciables ante dichos estímulos (Horcajeda et. al., 2010).

Finalmente, al considerar la disposición de la estructura cristalina, pueden dividirse en cristalinas o amorfas. Las MOF cristalinas presentan una disposición altamente

regular e infinita de un marco poroso sólido, mientras que las amorfas carecen de un orden estructural definido, y en consecuencia, una organización irregular (Farha, y Hupp, 2010).

6.5 Aplicaciones y ejemplos

Con el paso del tiempo, la investigación enfocada en el desarrollo de nuevas estructuras metal-orgánicas ha mostrado un crecimiento sostenido, lo que hace necesario analizar los avances alcanzados y las aplicaciones logradas tanto en el ámbito de la química como en el progreso tecnológico. Bajo ese escenario, se ha reconocido una amplia diversidad de usos, entre los cuales destacan el almacenamiento y la separación de gases, el empleo como materiales con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, la aplicación en sensores químicos, la participación en procesos de catálisis heterogénea y fotocatalisis, así como su incorporación en el área biomédica para la administración de fármacos y bioimagenología; funciones que se ilustran en la **Figura 4** (Li, 2016; Hendon, 2017).

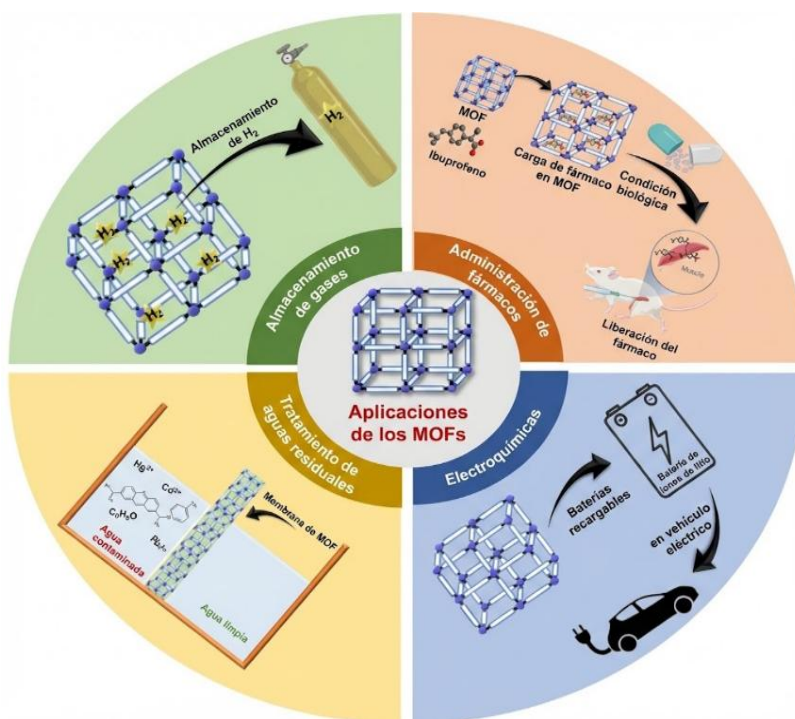


Figura 4: Ejemplos de aplicaciones de las MOF (Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022).

La variedad de aplicaciones asociadas a los MOFs se sustenta en un conjunto de propiedades físico-químicas distintivas, entre las que sobresalen la elevada porosidad, las grandes áreas superficiales internas, los volúmenes de poro considerables y la baja densidad, junto con una alta relación superficie-peso. De manera complementaria, la robustez estructural y la estabilidad general han favorecido la obtención de una amplia diversidad de topologías cristalinas mediante el diseño racional de sus componentes estructurales (Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022).

Además, dicha diversidad puede explicarse por la capacidad de los MOFs para integrar de manera singular elementos como la cristalinidad, una porosidad bien definida y una fuerte interacción metal-ligando, cuya convergencia da lugar a atributos poco comunes en otros materiales porosos y confiere ventajas significativas en términos de control estructural y funcional (Ahmad, 2015). Bajo este escenario, se presentan a continuación las aplicaciones de las MOFs que han sido más ampliamente estudiadas en la literatura científica.

6.5.1 Almacenamiento y separación de gases

Las funciones de la captura de gases se dividen en dos ámbitos: i) la reducción de la contaminación ambiental propiciada por la presencia de gases de efecto invernadero o gases tóxicos provenientes del sector industrial, y ii) la recuperación y utilización de combustibles ecológicos mediante la generación de energía limpia (Martell, 2021).

Tal utilidad se atribuye a la arquitectura cristalina altamente porosa procedente de su elevada área superficial, ausencia de volumen muerto y estructura reticular ajustable; características que le confieren la capacidad de maximizar la interacción entre las moléculas gaseosas y la superficie interna del material (Li et al., 2023). La adsorción en las MOF está sujeta a variables termodinámicas como la presión y la temperatura, así como de la naturaleza del gas y de la composición estructural del marco, observándose generalmente un incremento de la misma a bajas

temperaturas y presiones moderadamente elevadas, con valores óptimos reportados entre 20 y 30 bar, más allá de los cuales la capacidad tiende a disminuir por saturación superficial (Villegas et al., 2021).

En el ámbito energético, las MOFs han sido ampliamente investigados para el almacenamiento de hidrógeno y metano, así como para la captura de dióxido de carbono y la adsorción selectiva de nitrógeno, puesto que el hidrógeno, pese a su elevada densidad energética gravimétrica, presenta serias limitaciones prácticas asociadas a su baja densidad volumétrica, generando que los procesos convencionales de compresión y licuefacción resulten energéticamente costosos. En este sentido, las MOFs ofrecen una alternativa sólida, ya que permiten almacenar mayores cantidades de hidrogeno a una presión determinada en comparación con cilindros vacíos, debido a la adsorción física del gas sobre su extensa superficie interna, eliminando además pérdidas asociadas a volúmenes inaccesibles (Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022).

Diversos estudios experimentales han demostrado el potencial real de los materiales en cuestión, como el caso del MIL-53, reportado por el grupo de Férey, con una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de hasta 3.8 % en peso, o los trabajos de Kim y Seki, quienes lograron capacidades cercanas al 2.0 % en peso mediante MOFs pilarizados con enlaces amina secundaria a bajas temperaturas, resultados comparables a los obtenidos por el grupo de Yaghi con la MOF-505 basado en Cu y ligandos tetracarboxílicos. De manera destacada, MOF-177 ha mostrado capacidades gravimétricas de hasta 7.5 % en peso a presiones elevadas, consolidándose como uno de los materiales más prometedores en este campo, aunque aún persiste el debate sobre si las MOFs de área superficial extremadamente alta o aquellas con poros más pequeños y uniformes representan la opción más favorable para aplicaciones prácticas (Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022).

Históricamente, un punto de inflexión en esta área fue la síntesis del IRMOF-1 o MOF-5 por el grupo de Yaghi, a partir de unidades secundarias de enlace $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ conectadas a ligandos dicarboxílicos lineales, lo que dio origen a una

familia de MOFs isorreticulares capaces de almacenar H_2 y CH_4 , donde las diferencias en capacidad de adsorción se atribuyen principalmente a variaciones en los ligandos orgánicos, dado que los nodos metálicos permanecen estructuralmente idénticos. De manera complementaria, se han reportado avances significativos en el almacenamiento de metano, como la MOF flexible $[Co(bdp)]$, capaz de adsorber hasta 197 cm^3 de CH_4 a 65 bar y $25\text{ }^\circ\text{C}$ y capturar CO_2 , además de materiales como la MOF-210, cuya estructura altamente expandida permite adsorber cantidades superiores a 2800 mg g^{-1} de CO_2 a temperatura ambiente y presión elevada (Villegas et al., 2021; Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022).

El interés se ve reforzado por la necesidad de desarrollar tecnologías tanto de almacenamiento como de separación más seguras, eficientes y económicamente viables, debido a que los sistemas tradicionales requieren compresores multietapa y tanques de alta presión, lo que incrementa los costos operativos. Frente a otros materiales porosos como zeolitas o carbones activados, las MOFs presentan ventajas claras asociadas a su síntesis relativamente sencilla, alta área superficial, posibilidad de funcionalización química y poros sintonizables, aspectos críticos para su implementación en ambientes reales, incluidos aquellos con presencia de humedad y contaminantes, como los gases de combustión de centrales termoeléctricas (Li et al., 2023).

En el sector de la captura de CO_2 , se ha demostrado que MOFs con sitios metálicos abiertos y grupos funcionales polares, como aminas o heterociclos nitrogenados, presentan afinidades significativamente mayores hacia este gas, incluso en condiciones de alta humedad, como ocurre con SIFSIX-3-Cu, el cual mantiene una elevada selectividad a concentraciones traza de CO_2 . De manera análoga, MOFs como NU-100, Mg-MOF-74, HKUST-1 y MOF-210 han mostrado capacidades de adsorción notables, confirmando que la funcionalización química interna del marco incrementa tanto la capacidad como la selectividad y estabilidad del material (Li et al., 2023).

Adicionalmente, las MOFs han demostrado un desempeño sobresaliente en la separación selectiva de mezclas gaseosas, incluyendo sistemas industrialmente relevantes como C_3H_6/C_3H_8 , C_2H_2/CO_2 , Xe/Kr y mezclas de hidrocarburos ligeros. Por ejemplo, las MOFs fluoradas, han mostrado mejoras sustanciales respecto a la eficiencia de separación clásica (Li et al., 2023).

6.5.2 Catálisis heterogénea, homogénea y biocatálisis

Los materiales metal-orgánicos han sido ampliamente estudiados como catalizadores heterogéneos debido a su elevada área superficial, porosidad persistente y por la posibilidad de generar centros metálicos insaturados tras la eliminación de ligandos lábiles, que le permite una activación eficiente de sustratos orgánicos. Tales características han favorecido su aplicación en reacciones de formación de enlaces C-C, epoxidaciones y oxidaciones selectivas, donde MOFs basados en Cu, Co y Zr han alcanzado números de recambio elevados y altas selectividades, superando en algunos casos a catalizadores convencionales gracias al confinamiento del sitio activo dentro de una red cristalina bien definida (Sahayaraj et al., 2023; Pang et al., 2024).

En particular, Pang et al. destacan que la naturaleza cristalina de las MOFs permite correlacionar directamente la estructura del marco con la actividad catalítica, ya que la distribución uniforme de los centros activos evita la agregación metálica y facilita la reutilización del catalizador. Este control estructural ha sido clave en reacciones como la epoxidación de olefinas y la oxidación de sulfuros, donde la estabilidad química y térmica del marco garantiza un desempeño catalítico sostenido incluso bajo condiciones de reacción exigentes (Pang et al., 2024).

Aunque los MOFs se emplean predominantemente como catalizadores heterogéneos, algunos sistemas han mostrado comportamiento catalítico homogéneo cuando se disuelven parcial o completamente en el medio de reacción, incrementando la accesibilidad a los sitios activos metálicos. En esta escena, se

han reportado MOFs basadas en Co, Cu y Ni con elevadas frecuencias de recambio en reacciones de hidrogenación, oxidación y acoplamiento cruzado; hecho que demuestra que la arquitectura de tales materiales puede combinar ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea (Sahayaraj et al., 2023).

Por otro lado, la conversión catalítica del dióxido de carbono hacia productos de mayor valor agregado representa una de las aplicaciones más relevantes de las MOFs desde una perspectiva ambiental y energética. Gracias a su afinidad por CO₂ y a la presencia de sitios de Lewis accesibles, han sido utilizadas eficazmente en la síntesis de carbonatos cíclicos, metanol y ácido fórmico, mostrando altas actividades catalíticas y selectividades superiores a las de catalizadores tradicionales (Sahayaraj et al., 2023).

En otra línea de investigación, las MOFs fotoactivos y electroactivos han cobrado relevancia en procesos catalíticos impulsados por luz o potencial eléctrico, debido a su capacidad para integrar fotosensibilizadores, centros redox y rutas de transporte de carga dentro de una misma estructura cristalina. Pang et al. (2014) destacan que la proximidad espacial entre los sitios fotoactivos y los nodos metálicos favorece la separación de cargas y reduce la recombinación electrón-poro, incrementando significativamente la eficiencia fotocatalítica.

En último término, las MOFs pueden funcionar como plataformas versátiles en biocatálisis debido a su capacidad para encapsular, inmovilizar y proteger enzimas dentro de una matriz porosa, mejorando su estabilidad térmica y química sin comprometer la actividad catalítica. Sistemas como MIL-101 y UiO-66 han manifestado incrementos significativos en la actividad y reutilización de enzimas, así como aplicaciones exitosas en reacciones de oxidación y procesos en cascada (Sahayaraj et al., 2023).

6.5.3 Captura/liberación de fármacos

Tomando en cuenta la clasificación generacional de las MOFs, la segunda y tercera generación han adquirido especial relevancia en el ámbito biomédico debido a su

aplicación potencial en la encapsulación, protección y liberación controlada de fármacos, así como en técnicas de imagen biomédica y en el desarrollo de agentes terapéuticos avanzados, particularmente en tratamientos oncológicos (Banerjee *et al.*, 2020). Este interés se fundamenta en la posibilidad de diseñar arquitecturas porosas con propiedades fisicoquímicas ajustables, capaces de interactuar de manera eficiente con moléculas terapéuticas de distinta naturaleza.

No obstante, para lograr la implementación en sistemas biológicos, resulta indispensable que las MOFs presenten un perfil adecuado de biocompatibilidad y, en determinados casos que sean biodegradables, lo que ha motivado el desarrollo de estrategias específicas de síntesis (Khashab, Singh y Qutub, 2021). Así pues, han surgido las denominadas “*bioMOFs*”, las cuales se construyen a partir de metales biocompatibles y relevancia fisiológica, como Fe, Zn, Mg, Ca y Zr. Ejemplos ampliamente estudiados incluyen UiO-66 (Zr) y UiO-66-NH₂, cuyos nodos de zirconio confieren una elevada estabilidad, así como una degradación controlada bajo condiciones fisiológicas. Asimismo, estructuras como MIL-101(Cr/Fe) y MIL-53(Fe) han sido investigadas por su alta área superficial y su capacidad para encapsular grandes cantidades de fármaco (Khashab, Singh y Qutub, 2021).

En lo que concierne a los ligandos orgánicos, se emplean tanto especies exógenas, por ejemplo, ácidos policarboxílicos (ácido tereftálico, ácido trimésico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico), como ligandos endógenos, entre los que destacan aminoácidos, nucleobases y porfirinas; enfatizando que el uso de ligandos endógenos ha permitido el desarrollo de moléculas con mayor reconocimiento biológico, con reducida probabilidad de respuestas adversas tras su administración. Un ejemplo representativo es el empleo de nucleobases como ligandos en bioMOFs de zinc, diseñados para mejorar la compatibilidad con tejidos biológicos (Khashab, Singh y Qutub, 2021).

A su vez, el uso de disolventes benignos durante la síntesis constituye otro aspecto crítico en el diseño de MOFs con fines biomédico, por lo cual, se evita el empleo de disolventes como dimetilformamida o dimetilsulfóxido, cuyos residuos pueden

generar toxicidad hepática y renal, privilegiándose el uso de agua o etanol, como ocurre en la síntesis de MOFs tipo ZIF-8 (Zn), ampliamente evaluadas (Lakshmi y Kim, 2019; Mohammed et al., 2019).

Una de las diligencias más relevantes de las MOFs en el ámbito farmacéutico es su uso como sistemas de almacenamiento y liberación controlada de principios activos, aprovechando su elevada área superficial y su red porosa altamente ordenada. Redes como la MIL-101 y UiO-66 han demostrado una capacidad de carga significativamente superior a la de matrices poliméricas convencionales, permitiendo encapsular fármacos antiinflamatorios, antitumorales y antivirales con alta eficiencia. En particular, UiO-66 funcionalizada ha sido empleada para la encapsulación de ibuprofeno, mostrando una liberación sostenida y una estabilidad superior del fármaco en comparación con sistemas tradicionales (Horcajada, 2014).

Al contrastarlas con los materiales comúnmente utilizados en formulaciones de liberación modificada, como polisacáridos o acrilatos, las MOFs presentan ventajas notables, entre las que se incluyen mayor estabilidad térmica y química, mayor capacidad de almacenamiento y la posibilidad de modificar la estructura antes o después de la síntesis; propiedades que le permiten optimizar la interacción red-fármaco, ya sea mediante coordinación parcial con los centros metálicos o a través de interacciones no covalentes, como enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van Der Waals. Dichos mecanismos han sido descritos, por ejemplo, en MOFs basadas en zirconio funcionalizadas con grupos polares o apolares, capaces de alojar tanto moléculas hidrofílicas como hidrofóbicas (Sun, 2012).

De igual modo, el diseño racional de MOFs para aplicaciones biomédicas exige considerar parámetros adicionales como la estabilidad estructural en medios fisiológicos, las cinéticas de degradación, la biodistribución y la eliminación del material. Un compuesto que cumple con tales especificaciones fue reportado por Horcajada (2014), quien documentó el uso de MOFs basadas en zirconio (IV) y ligandos tereftálicos, capaces de encapsular cafeína con fines cosméticos o fármacos analgésicos y antiinflamatorios, como el ibuprofeno, dependiendo de la química superficial del material y del volumen de poro disponible.

Asimismo, se ha demostrado la versatilidad de las MOFs para su integración en distintas formas farmacéuticas. Un ejemplo destacado es la COP-27 (Ni) cargada con óxido nítrico, desarrollada para su incorporación en parches cutáneos, los cuales permiten la liberación sostenida del agente terapéutico durante aproximadamente diez días, evidenciando el potencial de estos materiales en aplicaciones tópicas y transdérmicas (Horcajada, 2012).

Desde una perspectiva teórica, la liberación de fármacos desde los sistemas de interés se fundamenta en mecanismos como la difusión controlada a través de la red porosa, la descomposición parcial del marco bajo condiciones fisiológicas específicas o la respuesta a estímulos internos, como variaciones de pH. En concreto, MOFs como ZIF-8, sensibles a medios ligeramente ácidos, han sido ampliamente estudiadas para la liberación preferencial de fármacos en microambientes tumorales, donde el pH es inferior al fisiológico normal (Benny et al., 2024).

De manera complementaria, los avances recientes destacan el desarrollo de MOFs con capacidad de captura y retención temporal de fármacos con baja solubilidad o estabilidad limitada, función atribuida a la afinidad química entre el principio activo y el marco poroso. Tal característica ha sido reportada tanto para MOFs de zirconio como para estructuras basadas en zinc, reforzando su valor como plataformas multifuncionales en el desarrollo farmacéutico (Benny et al., 2024; Khulood et al., 2025).

6.3 Uso de porfirinas en el diseño de MOFs

Las porfirinas se definen como macrociclos aromáticos constituidos por cuatro unidades de pirrol, cuyos carbonos α se encuentran enlazados mediante puentes de metino ($-\text{CH}=\text{}$) en las posiciones meso (**Figura 5**). Dicha disposición estructural da lugar a un sistema cíclico, plano, rígido y altamente conjugado, que favorece una amplia deslocalización electrónica. En la periferia del macrociclo, las porfirinas

pueden presentar sustituyentes tanto en las posiciones β como en las posiciones meso (**Figura 6**); en cambio, cuando el macrociclo carece de dichos sustituyentes, se le denomina porfina. Resulta remarcable mencionar que a pesar de la diversidad estructural que introducen los sustituyentes periféricos, las dimensiones y distancias internas del núcleo porfirínico se mantienen prácticamente constantes, incluso en presencia de un ion metálico coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno centrales. Una de las propiedades más sobresalientes de las porfirinas es su marcada capacidad para formar quelatos estables con una amplia variedad de iones metálicos, los cuales quedan firmemente coordinados dentro de la cavidad definida por el sistema plano de nitrógenos (Aparicio, 2009). Tales características estructurales y químicas convierten a estos compuestos en unidades fundamentales de diversas biomoléculas esenciales para la vida, entre las que destacan la clorofila, responsable de la captación de energía luminosa en organismos fotosintéticos, y el grupo hemo, cuya función es crucial en el transporte de oxígeno al integrarse en la hemoglobina (La, 2018; Fischer, 2019).

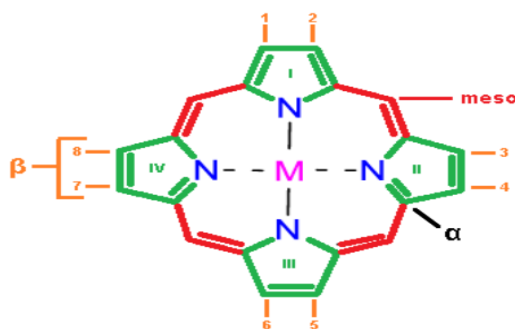


Figura 5. Representación de la porfina; anillos de pirrol expresados con números romanos; enlaces metino denotados con líneas rojas; números arábigos representando sitios de probable sustitución (Pascual, 2017).

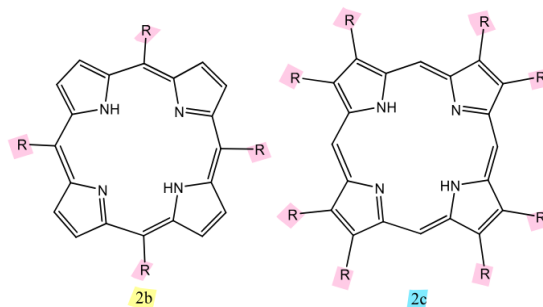


Figura 6: Posiciones de sustitución de las porfirinas: 2b= mesosustituidas, 2c= beta-sustituidas (Auwärter et al., 2015)

En total, los macrociclos en cuestión, contiene 22 electrones π , de los cuales 18 participan activamente en la deslocalización aromática, cumpliendo con la regla de Hückel ($4n + 2$) y confiriéndole propiedades aromáticas estables (La, 2018 y Fischer, 1929). Debido a la alta cantidad de electrones π , las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ son de baja energía dando lugar a una fuerte absorción en el espectro UV visible, por lo que se pueden describir como compuestos intensamente coloreados cuyas propiedades electrónicas le confieren un papel crítico en la naturaleza al intervenir en la transferencia de electrones, transporte de oxígeno, procesos fotosintéticos y procesos catalíticos mediante oxidación de los sustratos (Pascual, 2017). Aunque se ha identificado una tonalidad naranja como pigmento básico de las porfirinas, el color de estos macrociclos varía dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes utilizados y en caso de que lo posea, del átomo metálico central (Sánchez, 2021).

Dadas las características exteriorizadas, diversos estudios han explorado las aplicaciones funcionales de las porfirinas y sus complejos metálicos. Murahashi y Zhang (2008) reportaron que complejos porfirínicos derivados de la pentafluorofenilporfirina, coordinados con rutenio, cobalto y manganeso, son capaces de catalizar la oxidación selectiva de distintos hidrocarburos, como ciclohexano, *n*-hexano y etilbenceno, hacia los alcoholes o cetonas correspondientes; proceso que representa una ventaja significativa en términos de eficiencia y selectividad catódica, ya que se utiliza oxígeno molecular o acetaldehído como fuente de oxígeno y opera bajo condiciones de reacción suaves.

De manera complementaria, se han investigado las actividades biológicas asociadas a este macrociclo y a sus derivados. Pérez *et al.* (2015) sintetizaron porfirinas halogenadas que mostraron una reducción de la inflamación en un intervalo de 67 a 77 %, comparable con la observada para la indometacina empleada como control positivo. Posteriormente, el mismo autor reportó la obtención de derivados nitro-halogenados de porfirinas meso-sustituidas con actividad antiinflamatoria relevante, en los cuales las porfirinas nitradas con bromo y flúor presentaron disminuciones superiores (67 y 71 %, respectivamente) respecto al resto de los derivados, manteniendo una eficacia similar a la del fármaco de

referencia. Un aspecto distintivo de estos compuestos radica en la reducción de los efectos adversos, lo que sugiere un perfil terapéutico comparable al del fármaco comercial, con potenciales ventajas desde el punto de vista de seguridad (Pérez, 2018).

Cabe destacar, que el uso de porfirinas para la creación de estructuras metal-orgánicas es de gran relevancia debido a los diversos atributos que presentan como precursores: fluorescencia, propiedades redox, “light harvesting”, por mencionar algunos (Neri, 2020).

6.3.1 Síntesis de porfirinas

Los métodos de síntesis de porfirinas han experimentado una evolución significativa, transitando desde aproximaciones clásicas basadas en la condensación directa de pirrol y aldehídos hacia estrategias modernas que permiten no solo la obtención de macrociclos tetrapirrólicos tradicionales, sino también el diseño racional de estructuras complejas y funcionalizadas (Rothmund, 1936; Hiroto, Miyake y Shinokubo, 2016).

En la actualidad, el desarrollo de una porfirina específica requiere un análisis retrosintético cuidadoso, el cual constituye una etapa clave para seleccionar la metodología idónea en función de la arquitectura molecular deseada. Por ello, la definición del patrón de sustitución es de suma importancia, porque establece las bases de toda la estrategia sintética. Por tanto, deben considerarse tres factores principales: la simetría global de la molécula, la naturaleza química de los sustituyentes y su posición dentro del macrociclo; acentuando que las porfirinas simétricas suelen obtenerse mediante rutas sintéticas más directas, generalmente en uno o dos pasos, mientras que los sistemas asimétricos demandan secuencias multietapa y un mayor control experimental. Asimismo, los sustituyentes que contienen heteroátomos, como halógenos, grupos amino, nitro o sulfónicos, pueden introducirse con relativa facilidad mediante reacciones electrofílicas o de radicales

libres, en contraste con los sustituyentes unidos a carbono, los cuales suelen incorporarse antes o durante la formación del anillo porfirínico. Finalmente, cuando se busca funcionalizar directamente el anillo pirrólico, es necesario partir de pirroles previamente sustituidos, sintetizados a partir de precursores acíclicos que ya contengan el grupo funcional deseado (Wijesekera y Dolphin, 1994; Hiroto, Miyake y Shinokubo, 2016).

Desde un punto de vista histórico, el primer antecedente relevante corresponde al método propuesto por Rothemund, basado en la condensación de pirrol con aldehídos bajo condiciones fuertemente ácido-catalizadas y a temperaturas elevadas, generalmente en tubos sellados y en presencia de oxígeno como agente oxidante (**Figura 7**). Aunque este procedimiento permitió demostrar por primera vez la viabilidad de la formación del anillo porfirínico, presenta limitaciones importantes asociadas a rendimientos bajos, tiempos de reacción prolongados y condiciones experimentales severas, lo que restringe su aplicabilidad práctica (Rothemund, 1936). Con el objetivo de superar dichas desventajas, Adler y Longo desarrollaron una modificación sustancial del método original, en la cual la condensación se lleva a cabo en ácidos orgánicos de alto punto de ebullición, como el ácido propiónico o acético, bajo reflujo y en atmósfera abierta (**Figura 8**); propiciando que el oxígeno del aire actúe como agente oxidante y permitiendo la aromatización del macrociclo así como la obtención de porfirinas meso-sustituidas con rendimientos moderados, pero con una mayor reproducibilidad y simplicidad experimental, lo que ha consolidado a este método como una de las rutas más empleadas para la síntesis de porfirinas simétricas en el laboratorio (Adler et al., 1967).

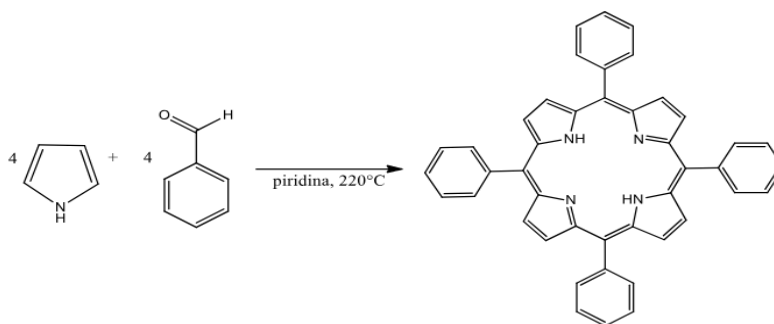


Figura 7: Síntesis de porfirina de Rothemund

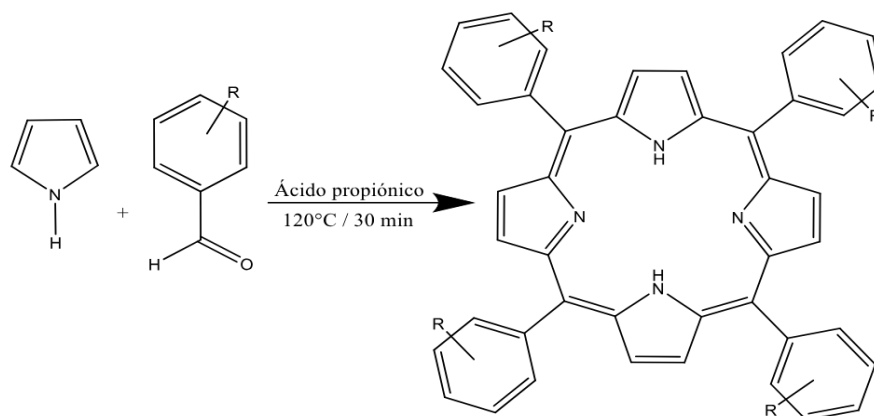


Figura 8: Síntesis de porfirina de Adler y Longo

Posteriormente, Lindsey y colaboradores introdujeron una estrategia alternativa orientada al control de la reacción, basada en la condensación de pirrol y aldehídos a bajas concentraciones en disolventes orgánicos apolares, seguida de una oxidación selectiva del porfirinógeno (**Figura 9**) mediante agentes específicos como la 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), cuyo resultado desemboca en mejores rendimientos y una selectividad estructural superior, además de facilitar la síntesis de porfirinas asimétricas y altamente funcionalizadas. Sin embargo, su implementación requiere el uso de grandes volúmenes de disolventes y oxidantes, lo que limita su sostenibilidad y escalabilidad industrial (Lindsey et al., 1987).

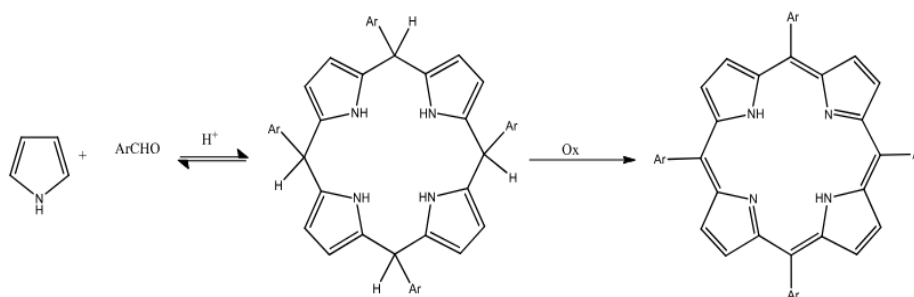


Figura 9: Síntesis de porfirina de Linsey

Por último, la síntesis contemporánea se apoya de manera complementaria en estrategias de funcionalización post- sintética basadas en química organometálica.

Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición, como Suzuki-Miyaura, Sonogashira o Stille, permiten la introducción selectiva de sustituyentes en posiciones específicas del macrociclo, ampliando de forma notable la diversidad estructural y funcional de las porfirinas. Estas metodologías han resultado esenciales para el diseño de sistemas porfirínicos con propiedades ajustadas a aplicaciones en catálisis, fotomedicina, sensores y materiales fotoactivos, consolidando a las porfirinas como plataformas versátiles dentro de la química moderna (Hiroto, Miyake y Shinokubo, 2016).

6.4 Síntesis de MOFs

El objetivo principal en la fabricación de MOFs es obtener estructuras bien definidas y estables. Para lograrlo, es de suma importancia seleccionar la técnica de síntesis adecuada, ya que impacta directamente en la nucleación y el crecimiento de los cristales que se obtendrán, influyendo así, en la arquitectura final del material y en la morfología de las partículas generadas (Binaeian et al., 2023). Las condiciones de reacción que deben contemplarse en la elaboración de este tipo de materiales constan de la estequiometría, temperatura, pH, disolvente, entre otros; además, se debe considerar el tamaño de partícula, puesto que dictamina muchas de las propiedades físicas y químicas del compuesto, como su reología, reactividad, superficie, solubilidad y adsorción (Sun, 2012).

Como consecuencia del contexto preliminar, se han desarrollado diversas metodologías para la obtención de tales nanoestructuras, las cuales se describen a continuación y se complementan con un esquema a modo de resumen presentado en la **Figura 10**.

- **Solvotermal/hidrotérmico:** Es uno de los métodos más utilizados debido a su simplicidad, facilidad de operación, alta cristalinidad y buen rendimiento.

Consiste en mezclar las sales metálicas y los ligandos orgánicos en disolventes orgánicos próticos o apróticos (como DMF, DEF, NMP, DMSO, metanol o etanol), empleándose en ocasiones mezclas de disolventes para evitar problemas de solubilidad. Cuando el agua se utiliza como medio de reacción, el proceso se denomina método hidrotermal. La mezcla se introduce en recipientes cerrados para después someterse a temperaturas y presiones elevadas durante varias horas, utilizando viales de vidrio a bajas temperaturas o autoclaves de acero inoxidable recubiertas de teflón a temperaturas superiores a 400 K, fungiendo la temperatura como el parámetro más importante del proceso, debido a que define si la reacción ocurre bajo condiciones solvotérmicas (por encima del punto de ebullición del disolvente y bajo presión autógena) o no solvotérmicas. Las altas presiones permiten calentar el disolvente por encima de su punto de ebullición, favoreciendo la reacción y la cristalización lenta, condición necesaria para obtener cristales grandes con elevada área superficial interna (Li et al., 2023).

- **Asistida por microondas:** Es una alternativa al calentamiento tradicional, que deriva en la síntesis rápida de MOFs, debido al calentamiento homogéneo y directo del medio de reacción mediante la interacción de las ondas electromagnéticas con moléculas o iones polares del disolvente. La mezcla reactiva se coloca en recipientes de teflón sellados y se somete a irradiación controlada en términos de temperatura y tiempo, lo que incrementa la energía cinética del sistema, acelera la cristalización, y propicia la formación de estructuras con tamaños de partícula nanométricos, mayor uniformidad y elevada pureza, además de un mejor control en la formación de polimorfos, con una reducción significativa de los tiempos de síntesis frente a métodos convencionales (Yusuf, Malek, y Kailasa, 2022). Las problemáticas que presenta son la necesidad de encontrar un método adecuado de evaporación del solvente, mejorar la solubilidad con la temperatura y la imposibilidad de utilizar proteínas como ligando (Beg et al., 2017; Khan et al., 2018; Safaei et al., 2019; Pandey et al., 2020).

- **Método de microemulsiones en fase reversa:** Esta técnica permite un control preciso del tamaño de partícula mediante la modulación de las dimensiones de las micelas, las cuales actúan como agentes templantes. El sistema se basa en una mezcla agua/aceite en la que el ligante orgánico y la sal metálica se distribuyen en fases distintas; la adición de tensoactivos con diferentes características favorece la formación de microemulsiones en las que las gotas de agua funcionan como microreactores, confinando la reacción y la cantidad de reactivos a escalas nanométricas definidas. No obstante, el método presenta limitaciones asociadas a bajos rendimientos, elevado consumo de disolventes y al empleo de compuestos potencialmente tóxicos, como hexano, isooctano y ciertos surfactantes (Sun, 2012).
- **Método sonoquímico:** Suministra energía alta de ultrasonido (10 MHz) a una mezcla de reacción a temperatura ambiente (máximom40 °C), logrando la dispersión de pequeños aglomerados de partícula. Las reacciones químicas se efectúan en el líquido que presenta cavitación en la interfase o en el medio donde existen fuerzas de cizallamiento, que permite la formación de radicales (Safaei et al., 2019); además, se evitan tiempos prolongados, (0.5-3 h) con la finalidad de aumentar el tamaño de partícula (Pandey et al., 2020).
- **Mecanosíntesis:** Permite la formación de estructuras cristalinas monofásicas mediante la molienda de sales metálicas y ligandos orgánicos, sin el uso de disolventes y a temperatura ambiente. Destaca por presentar tiempos de reacción cortos, altos rendimientos y baja generación de subproductos. Por otro lado, se ha propuesto que la adición de pequeñas cantidades de disolvente puede favorecer el avance de la reacción al incrementar la movilidad molecular de los reactivos. Sin embargo, la metodología presenta limitaciones, como el control limitado de la síntesis, el alto consumo energético, la necesidad de equipos especializados y el riesgo de impurezas derivadas del proceso de molienda (Li et al., 2023).

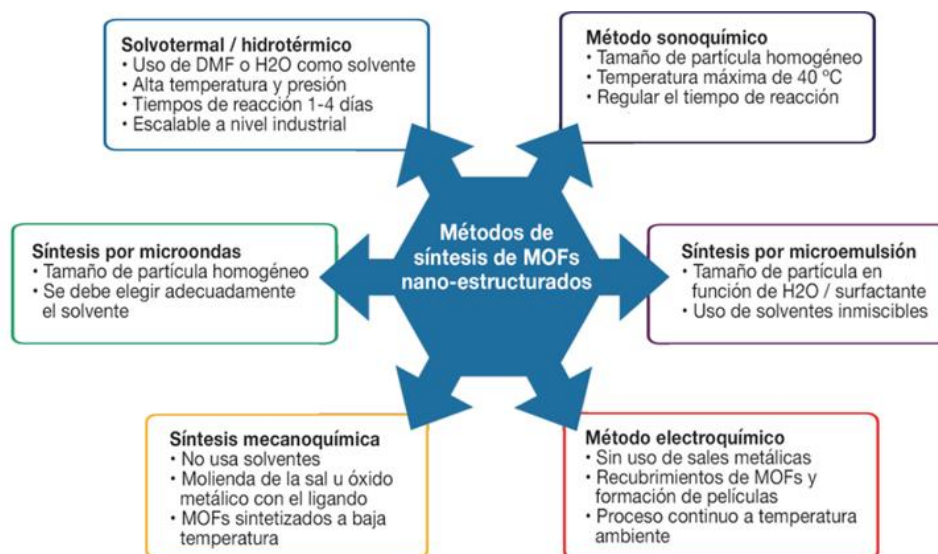


Figura 10: Características de los diversos métodos de síntesis de MOFs (Claudio et al., 2021)

7. Materiales y métodos

Síntesis de la porfirina simétrica (5,10,15,20-tetrakis-(4-hidroxi-3-metoxi)fenil porfirina)

En un matraz bola de 500 mL, provisto de agitación magnética agregar 2.2 g (0.0144 mol) de vainillina, 80 mL de ácido propiónico y 1 mL (0.0144 mol) de pirrol. Calentar la mezcla a ebullición en agitación constante durante 1 hora y 30 minutos (**Figura 11**). Al término de la reacción, enfriar la mezcla a temperatura ambiente.

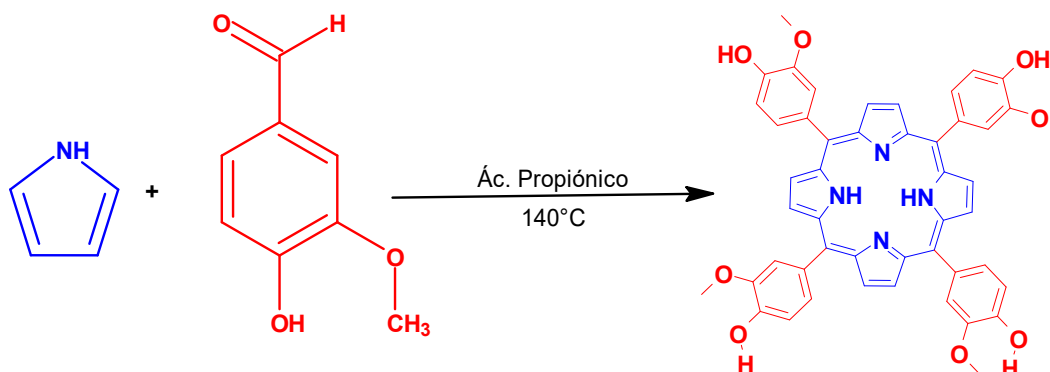


Figura 11. Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis-(4-hidroxi-3-metoxi)fenil porfirina, TPVaiPP, por el método de Adler-Longo

Añadir una mezcla de 40 mL de metanol y 20 mL de agua destilada, agitar por 30 minutos y filtrar al vacío. Colocar el sólido obtenido en un vaso de precipitados y secar en una estufa de calentamiento a 150 °C durante 24 h.

Síntesis de la MOF

En un vaso de digestión ácida, colocar la porfirina TpVaiPP y la sal metálica correspondiente (Al o Ag) en una relación molar 2:1. Agregar una mezcla de etanol/ agua en diferentes proporciones 1:1, 1:2, 1:3 y 1:5 como medio de reacción. Sonicar la mezcla para garantizar una dispersión uniforme y finalmente sellar el vaso y colocar en una estufa precalentada a 150 o 180 °C durante 24, 48 o 72 h (**Esquema 1**).

Al término del tiempo de reacción, enfriar el vaso de digestión a temperatura ambiente, aislar el sólido obtenido y lavar con mezclas de agua/etanol hasta dejar de observar coloración en la mezcla. Dejar secar el sólido en la estufa precalentada a 180°C durante 24 h y recolectar el polvo en un vial ámbar.



Diagrama 1: Proceso metodológico para la síntesis de MOFs basadas en Al^{3+} y Ag^+ .

8.Resultados y discusión

8.1 Síntesis de TpVaiPP

La síntesis de la porfirina de interés, realizada mediante el método de Adler-Longo, culminó con la obtención de un sólido cristalino de coloración morada, con un rendimiento global de 31.88 % (918 mg) y un punto de fusión superior a 300 °C. La coloración observada constituye un indicio cualitativo de la formación del macrociclo porfirínico, ya que este tipo de compuestos se caracteriza por presentar tonalidades púrpura-violáceas derivadas de su sistema altamente conjugado, el cual favorece transiciones electrónicas intensas en la región visible del espectro.

En relación con el rendimiento obtenido, resulta congruente con los valores reportados para el método de síntesis utilizado; en particular, Shy et al. (2014) describen que tal metodología suele presentar rendimientos relativamente moderados, comprendidos en un intervalo de 10 a 30 %. Por otra parte, la elevada resistencia térmica evidenciada por el punto de fusión superior a 300 °C constituye una propiedad característica de los macrociclos porfirínicos, atribuible a la alta estabilidad termodinámica que confiere su estructura aromática altamente conjugada y rígida (Wang y Bruce, 1996).

Dado que las características del sólido obtenido guardan consonancia con las particularidades que atañen a las porfirinas, se efectuó la caracterización estructural del compuesto a través de técnicas como espectrofotometría IR, UV-Visible y resonancia magnética nuclear a fin de corroborar la formación de la **TpVaiPP**.

8.1.1 Espectrofotometría de UV-Vis

La espectrofotometría UV-Visible constituye una herramienta fundamental para la identificación y caracterización de porfirinas, debido a la presencia de un sistema π

altamente conjugado que origina transiciones electrónicas intensas dentro de la región UV-Visible del espectro. La deslocalización electrónica generada en la estructura aromática confiere una marcada absorción de radiación electromagnética, lo que explica tanto la intensa coloración de estos compuestos como la presencia de bandas de absorción definidas que permiten su identificación espectroscópica (Giovannetti R, 2012).

El espectro UV-Vis de las porfirinas se distingue por la presencia de dos regiones principales de absorción; la primera corresponde a la denominada banda Soret o banda B, localizada generalmente entre 380-500 nm, la cual presenta una intensidad muy elevada con coeficientes de extinción molar del orden de $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, mientras que, la segunda región se ubica en la zona visible del espectro y está constituida por un conjunto de señales de menor intensidad conocidas como bandas Q, que aparecen aproximadamente entre 500-750 nm y presentan coeficientes de extinción cercanos a $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dicho patrón espectral constituye una huella distintiva y permite confirmar de manera rápida la presencia del macrociclo en un compuesto determinado (Giovannetti R, 2012).

El origen de las bandas anteriormente mencionadas puede interpretarse mediante el modelo de cuatro orbitales propuesto por Gouterman, el cual describe las principales transiciones electrónicas en las porfirinas considerando dos orbitales π ocupados de mayor energía (HOMO) y dos orbitales π^* desocupados de menor energía (LUMO). Las combinaciones de transición entre estos orbitales generan dos estados excitados fundamentales: uno de mayor energía, responsable de la banda Soret, y otro de menor energía, asociado a las bandas Q, destacando que la interacción electrónica entre los orbitales produce una separación energética característica que se refleja directamente en el patrón espectral observado (Giovannetti R, 2012).

La espectroscopía UV-Vis permite identificar sustituyentes en compuestos porfirínicos, ya que las modificaciones estructurales del macrociclo se ven reflejadas en cambios en la posición, la intensidad y el número de las bandas de absorción

generadas. En concreto, la presencia de sustituyentes con sistemas conjugados o grupos carbonilo puede inducir desplazamientos batocrómicos (hacia mayores longitudes de onda), así como modificaciones en la distribución de intensidades del conjunto de bandas Q. Este comportamiento espectral permite clasificar las porfirinas en distintos tipos: etio, rhodo, oxo-rhodo o phyllo, de acuerdo con la intensidad relativa con la que se presentan dichas bandas (Giovannetti, 2012), tal como se resume en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Clasificación de las porfirinas según su patrón bandas Q y tipo de sustitución

Clasificación	Patrón de bandas Q	Tipo de sustitución
Etio	IV > III > II > I	β sustituidas con grupos alquilo
Rodo	III > IV > II > I	β sustituidas con grupos carbonilo, vinilo, etc.
Oxo-rodo	III > II > IV > I	β sustituidas con grupos vinilo, carbonilo, etc. Arreglo <i>trans</i>
Filo	IV > II > III > I	Meso sustituidas en general

Desde esta perspectiva, el espectro de absorción UV-Visible mostrado en la **Figura 12** evidencia las características espectroscópicas típicas de un sistema porfirínico libre, lo que permite confirmar la formación del macrociclo durante el proceso de síntesis. La señal más intensa corresponde a la banda Soret, localizada en el UV cercano, aproximadamente en 427 nm, la cual exhibe una absorbancia elevada representativa de las porfirinas y se origina a partir de transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de alta probabilidad asociadas al sistema aromático altamente conjugado del macrociclo tetrapirrólico.

Adicionalmente, en la región visible del espectro se contemplan cuatro bandas Q localizadas entre 519-657 nm, cuya intensidad es considerablemente menor en comparación con la banda Soret, fenómeno que se explica debido a la menor simetría del macrociclo en base libre que provoca la aparición de cuatro transiciones electrónicas dentro del estado excitado de menor energía. De manera paralela, la relación entre las intensidades de tales bandas (4>2>3>1) sugiere un comportamiento atribuible al tipo “filo-porfirina”, en la cual se observan sustituciones en posiciones meso y grupos funcionales que modifican la distribución electrónica del anillo sin alterar la integridad del sistema aromático.

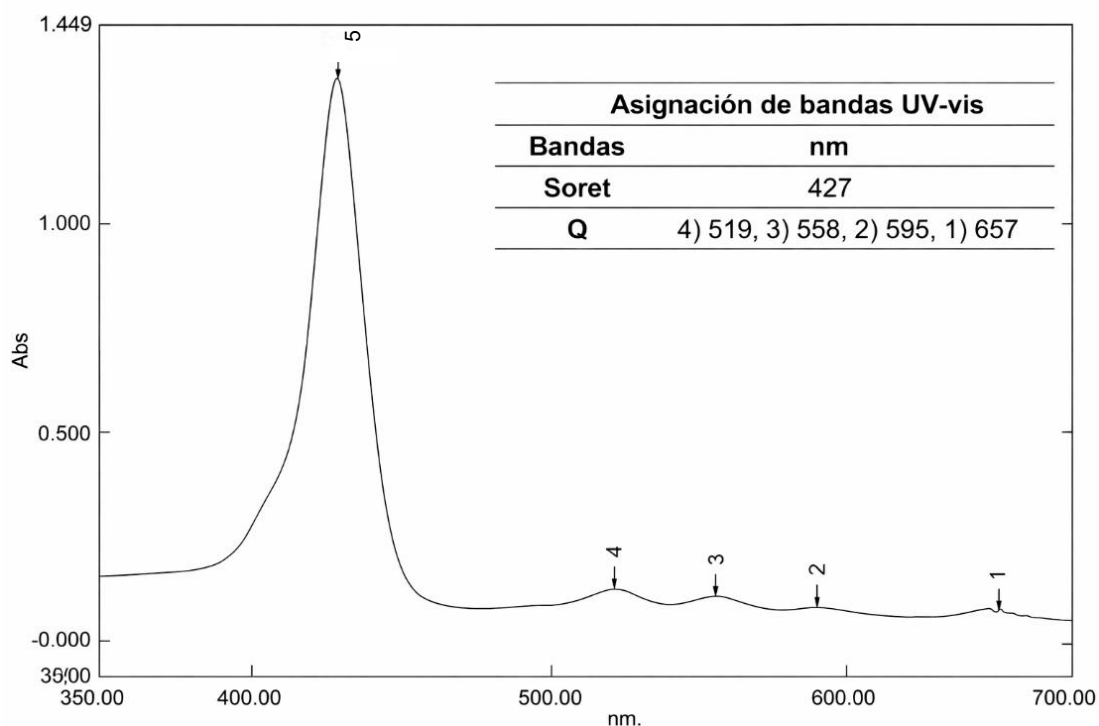


Figura 12. Espectro de absorción UV-Vis de TPVaiPP, mostrando la banda Soret (5) y las bandas Q (4–1).

Desde un punto de vista estructural, la presencia de sustituyentes funcionales en las posiciones meso resulta particularmente relevante, ya que dichos grupos pueden actuar como sitios de coordinación externa para iones metálicos o nodos metálicos en sistemas supramoleculares, lo que confiere una ventaja para el diseño de estructuras de coordinación extendidas, ya que permite que los procesos de

coordinación metálica ocurran preferentemente a través de los grupos periféricos (sobre todo en grupos muy reactivos como el -OH) y no exclusivamente mediante la inserción de un metal en el centro del macrociclo. Esta característica resulta de especial interés en la síntesis de materiales híbridos como las MOF, donde las unidades porfirínicas pueden actuar como ligandos orgánicos multidentados capaces generar redes tridimensionales.

En conjunto, el patrón espectral observado (caracterizado por una banda Soret intensa en 427 nm y cuatro bandas Q bien definidas en la región visible) respaldan la obtención exitosa del compuesto porfirínico.

8.1.2 Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)

El espectro FTIR generado a partir del compuesto derivado de la vainillina (**Figura 13**) presenta diversas bandas que permiten corroborar la formación de la estructura porfirínica sustituida y la presencia de los grupos funcionales provenientes de los precursores aromáticos.

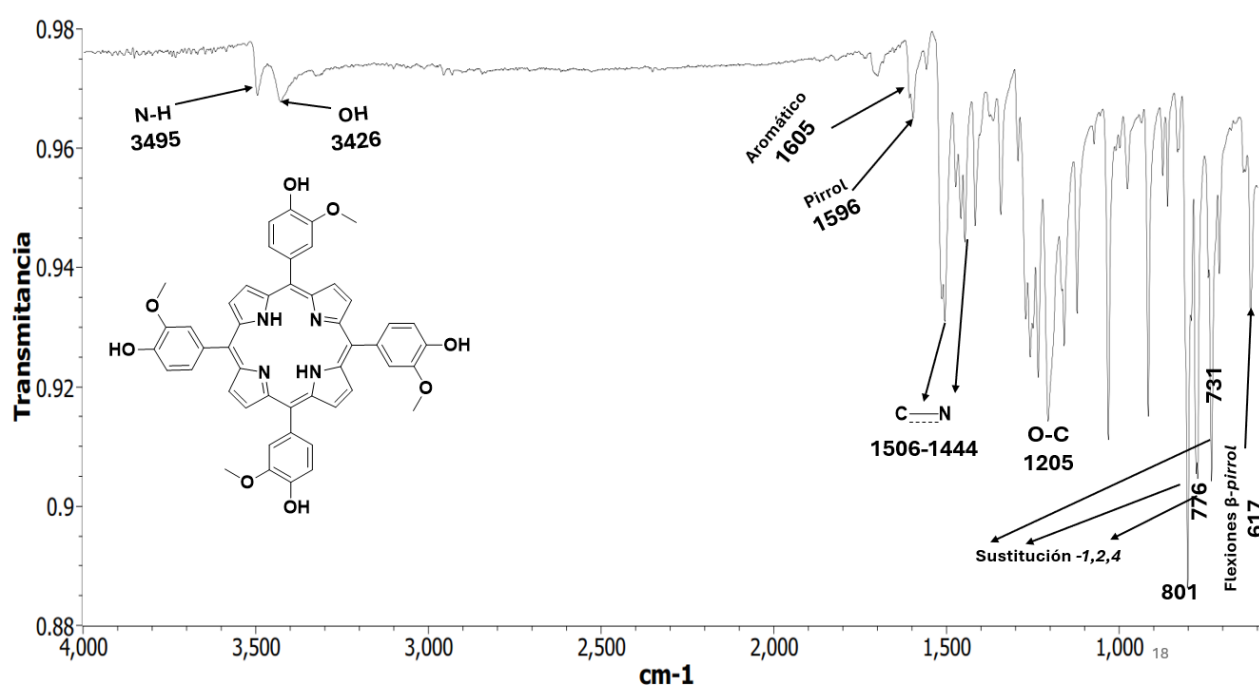


Figura 13: Espectro IR correspondiente a la TPVaiPP

En la región alta ($3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) se observan señales centradas aproximadamente en 3495 cm^{-1} y 3426 cm^{-1} , las cuales se asignan a los estiramientos N-H del núcleo pirrólico de la porfirina y a las vibraciones de estiramiento O-H correspondientes a los grupos hidroxilo fenólicos. La presencia simultánea de estas bandas resulta congruente con la formación de una porfirina en su forma libre, en la que los nitrógenos internos del macrociclo permanecen protonados. Asimismo, la banda asociada al grupo hidroxilo confirma que los sustituyentes aromáticos derivados de la vainillina conservan funcionalidad fenólica en la periferia.

Por otro lado, se identifica una banda alrededor de 1605 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de estiramiento C=C del anillo aromático de los sustituyentes fenílicos; así como una señal muy próxima en 1596 cm^{-1} , asignada a las vibraciones propias del sistema pirrólico del macrociclo porfirínico. Ambas señales confirman la existencia de un sistema aromático altamente conjugado, donde coexisten las contribuciones vibracionales de los anillos bencénicos periféricos y del núcleo tetrapirrólico.

Entre 1506 y 1444 cm^{-1} se observan bandas imputables a vibraciones de estiramiento C-N, asociadas tanto a los enlaces del macrociclo porfirínico como a las interacciones dentro del sistema conjugado, señales típicas de compuestos que contienen anillos heteroaromáticos con nitrógeno, lo cual respalda la presencia del núcleo porfirínico.

De manera adicional, en la región cercana a 1205 cm^{-1} aparece una banda correspondiente al estiramiento C-O, adjudicada a grupos éter o fenol sustituidos, concordante con la presencia del grupo metoxi y del hidroxilo fenólico derivados de la vainillina; lo que indica que los grupos funcionales oxigenados del precursor se mantienen después de la formación de la porfirina.

Finalmente, en la región de baja frecuencia ($900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) se observan varias señales asociadas a vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos; en particular, las bandas alrededor de 801 , 776 y 731 cm^{-1} que resultan coherentes

con el patrón de sustitución 1,2,4 del anillo aromático y una señal cercana a 617 cm^{-1} que se atribuye a modos de flexión del anillo pirrólico, los cuales son típicos de sistemas porfirínicos.

8.1.3 Espectroscopía de RMN de ^1H

El espectro RMN de hidrogeno del compuesto TpVaiPP exhibido en la **Figura 14** presenta señales que sustentan la formación de una porfirina sustituida, derivada de la síntesis de Adler-Longo utilizando vainillina y pirrol como precursores.

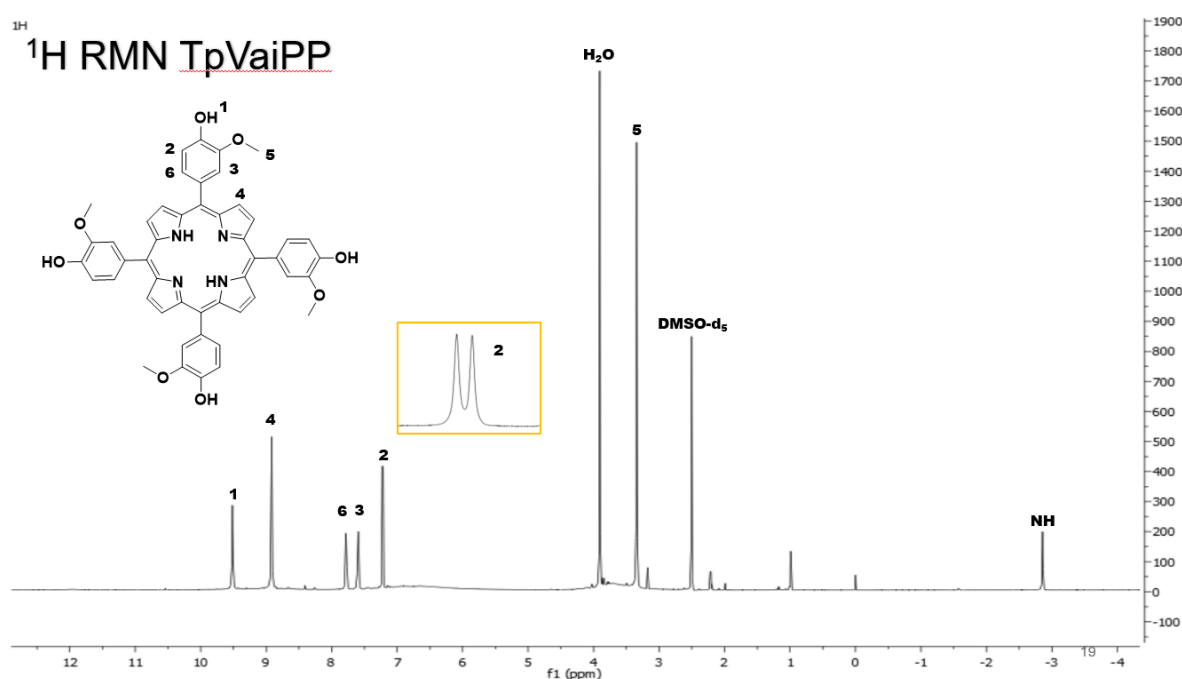


Figura 14. Resonancia Magnética Nuclear de TPVaiPP

En la región de campo bajo (≈ 9 -10 ppm) se observa una señal atribuida al protón hidroxilo fenólico (OH^1), cuyo desplazamiento químico elevado se debe a el efecto desprotector del átomo de oxígeno y a la posible formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, fenómenos que reducen la densidad electrónica alrededor del protón y causan desplazamiento de la señal a campos más lejanos de TMS.

A su vez, entre 7.0 y 8.5 ppm aparecen diversas señales correspondientes a los protones aromáticos de los anillos de fenol de la vainillina. En esta región se

asignaron las señales de los protones 2, 3, 4 y 6, que corresponden a un arreglo 1,2,4 de las sustituciones del anillo aromático; dicho patrón produce diferencias en los acoplamientos spín-spín entre hidrógenos vecinos, lo que da lugar a señales con cierto grado de desdoblamiento; por su parte, el recuadro ampliado correspondiente al protón 2 que identifica el desdoblamiento de la señal debida a la interacción orto entre ambos protones.

De manera adicional, la presencia de una señal intensa alrededor de 3.4 ppm se asigna a los protones del grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$) señalado como posición 5 en la estructura, que presentan un desplazamiento químico explicado por la influencia electrónica del oxígeno unido al anillo aromático, que da lugar subsecuentemente a un entorno con una ligera desprotección. En esta misma zona se distingue también la señal correspondiente al agua residual, mientras que alrededor de 2.5 ppm aparece la resonancia del DMSO-d_6 , solvente utilizado para la medición.

Una señal muy importante es la que aparece en -2.9 ppm que corresponde a los hidrógenos enlazados a los nitrógenos centrales de la porfirina, cuyo desplazamiento se debe a la corriente anular diamagnética del sistema π generado por la alta conjugación del macrociclo. Esto se explica debido a la formación de un campo magnético inducido proveniente del movimiento de los electrones π alrededor del anillo, suscitado por el campo magnético externo del RMN, en el cual se produce la desprotección de la región externa del plano del anillo y un efecto intenso de protección en el interior de la cavidad porfirínica. Dado que los protones N-H se orientan hacia el interior del macrociclo, se disminuye considerablemente el campo magnético efectivo que experimentan, dando como resultado una señal desplazada hacia campo alto, pudiendo incluso observarse a valores negativos de desplazamiento químico.

8.1.4 Difracción de rayos X de polvos

El material sintetizado se analizó con difracción de rayos X de polvos con el objetivo de evaluar su grado de cristalinidad, mediante un experimento con una duración de 18 h (**Figura 15**).

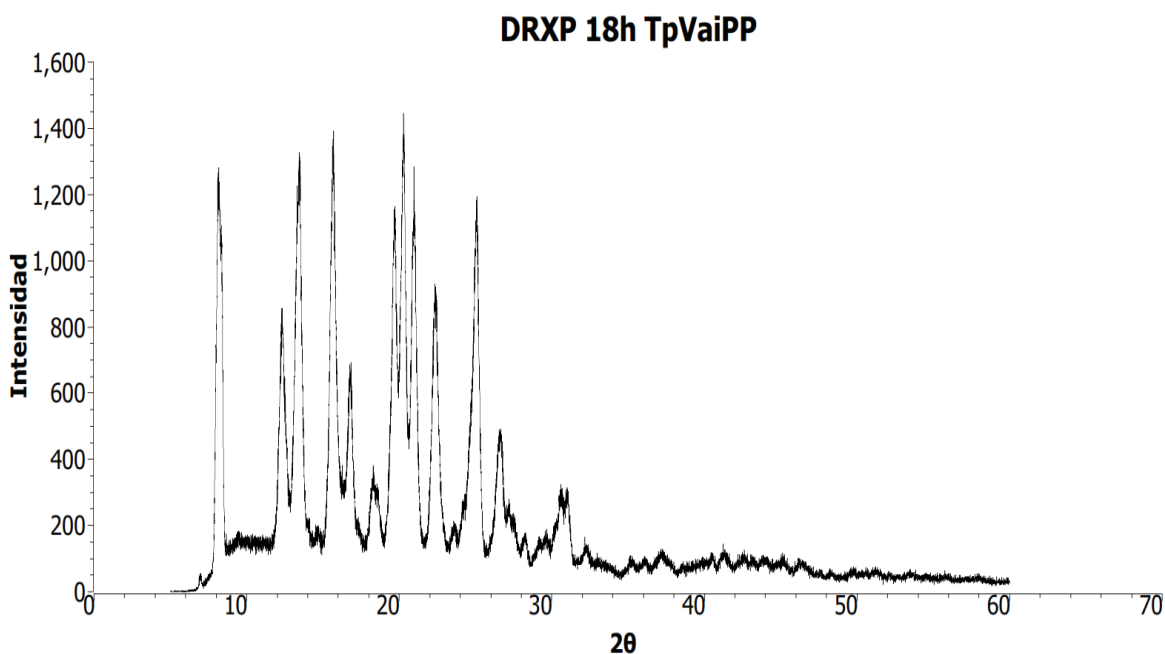


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X del compuesto TPVaiPP registrado durante 18 h

En el difractograma se observan múltiples picos bien definidos, concentrados principalmente en el intervalo de 2θ entre 10° y 30° . La presencia de reflexiones estrechas y de intensidad considerable indica que el material presenta un grado apreciable de cristalinidad, lo que sugiere que el material se encuentra organizado de manera relativamente ordenada dentro del sólido; conformación que puede atribuirse a interacciones intermoleculares entre las unidades aromáticas, así como a posibles puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo presentes en la estructura (Kebiroglu y Yilmaz, 2025; Zaib et. al., 2022; Seth, 2014).

Las reflexiones de mayor intensidad, localizadas entre 15° y 25° (2θ), están relacionadas con distancias interplanares asociadas al empaquetamiento molecular, mismas que reflejan la periodicidad con la que las moléculas se disponen en el cristal, lo que puede involucrar fenómenos de apilamiento entre anillos aromáticos y otras interacciones de tipo no covalente que contribuyen a estabilizar la red sólida.

A valores de 2θ superiores a 30° , la intensidad de las señales disminuye gradualmente en el difractograma. Este comportamiento indica la presencia de regiones con menor orden estructural, lo cual es común en compuestos orgánicos de tamaño relativamente grande que contienen varios sustituyentes, ya que tales grupos pueden introducir variaciones en la orientación de las moléculas dentro del sólido, reduciendo la periodicidad en escalas más cortas.

A pesar de la contribución difusa observada en la región de 40° - 60° (2θ), la presencia de numerosas reflexiones bien definidas en el intervalo de 10° - 30° revela la existencia de dominios cristalinos dentro del material y a su vez permite descartar que el material posea un comportamiento completamente amorfo.

8.2 Caracterización de la MOF “TPVaiPPAI”

Una vez confirmada la estructura de la porfirina, se hicieron pruebas para la obtención de la MOF utilizando iones metálicos Al^{3+} y Ag^+ ; para ello se emplearon distintos tiempos y temperaturas de reacción. En todas las pruebas se obtuvieron sólidos que fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja (IR), para identificar los grupos funcionales presentes y evaluar los cambios asociados a la formación de enlaces de coordinación metal-ligando. De forma adicional se obtuvieron las difracciones de rayos X de polvo (DRX) con el fin de determinar el grado de cristalinidad y evaluar la formación de una red cristalina característica de este tipo de materiales.

No obstante, la MOF basada en el ion Ag^+ no pudo ser obtenida, lo cual puede atribuirse a factores inherentes a la naturaleza química del catión seleccionado. En primer lugar, el ion presenta una mayor preferencia por geometrías de coordinación lineales o de baja coordinación, lo que limita su capacidad para generar redes tridimensionales extendidas típicas de las MOF; además, al tratarse de un catión monovalente, su capacidad para actuar como nodo de conexión entre múltiples ligandos orgánicos resulta considerablemente menor en comparación con cationes

trivalentes como Al^{3+} , los cuales favorecen la formación de estructuras reticulares más estables. Adicionalmente, la afinidad de Ag^+ por donadores suaves, de acuerdo con el principio ácido-base duro y blando (HSAB), podría reducir su interacción con los sitios donadores presentes en la porfirina bajo las condiciones experimentales empleadas, lo que impediría el establecimiento de enlaces de coordinación suficientes para la formación de la red metal-orgánica propuesta.

8.2.1 Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) de la MOF Al

En la **Figura 16** se muestra el espectro FTIR del material obtenido (un sólido morado) a partir de TPVaiPP y isopropóxido de aluminio a 150°C durante 48 h, en el cual se señalan las principales bandas de absorción examinadas en el rango espectral analizado. El estudio de tales señales da lugar a la identificación de vibraciones asociadas a grupos hidroxilo, enlaces aromáticos y bandas que pueden relacionarse con la interacción entre el ligando orgánico y el centro metálico, por lo cual, el análisis del espectro y su comparación con el correspondiente al ligando libre consienten el reconocimiento de los cambios en el entorno químico de ciertos grupos funcionales, lo que aporta evidencia sobre la participación de estos en procesos de coordinación durante la formación del material híbrido.

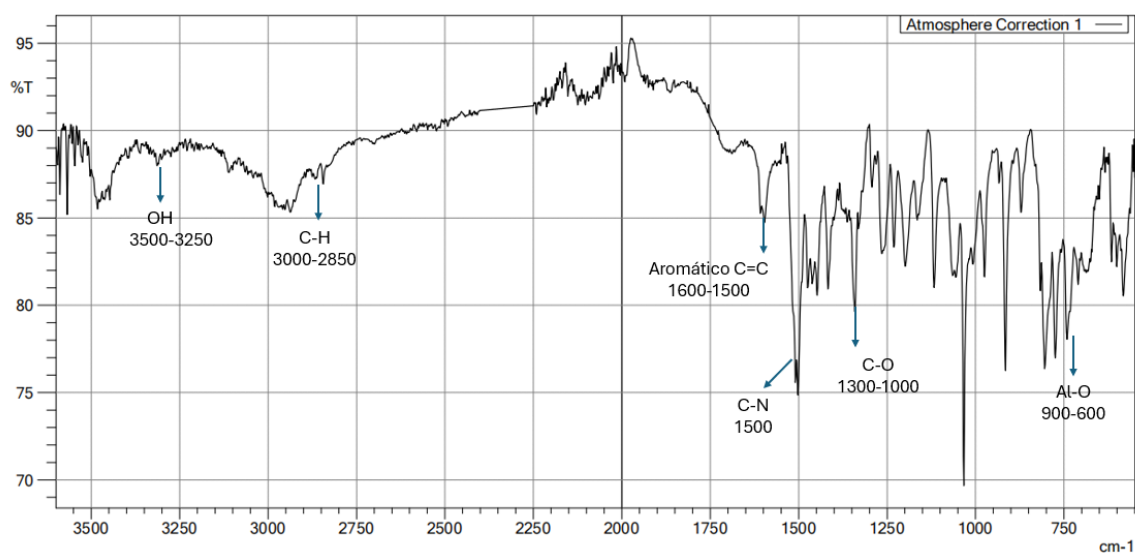


Figura 16: Espectro IR correspondiente al material formado entre TPVaiPP e isopropóxido de aluminio

En la región de altas longitudes de onda ($\approx 3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) se presencia una banda ancha de intensidad moderada, atribuida a las vibraciones de estiramiento O-H que puede originarse tanto de grupos hidroxilo presentes en la estructura del ligando como de grupos hidroxilo asociados al entorno del aluminio o moléculas de agua adsorbidas en la red del material. En comparación con el espectro FTIR del ligando libre presentado anteriormente, la banda en cuestión aparece más ancha y menos definida, lo cual sugiere la presencia de interacciones intermoleculares o procesos de coordinación que modifican el entorno químico de los grupos hidroxilo.

Por otro lado, en la región de $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ se distinguen señales correspondientes a vibraciones C-H generalmente referidas a carbonos con hibridación sp^3 , cuya procedencia se relaciona con hidrocarburos saturados, los cuales absorben entre $2960\text{ y }2850\text{ cm}^{-1}$; en contraste los C-H aromáticos o de carbonos sp^2 presentan absorciones a frecuencias ligeramente superiores a 3000 cm^{-1} (Coates, 2000). No obstante, pese a las consideraciones expuestas, una explicación plausible para la detección de señales asociadas a C-H aromáticos en una región de menor frecuencia puede vincularse con la complejidad estructural de la molécula analizada, misma que proporciona mayor rigidez al sistema conjugado y puede disminuir ligeramente la frecuencia vibracional de sus enlaces, generando en consecuencia que algunas vibraciones se desplacen hacia regiones de menor número de onda o aparezcan parcialmente solapadas con la zona típica de absorción de los C-H alifáticos.

Una zona importante del espectro se encuentra entre $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, donde se observan bandas intensas relacionadas con vibraciones C=C del sistema aromático y con modos vibracionales del núcleo porfirínico; la presencia clara de tales señales indica que el macrociclo se mantiene estructuralmente intacto tras el proceso de síntesis del material coordinado, lo cual sugiere que la interacción con el metal ocurre principalmente a través de los grupos funcionales periféricos y no mediante la alteración directa del núcleo tetrapirrólico.

Por otra parte, en la región comprendida entre $1500\text{ y }1400\text{ cm}^{-1}$ se identifican bandas asociadas a vibraciones C-N del macrociclo, así como a deformaciones del

sistema aromático; señales que estaban presentes en el espectro del ligando libre; sin embargo, en el material coordinado se aprecian ligeras variaciones en su intensidad y perfil, lo que puede justificarse por cambios generados en la distribución electrónica del sistema derivados de la interacción con el centro metálico.

Una región particularmente relevante para evidenciar la formación del material híbrido se localiza entre 1300 y 1000 cm^{-1} , donde aparecen varias bandas intensas correspondientes a vibraciones C-O y posiblemente C-O-Al, hecho que apunta a la participación de los grupos fenólicos o metoxi del ligando en procesos de coordinación con el aluminio, actuando como sitios de enlace entre el ligando orgánico y el nodo metálico (Nakamoto y Martell, 1960); en comparación con el espectro del ligando libre, dichas bandas muestran mayor complejidad e intensidad, lo cual resulta coherente con la formación de enlaces metal-oxígeno dentro de la estructura del material.

Por último, en la región de 900-600 cm^{-1} se observan diversas bandas relacionadas con vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos, asociadas al patrón de sustitución de los anillos bencénicos presentes en el ligando. En esta zona también pueden encontrarse contribuciones atribuibles a vibraciones Al-O, que suelen aparecer en el rango de menor número de onda, de acuerdo con lo planteado por Nakamoto y Martell (1960).

8.2.2 Difracción de rayos X de polvo

Al haber establecido la estructura del compuesto formado, se ejecutó una difracción de rayos X al polvo resultante, técnica que permite evaluar el grado de orden estructural en estado sólido y obtener información relacionada con su cristalinidad y la forma en que las unidades moleculares se organizan dentro de la red del material; de esta manera, el análisis del patrón de difracción aporta evidencia complementaria sobre las características del sólido generado durante el proceso de síntesis.

El difractograma de rayos X obtenido (**Figura 17**) muestra un conjunto de reflexiones distribuidas principalmente entre $10-30^\circ$ en 2θ , región en la que se observan varios picos intensos y relativamente bien definidos, destacando particularmente señales de alta intensidad alrededor de $16-18^\circ$, lo que sugiere la presencia de dominios cristalinos dentro del material analizado y evidencia un cierto grado de organización estructural en estado sólido. Asimismo, en el intervalo comprendido entre 20 y 30° en 2θ se identifican múltiples reflexiones de menor intensidad asociadas a la contribución de distintos planos cristalográficos de la red del material, mientras que a valores superiores de 30° en 2θ , la intensidad general disminuye notablemente, observándose únicamente algunas reflexiones aisladas cercanas a $38-40^\circ$ y $43-44^\circ$, las cuales pueden atribuirse a contribuciones secundarias dentro del arreglo cristalino. De manera adicional, el patrón presenta un fondo ligeramente elevado y cierto ensanchamiento en algunas señales, lo que podría indicar la presencia de regiones con menor grado de orden estructural o fracciones parcialmente amorfas dentro del sólido obtenido.

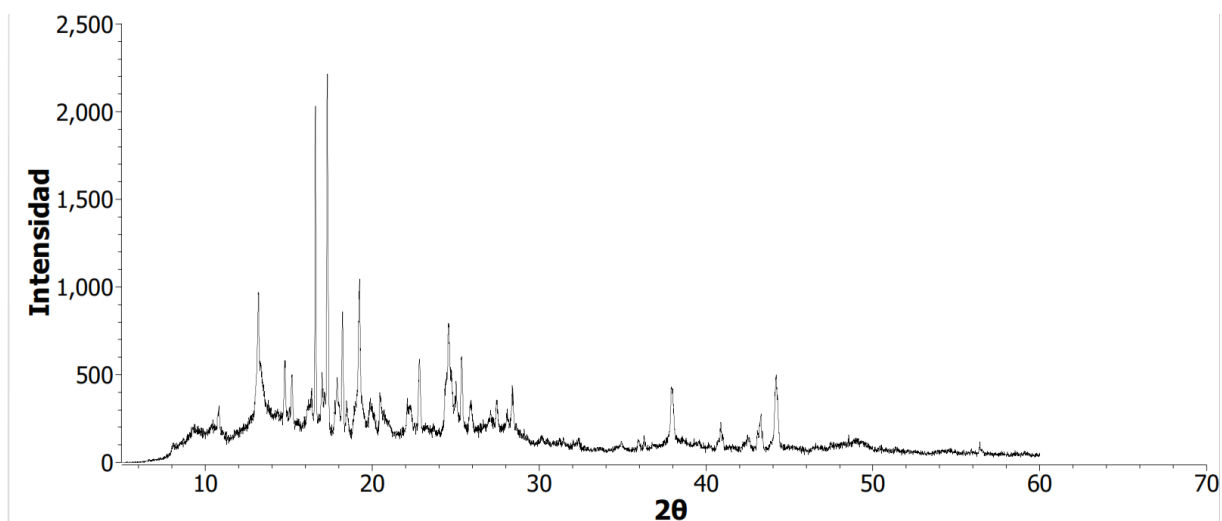


Figura 17: Patrón de difracción de rayos X de TPVaiPPAI registrado durante 18 h

Al comparar el comportamiento anterior con el difractograma previamente reportado para TPVaiPP, se enmarcan diferencias en la definición y la intensidad relativa de las reflexiones, ya que en el caso de TPVaiPP las señales se presentan más anchas y con menor intensidad, lo que sugiere un menor grado de cristalinidad o un mayor

desorden estructural en dicho material. En contraste, el patrón mostrado en la figura actual presenta reflexiones más definidas y de mayor intensidad, particularmente en la región de 15-20° en 2 θ , lo que indica la presencia de dominios cristalinos más desarrollados. En conjunto, los resultados sugieren que ambos materiales presentan cierto nivel de organización estructural en estado sólido; sin embargo, el sólido analizado en este difractograma exhibe un carácter cristalino más marcado en comparación con TPVaiPP, lo que podría estar relacionado con diferencias en el empaquetamiento molecular o en las interacciones intermoleculares presentes en la red sólida.

9. Conclusión

La síntesis de materiales derivados de la porfirina TpVaiPP permitió la obtención de un sólido coordinado con Al³⁺ mediante un método solvotérmico empleando mezclas etanol/agua; este mismo sistema de reacción para el material usando Ag⁺ no fue exitoso.

Además, la caracterización de los sólidos obtenidos permitió identificar la presencia del sistema porfirínico y evaluar su organización estructural; el espectro infrarrojo del compuesto sintetizado con TPVaiPP e isopropóxido de aluminio a 150°C por 48 h, ostentó bandas vibracionales características del macrociclo porfirínico, con ligeras variaciones respecto a su precursor, imputables a la interacción con el centro metálico. Por otra parte, el análisis por difracción de rayos X de polvos reveló la presencia de reflexiones en regiones angulares específicas, lo que sugiere la existencia de cierto grado de orden estructural en el material obtenido para el sistema con aluminio.

10. Perspectivas

- Establecer una metodología de síntesis adecuada para la obtención de redes metalorgánicas (MOF) basadas en plata (Ag), optimizando las condiciones experimentales que favorezcan la formación de estructuras coordinadas estables.
- Realizar un análisis termogravimétrico (TGA) con el propósito de evaluar la estabilidad térmica de los compuestos obtenidos y determinar los procesos de descomposición o pérdida de masa asociados a la estructura del material.
- Caracterizar la MOF obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de analizar su morfología superficial, tamaño de partícula y posible organización estructural del material sintetizado.

11. Bibliografía

1. Abanades Lázaro I., Forgan R.S. (2019). Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 380: 230-259. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009>
2. Aparicio Ixta L. (2009). ESTUDIO DE PORFIRINAS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS NO LINEALES. Centro de investigación óptica. Disponible en: <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/379/1/14142.pdf>
3. Auwärter, W., Écija, D., Klappenberger, F., & Barth, J. V. (2015). Porphyrins at interfaces. *Nature Chemistry*, 7, 105. doi:10.1038/nchem.2159
4. Banerjee S. et al. (2020). Biomedical integration of metal-organic frameworks. *Trends in Chemistry*, 2(5): 467-479. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.01.007>
5. Beg, S. et al. (2017) "Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications", *Drug discovery today*, 22(4), pp. 625–637. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.10.001>.
6. Benny, A., Pai, S. D. K. R., Pinheiro, D., & Chundattu, S. J. (2024). Metal organic frameworks in biomedicine: Innovations in drug delivery. *Results in Chemistry*, 7, 101414.
7. Binaeian, E., Nabipour, H., Ahmadi, S. & Rohani, S. (2023). The green synthesis and applications of biological metal–organic frameworks for targeted drug delivery and tumor treatments. *Journal of Materials Chemistry B*, 11(11426–11459).

8. Christodoulou I., Serre C., Gref R. (2020). Chapter 21 Metal-organic frameworks for drug delivery: Degradation mechanism and in vivo fate. En Masoud Mozafari (ed.), *Metal-organic frameworks for biomedical applications*. Woodhead Publishing, 467-489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00023-8>
9. Claudio-Rizo, Jesús A., Cano Salazar, Lucia F., Flores-Guía, Tirso E., & Cabrera-Munguía, Denis A. (2021). Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26), 00008. Epub 03 de marzo de 2021. <https://doi.org/10.22201/ceich.24485691e.2021.26.69634>
10. Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2010). Rational design, synthesis, purification, and activation of metal-organic framework materials. *Accounts of chemical research*, 43(8), 1166-1175.
11. Feng, L., Wang, K.-Y., Day, G., Zhou, H.-C. (2020). The chemistry of multi-functional metal-organic frameworks for advanced applications. *Chemical Society Reviews*, 49(18), pp. 5933-6004. doi:10.1039/D0CS00208H.
12. Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. y Yaghi, O.M., (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), pp.1230444-1230452.
13. Giménez M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P., (2016). Nanostructured metal-organic frameworks and their bio-related applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 307(2): 342-360. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.008>
14. Giovannetti R. (2012). The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. *Macro To Nano Spectroscopy*. InTech. Available at: <http://dx.doi.org/10.5772/38797>.
15. Hiroto, S., Miyake, Y., & Shinokubo, H. (2017). Synthesis and functionalization of porphyrins through organometallic methodologies. *Chemical reviews*, 117(4), 2910-3043.
16. Horcajada P., Tamim C., Serre C., Gillet B., Sébrié C, Baati K., Eubank J., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J., Hwang J.K, Marsaud V., Bories P.N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P, Gref R. (2010). Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials*, 9: 8-172. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>
17. Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., ... & Gref, R. (2010). Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials*, 9(2), 172-178.
18. Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R., Serre, C. (2012). "Metal-Organic Frameworks in Biomedicine". *Chemical Reviews*. 112, 1232-1268.
19. Horcajada, P., Tamames-Tabar, C., García-Márquez, A., Blanco, M., Serre, C. (2014). "Chapter 4: Metal-Organic Frameworks in Pharmaceutical Technology" From *Bio- and Bioinspired Nanomaterials*. Editorial Wiley. Weinheim, Alemania.
20. Kebiroglu, M. H., & Yilmaz, M. (2025). Investigation of Intermolecular Interactions of 2-Acetoxybenzoic Acid with Hirshfeld Surfaces. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 167-174. <https://doi.org/10.35193/bseufbd.1481180>
21. Khan, N.A., Hasan, Z. y Jhung, S.H. (2018) "Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs", *Coordination chemistry reviews*, 376, pp. 20-45. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.016>.

22. Khashab, N. M., Singh, N. & Qutub, S. (2021). Biocompatibility and biodegradability of metal–organic frameworks for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 9(5925–5934).
23. Khulood, M. T., Jijith, U. S., Naseef, P. P., Kallungal, S. M., Geetha, V. S., & Pramod, K. (2025). Advances in metal-organic framework-based drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 125380.
24. La, D.D., (2018). Porphyrin-based nanomaterials and their applications for photocatalysis.
25. Lakshmi B.A., Kim S. (2019). Current and emerging applications of nanostructured metal-organic frameworks in cancer-targeted theranostics. *Materials Science and Engineering: C*, 105: 110091. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110091>
26. Lawson T. Glasby, Joan L. Cordiner, Jason C. Cole, and Peyman Z. Moghadam. (2024). Topological Characterization of Metal–Organic Frameworks: A Perspective. *Chemistry of Materials* 36 (19), 9013-9030. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00762
27. Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P. y Lee, C., (2023). Advances and Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Emerging Technologies: A Comprehensive Review. *Global Challenges* [en línea]. Disponible en: doi: 10.1002/gch2.202300244
28. Li, J.R., Kuppler, R.J. y Zhou, H.C., (2018). Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), pp.1477-1504.
29. Lindsey, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H. C., Kearney, P. C., & Marguerettaz, A. M. (1987). Rothemund and adler-longo reactions revisited - synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *Journal of Organic Chemistry*, 52(5), 827-836. doi:10.1021/jo00381a022
30. Martell Mendoza M. (2021). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES METALORGÁNICAS BASADAS EN LA TETRAHIDROXIPORFIRINA. MAESTRÍA EN CIENCIAS FARMACÉUTICAS UAM-X.
31. Mohammed R., et al. (2019). Prospective of nanoscale metal organic frameworks [NMOFs] for cancer therapy. *Seminars in Cancer Biology*. <https://doi.org/10.1016/j.semcancer.2019.12.015>
32. Murahashi, S., Zhang, D (2008). "Ruthenium catalyzed biomimetic oxidation in organic synthesis inspired by cytochrome P-450". *Chemical Society Reviews*. 2008, 37, 1490-1501
33. Nakamoto, K. y Martell, A. E., (1960). Infrared Spectra of Metal-Chelate Compounds. I. A Normal Coordinate Treatment on Bis-(Acetylacetonato)-Cu(II). *The Journal of Chemical Physics* [en línea]. 32(2), 588–597. Disponible en: doi: 10.1063/1.1730741
34. Neri Hipólito J. (2020). Obtención de redes metal-orgánicas multivariadas a partir de la modificación de porfirinas. Disponible en: http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/110044/TesisMaestr%c3%ada_sa.pdf?sequence=3&isAllowed=y
35. Öhrström, L. (2015). Let's Talk about MOFs—Topology and Terminology of Metal-Organic Frameworks and Why We Need Them. *Crystals*, 5(1), 154-162. <https://doi.org/10.3390/cryst5010154>
36. Pandey, A. et al. (2020) "Heterogeneous surface architected metal-organic frameworks for cancer therapy, imaging, and biosensing: A state-of-the-art review",

- Coordination chemistry reviews, 409(213212), p. 213212. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213212>
37. Pang, J. et al., (2025). Recent progress in metal-organic frameworks (Part II—material application). *Science China Chemistry* [en línea]. Disponible en: doi: 10.1007/s11426-024-2458-3
 38. Pascual Álvarez, A. (2017). Diseño de matrices ordenadas de imanes moleculares basados en porfirinas.
 39. Pérez, C., Alonso-Castro, A., Zapata-Morales, J., Hernández-Munive, A., Campos-Xolalpa, N., Pérez-Gutiérrez, S. (2015). "Synthesis, antinociceptive and anti-inflammatory effects of prophyrins". *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 23, 2529-2537.
 40. Pérez, C., Alonso-Castro, A., Zapata-Morales, J., Martell-Mendoza, M., Hernández-Munive., Pérez, S. (2018). "Synthesis and evaluation of antinociceptive and anti-inflammatory effects of nitro-porphyrins". *Medicinal Chemistry Research*. 27, 1782-1791.
 41. Perry Iv, J. J., Perman, J. A., & Zaworotko, M. J. (2009). Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1400-1417
 42. Pushpan, S., et al. (2002). Inverted porphyrins and expanded porphyrins: An overview. 114(4):p. 311-338.
 43. Rothmund, P. (1936). A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin. *Journal of the American Chemical Society*, 58, 625-627. doi:10.1021/ja01295a027
 44. Saeb MR Rabiee N. Mozafari M. Verpoort F. Voskressensky LG Luque R. (2021). Estructuras metalorgánicas (MOF) para la terapia del cáncer *Materiales*. 14 23 7277
 45. Saeed, T., Naeem, A., Ud Din, I., Alotaibi, M. A., Alharthi, A. I., Wali Khan, I., Huma Khan, N. y Malik, T., (2020). Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants. *Microchemical Journal* [en línea]. 159, 105579. Disponible en: doi: 10.1016/j.microc.2020.105579
 46. Safaei, M. et al. (2019) "A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications", *Trends in analytical chemistry: TRAC*, 118, pp. 401–425. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>.
 47. Sahayaraj, A. F., Joy ,H, P., Maniraj, J., Kannan, M., Bharathi, M., Diwahar, P., & Salamon, J. (2023). Metal–Organic Frameworks (MOFs): The Next Generation of Materials for Catalysis, Gas Storage, and Separation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02657-1>
 48. Sánchez Muñoz E. (2021). Síntesis de porfirinas para el diseño de moléculas de autoensamble y como modelos de transporte de carga. *Facultad de Ciencias Químicas BUAP*. Disponible en: <https://repositorioinstitucional.buap.mx/server/api/core/bitstreams/a716721c-8466-47af-94ce-2ef091c4b9d5/content>
 49. Seth, S. K., (2014). Structural elucidation and contribution of intermolecular interactions in O-hydroxy acyl aromatics: Insights from X-ray and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure* [en línea]. 1064, 70–75. Disponible en: doi: 10.1016/j.molstruc.2014.01.068

50. Shy, H., Mackin, P., Orvieto, A. S., Gharbharan, D., Peterson, G. R., Bampos, N., & Hamilton, T. D. (2014). The two-step mechanochemical synthesis of porphyrins. *Faraday discussions*, 170, 59–69. <https://doi.org/10.1039/c3fd00140g>
51. Sowbakkiyavathi E.S., Dhandapani P., Ramasamy S, Oh J.H , Insik I.,Lee S.J., Subramania A. (2025). Recent advances in MOFs, MOF-derived materials and their composites as electrocatalysts for hydrogen production. *Royal Society of Chemistry Sustainability*, 3, 3628-3651. DOI: 10.1039/D5SU00199D
52. Stock, N. & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112(2), pp. 933-969. doi:10.1021/cr200304e.
53. Villegas Fernández M. H., Carpio Granillo M., Vargas Hernández E., Zuno Cruz F. J. y Sánchez Cabrera G. (2021). Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*. ISSN-e: 2007-6363. Disponible en: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/595/5953116001/>
54. Wang, Q. M., y Bruce, D. W. (1996). Control of intermolecular porphyrin π - π interactions: low-melting liquid-crystal porphyrins with calamitic mesophases. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 22, 2505–2506. <https://doi.org/10.1039/cc9960002505>
55. Wang, Z., Zhang, S. y Xiang, S., (2020). Porphyrin-based metal-organic frameworks: synthesis and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 402, p.213063.
56. Wijesekera, T. P., & Dolphin, D. (1994). Synthetic aspects of porphyrin and metalloporphyrin chemistry. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, 193 239.
57. Yaghi, O. M., Kalmutzki, M., Diercks, C., (2019). Building Units of MOFs. Introduction to Reticular Chemistry. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Alemania. <https://doi.org/10.1002/anie.201906230>
58. Yusuf, V. F., Malek, N. I., & Kailasa, S. K. (2022). Review on metal–organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment. *ACS omega*, 7(49), 44507-44531.
59. Zaib, S., Ibrar, A., Khan, I., Gomila, R. M., Tariq, M. U., Simpson, J., McAdam, C. J., Alrbyawi, H., Pashameah, R. A., Alzahrani, E., Farouk, A.-E. y Frontera, A., (2022). Unraveling the impact of hydrogen bonding and C–H... π (CN) interactions in crystal engineering of cyclic aminobenzonitriles: A combined X-ray crystallographic and computational investigation. *Journal of Molecular Structure [en línea]*. 134387. Disponible en: doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134387
60. Zhang, L., Yan C., Rui S., Tingguo K., Guangsheng P., Boran W., Yue Z., Xu Z., Changxin Z., Peng W., Jiayang L. (2018). Synthesis of hollow nanocages MOF-5 as drug delivery vehicle to solve the load-bearing problem of insoluble antitumor drug oleanolic acid (OA). *Inorganic Chemistry Communications*, 96: 20-23. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.029>
61. Zhao, X., Bu, X., Feng, P. (2021). Metal-organic frameworks for biomedical applications. *Advanced Materials*, 33(11), pp. 2004310. doi:10.1002/adma.202004310.

62. Zhao, X., Bu, X., Wu, T. y Feng, P., (2016). Metal-organic frameworks for separation applications. *Chemical Reviews*, 112(2), pp.1001-1033.
63. Zhao, X., Yu, X., Wang, X., Lai, S., Sun, Y. y Yang, D., (2021). Recent advances in metal-organic frameworks for the removal of heavy metal oxoanions from water. *Chemical Engineering Journal* [en línea]. 407, 127221. Disponible en: doi: 10.1016/j.cej.2020.127221