

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Preparación de la MOF MIL-125(Ti) usando el ácido l-glutámico como inductor quiral para la formación del complejo de acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI)

Santiago Ortiz Silva

Trabajo de grado para optar por el título de químico

Director

Fernando Martínez Ortega

Doctor en Química

Codirector

Laura Milena Valdivieso Zárate

Magister en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2026

Tabla de contenido

Introducción	16
1. Objetivos	19
1.1 Objetivo general:.....	19
1.2 Objetivos específicos:	19
2. Marco teórico	19
2.1 Redes organometálicas.....	19
2.2 MOFs tipo MIL-125(Ti)	21
2.2.1 Métodos de síntesis	23
2.3 Marcos metalorgánicos quirales (CMOFs).....	25
2.3.1 Síntesis directa de CMOFs (DSS).....	26
2.3.2 Resolución espontánea (SR) y método de inducción quiral en síntesis de CMOFs (CI).....	27
2.3.3 Método postsintético en síntesis de CMOFs (PSM)	28
2.4 Ácido glutámico.....	30
2.5 Complejos de dioxo-molibdeno.....	32
3. Estado del arte	33
4. Metodología	38
4.1 Reactivos	39
4.2 Síntesis de los Materiales.....	39
4.2.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de la MOF tipo MIL-125(Ti)	39
4.2.2 Etapa 2. Incorporación del ácido L-glutámico a la MOF tipo MIL-125(Ti)	40

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

4.2.3 Etapa 3. Anclaje del complejo de molibdeno (VI) al ligando de ácido L-glutámico.....	41
4.3 Caracterización Espectroscópica	43
4.3.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	43
4.3.2 Difracción de rayos X (XRD).....	43
4.3.3 El análisis termogravimétrico (TGA)	44
4.3.4 Absorción atómica (AA).....	45
4.3.5 Espectroscopía UV-Vis (UV-Vis).....	45
4.3.6 Isoterma de Adsorción y desorción de N ₂ a 77 K	47
4.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	48
5. Resultados y discusión.....	48
5.1 Síntesis de la MIL-125(Ti).....	48
5.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)	49
5.1.2 Difracción de rayos X (XRD).....	50
5.1.3 Isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno	54
5.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	56
5.1.5 Análisis por Absorción atómica.....	58
5.1.6 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis-RD).....	58
5.2 Parte 2. Anclaje del ácido L-glutámico a MIL-125(Ti).....	60
5.2.1 Espectroscopia FT-IR.....	60
5.2.2 Difracción de rayos X (XRD).....	63

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

5.2.3 <i>Isoterma de adsorción-desorción de N₂</i>	65
5.2.4 <i>Análisis termogravimétrico</i>	68
5.2.5 <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	71
5.2.6 <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	76
5.3 Síntesis de complejo del acetilacetato de dioxomolibdeno en la MIL-125-AG (MIL-125-AG-Mo).....	79
5.3.1. <i>Espectroscopía infrarroja</i>	79
5.3.2 <i>Difracción de rayos X</i>	82
5.3.3 <i>Isoterma de Adsorción y desorción de Nitrógeno</i>	84
5.3.4 <i>Análisis por absorción atómica</i>	87
5.3.5 <i>Análisis Termogravimétrico</i>	87
5.3.4 <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	95
6. Conclusiones	97
Referencias bibliográficas.....	99
Apéndices.....	116

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema básico de la estructura de las MOFs. Tomado de (Sumby, C. 2012).....	17
Figura 2. Ligandos usados generalmente en síntesis de MOFs. Adaptado de (Gándara, F. 2012).....	18
Figura 3. Estructura tridimensional de MOF MIL-125(Ti). Las esferas corresponden a; rojo: oxígeno, verde: espacios tetraédricos y amarillo: espacios octaédricos. Tomado de (Kim, S, 2013).....	19
Figura 4. Síntesis de CMOFs por DSS. (a y b) Esquema del método DSS. Tomado de (Gong, W, 2022).....	23
Figura 5. Posibles rutas para obtener CMOFs:(a) inducción quiral con agentes quirales específicos (CI); (b) resolución espontánea (SR). Tomado de (Gong, W, 2022).....	24
Figura 6. Esquema de los tres diferentes procesos para obtener CMOFs mediante PSM: (a) sustitución de un enlazador aquiral por uno quiral; (b) funcionalización del enlazador mediante grupos quirales; (c) modificación del nodo con componentes. Tomado de (Gong, W, 2022).....	25
Figura 7. Estructura de los ácido L- y D-glutámicos.....	27
Figura 8. Proceso TAO. (S hace referencia al sustrato y SO al sustrato oxidado).....	29
Figura 9. Etapas de síntesis del material MIL-125-AG-Mo.....	33
Figura 10. Protocolo de síntesis de la MOF tipo MIL-125(Ti).....	35
Figura 11. Protocolo de incorporación del ácido L-glutámico a la MOF tipo MIL-125(Ti).....	36

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 12. Sistema de anclaje del complejo acetilacetonato de dioxomolibdeno a MIL-125(Ti). Tomado de (Valdivieso, L. 2020).....	37
Figura 13. Unión del complejo de molibdeno al ligando de ácido L-glutámico.....	38
Figura 14. Esquema con los diferentes tipos de transiciones ópticas directas, indirectas, permitidas y no permitidas entre la banda de valencia y la banda de conducción en un semiconductor. Las flechas sólidas: transiciones directas, flechas punteadas: transiciones indirectas. Las flechas negras: transiciones permitidas, las flechas rojas: transiciones no permitidas. Tomado de (Andrade, P. 2024).....	42
Figura 15. Espectro FT-IR de la red MIL-125(Ti) sintetizada.....	45
Figura 16. Difractogramas de MIL-125(Ti) sintetizada.....	46
Figura 17. Difractogramas de MIL-125(Ti) teórico. Tomado de (Omran, A. 2024).....	47
Figura 18. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ a 77 K para MIL-125.....	50
Figura 19. Distribución de tamaño de Poro de MIL-125 mediante NLDFT.....	51
Figura 20. Distribución de tamaño de Poro de MIL-125 mediante BJH.....	52
Figura 21. Análisis termogravimétrico de MIL-125.....	53
Figura 22. Espectro de UV-VIS-RD de la MOF MIL-125(Ti).....	55
Figura 23. Gráfico de Tauc para la determinación del E _g de la MIL-125(Ti).....	56
Figura 24. Espectro IR de MIL-125 con anclaje de ácido L-glutámico.....	57
Figura 25. Espectro IR de MIL-125-AG(10/9). Rango 500 a 1750 cm ⁻¹	59

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 26. Esquema de anclaje de ácido L-glutámico a MIL-125 mediante una esterificación de Fisher.....	59
Figura 27. Difractograma de MIL-125-AG(10/9).....	60
Figura 28. Difractograma del ácido L-glutámico: (d) sobre una superficie hidrofóbica terminada en grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y (e) sobre una superficie polar terminada en grupos carboxilo (COOH).....	61
Figura 29. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de MIL-125(Ti) y MIL-125-AG(10/9).....	62
Figura 30. Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT.....	63
Figura 31. Distribución de tamaño de poro por BJH.....	64
Figura 32. Análisis termogravimétrico de MIL-125-AG(10/9).....	65
Figura 33. Espectro general XPS de MIL-125-AG(10/9).....	67
Figura 34. Espectro XPS de alta resolución del C 1s para MIL-125-AG(10/9).....	68
Figura 35. Espectro XPS de alta resolución del O 1s para MIL-125-AG(10/9).....	70
Figura 36. Espectro XPS de alta resolución del Ti 2p para MIL-125-AG(10/9).....	71
Figura 37. Espectro XPS de alta resolución del N 1s para MIL-125-AG(10/9).....	72
Figura 38. Espectro UV-Vis-RD de MIL-125-AG(10/9).....	73
Figura 39. Gráfico de Tauc para la determinación del E_g de la MIL-125-AG(10/9).....	74
Figura 40. Espectro FT-IR de MIL-125-AG(10/9), resaltando las señales asociadas a la formación del complejo metálico de Mo.....	75

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 41. Espectro FT-IR entre 500 y 1200 cm ⁻¹ de MIL-125-AG-Mo.....	76
Figura 42. Espectro FT-IR entre 500 y 1100 cm ⁻¹ de MIL-125-AG-Mo. Señales asociadas a presencia de MoO ₃	77
Figura 43. Difracción de rayos x de MIL-125-AG-Mo.....	78
Figura 44. Difractograma del α -MoO ₃	79
Figura 45. Isotermas de adsorción de N ₂ para MIL-125-AG-Mo.....	80
Figura 46. Distribución de tamaño de microporos por el método NLDFT para MIL-125-AG-Mo.....	81
Figura 47. Distribución de tamaño de mesoporos por el método BJH para MIL-125-AG-Mo.....	81
Figura 48. Termograma de MIL-125-AG-Mo.....	83
Figura 49. Termograma de MIL-125-AG-Mo. Rango 185°C a 255°C.....	84
Figura 50. Espectro XPS de la MOF MIL-125-AG-Mo.....	86
Figura 51. Espectro XPS de alta resolución del C 1s para MIL-125-AG-Mo.....	87
Figura 52. Espectro XPS de alta resolución del O 1s de MIL-125-AG-Mo.....	89
Figura 53. Espectro XPS de alta resolución del Ti 2p de MIL-125-AG-Mo.....	90
Figura 54. Espectro XPS de alta resolución del Mo 3d de MIL-125-AG-Mo.....	91
Figura 55. Espectro UV-Vis-RD de MIL-125-AG-Mo.....	92
Figura 56. Gráfico de Tauc para la determinación del E _g para MIL-125-AG-Mo.....	93

Lista de tablas

Tabla 1. Reactivos usados en las síntesis de los materiales.....	34
Tabla 2. Señales observadas por FR-IR para la MIL-125(Ti). (George, P, 2017).....	45
Tabla 3. Parámetros cristalinos calculados y reportados para la MIL-125(Ti) (Dan-Hardi, M. 2009).....	48
Tabla 4. Cálculo de los índices de Miller de MIL-125. ((Ibrayeva, A. 2025; Martínez, Z. 2017).....	49
Tabla 6. Caracterización de las pérdidas de masa de MIL-125.....	53
Tabla 8. Caracterización de señales asociadas al ácido L-glutámico.....	58
Tabla 9. Caracterización de las pérdidas de masa de MIL-125-AG(10/9)	65
Tabla 10. <i>Asignación de energías de enlace (EB) asociadas a los entornos químicos en las regiones C 1s y O 1s del espectro XPS de alta resolución de MIL-125-AG(10/9), destacando en negrilla las señales correspondientes al enlace éster</i>	69
Tabla 11. Caracterización de las pérdidas de masa de MIL-125-AG-Mo.....	85
Tabla 12. Señales presentes en el espectro XPS del C 1s y O1s para MIL-125-AG-Mo, resaltando las señales provenientes del anclaje del complejo y la oxidación de este mismo.....	88

Lista de Ecuaciones

Ecuación 1. Ley de Bragg.....	37.
Ecuación 2. Ecuación de redes cristalinas tetragonales.....	37.
Ecuación 3. Condiciones para los índices de Miller en sistemas con grupos de simetría $I4/mmm$	37.
Ecuación 4. % de metal en las muestras.....	38.
Ecuación 5. % de incorporación de los metales a la red.....	38.
Ecuación 6. Relación de Tauc.....	39.

Lista de apéndices

Apéndices A: Reporte entregado por TOPAS de los índices de Miller para la MOF MIL-125(Ti)

Apéndices B: Espectro IR del ácido L-glutámico

Apéndices C: Espectro IR del $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

Abreviaturas

AA: espectroscopía de adsorción atómica

AG: ácido L-glutámico

ATR: reflectancia total atenuada

BET: método de Brunauer–Emmett–Teller para el cálculo del área superficial

BJH: método de Barrett–Joyner–Halenda para la distribución de tamaño de poro

CMOF: chiral Metal–Organic Framework (marco metal-orgánico quiral)

DMF: N,N-dimetilformamida.

XRD: difracción de rayos X

DSS: direct Spontaneous Synthesis

Eg: energía de banda prohibida

FT-IR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

ISS: ion Scattering Spectroscopy

LMCT: ligand-to-Metal Charge Transfer (transferencia de carga ligando-metal)

MeOH: metanol

MIL-125(Ti): marco metal-orgánico basado en titanio y ácido tereftálico

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

MOF: metal–Organic Framework (marco metal-orgánico)

MoO₂(acac)₂: complejo bis-acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI)

NLDFT: non-Local Density Functional Theory

PSM: post-Synthetic Modification (modificación postsintética)

RD: reflectancia difusa

SR: resolución espontánea

TAO: transferencia de átomos de oxígeno

TBHP: hidroperóxido de terc-butilo

TGA: análisis termogravimétrico

UPS: ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

UV-Vis / UV-Vis-RD: espectroscopía ultravioleta-visible / reflectancia difusa

XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Resumen

Título: Preparación de la MOF MIL-125(Ti) usando el ácido L-glutámico como inductor quirál para la formación del complejo de acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI)*

Autor: Santiago Ortiz Silva **

Palabras Clave: TAO, MIL-125(Ti), MOF, ácido L-glutámico, dioxo-molibdeno.

Descripción: Los complejos de dioxomolibdeno catalizan las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) a olefinas como el α -pineno. Sin embargo, en solución, se favorece la formación de dímeros oxo inactivos que reducen significativamente la eficiencia del catalizador. El anclaje en soportes permite inhibir esta desactivación de la unidad catalítica mediante su heterogeneización en un material adecuado, por ejemplo, una MOFs (marcos metal-orgánicos). En este estudio se sintetizó una MOF de tipo MIL-125(Ti) como soporte del complejo acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI). Particularmente, se realizó sobre los nodos metálicos de titanio el anclaje con ácido L-glutámico, ligando quirál, mediante una esterificación de Fischer. Esta inclusión del glutámico permite inducir en la estructura de la MOF (MIL-125-AG) la formación de un complejo quirál de dioxo-Mo, a partir de los grupos carboxilo del ácido L-glutámico que se denominó MIL-125-AG-Mo, con potencial uso en la oxidación selectiva de monoterpenos.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor en química. Codirector: Laura Milena Valdiviezo Zarate. Magister en química

Abstract

Title: Preparation of the MOF MIL-125(Ti) using L-glutamic acid as a chiral inducer for the formation of the dioxomolybdenum (VI) acetylacetonate complex^{*}

Author: Santiago Ortiz Silva^{**}

Key Words: OAT, MIL-125(Ti), MOF, L-GLUTAMIC ACID, DIOXOMOLYBDENUM.

Description: Dioxomolybdenum complexes catalyze oxygen atom transfer (OAT) reactions to olefins such as α -pinene. However, in solution, the formation of inactive oxo-bridged dimers is favored, significantly reducing the catalytic efficiency. Anchoring these complexes onto solid supports inhibits the deactivation of the catalytic unit by heterogenizing it on a suitable material, such as a metal–organic framework (MOF).

In this study, a MIL-125(Ti) MOF was synthesized as a support for a dioxomolybdenum(VI) acetylacetonate complex. Specifically, L-glutamic acid, a chiral ligand, was anchored onto the titanium metal nodes through a Fischer esterification reaction. The incorporation of L-glutamic acid into the MOF structure (MIL-125-AG) enabled the formation of a chiral dioxomolybdenum complex via the free carboxyl groups of the amino acid, yielding the material denoted as MIL-125-AG-Mo. This heterogenized chiral catalyst shows potential for the selective oxidation of monoterpenes.

^{*} Trabajo de grado

^{**} Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor en química. Codirector: Laura Milena Valdiviezo Zarate. Magister en química

Introducción

Los complejos de molibdeno de tipo dioxo (Mo(=O)_2) destacan como catalizadores selectivos en la oxidación de olefinas mediante el proceso de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO). Uno de los principales problemas de estos sistemas en solución es su desactivación por dimerización, la cual se ha logrado evitar mediante el anclaje del complejo a distintos soportes a través de diversos ligandos. Esta estrategia permite llevar a cabo la reacción TAO sin que se forme el dímero, favoreciendo así una conversión selectiva hacia productos de interés tanto para la industria química como para la farmacéutica (Judmaier, 2012)

El uso de una MOF para la heterogeneización del complejo presenta una ventaja ya que la MOF, con alta área superficial y unidades de construcción secundarias (SBU) estructuralmente estables, permite inmovilizar un mayor número de unidades catalíticas de Mo con respecto a otros soportes. Además, preservar su actividad catalítica y facilitar su recuperación y reutilización en ciclos consecutivos (Monfared, 2016; Miao, 2022; Wang, 2020).

Las MOFs, también conocidas como redes organometálicas, son estructuras bidimensionales o tridimensionales sintetizadas a partir de SBUs, compuestas por iones metálicos de transición que se conectan mediante ligandos orgánicos. Estas redes poseen propiedades de sólidos microporosos con altas áreas superficiales, que en algunos casos llegan a $5.000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Wang, 2020). En virtud de estas propiedades, los marcos metal-orgánicos tienen aplicaciones en almacenamiento de gases, dispositivos sensores, suministro de fármacos, conversión de energía y, especialmente, catálisis (Wang, 2020).

Dentro de las MOFs, las estructuras basadas en titanio (Ti) destacan por sus propiedades ópticas, que las hacen especialmente adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas (Yuan, 2022). Estas propiedades se originan en la transferencia de electrones desde los estados excitados

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

del ligando hacia los centros metálicos (LMCT), facilitada por la abundancia de nodos metálicos de Ti y un potencial de banda de conducción más electropositivo en comparación con otros metales como el zirconio o el indio (Wang, 2015).

Particularmente, la MIL-125(Ti) es una MOF que presenta octaedros fotoactivos compuestos por octámeros cíclicos de TiO_2 . Su actividad fotocatalítica se atribuye a la capacidad del Ti (IV) de los nodos metálicos de reducirse a Ti (III) bajo la influencia de luz UV-Vis. Esta propiedad se ve favorecida por el ligando 1,4-benzenodicarboxilato o tereftalato (bdc), que presenta bandas de conducción en esta región del espectro (Hendon, 2013).

Así mismo, la funcionalización de las MOFs con moléculas quirales, como los aminoácidos, representa una estrategia innovadora para la creación de CMOFs (marcos metal-orgánicos quirales). Estas estructuras, obtenidas mediante pre y postmodificaciones sintéticas, ofrecen aplicaciones prometedoras en catálisis asimétrica y separación de mezclas racémicas, gracias a su gran área superficial y propiedades morfológicas destacadas.

En consecuencia, estas estructuras resultan especialmente atractivas para su uso como soportes catalíticos gracias a su elevada área superficial, estabilidad química y térmica, así como a su porosidad, lo que favorece la accesibilidad a los sitios activos de la estructura y mejora la estabilidad del catalizador. Asimismo, la posibilidad de funcionalizar los nodos metálicos y los ligandos orgánicos mediante estrategias pre- y postsintéticas facilita la inmovilización de complejos metálicos, contribuyendo a la heterogeneización de sistemas catalíticos.

En el grupo de investigación CICAT se han desarrollado diversas estrategias para evitar la inactivación catalítica, proceso en el cual los complejos de molibdeno tienden a dimerizar u oligomerizar mediante la formación de puentes oxo (Mo-O-Mo), dando lugar a especies catalíticamente menos activas. Para mitigar este fenómeno, se ha propuesto la heterogeneización

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

de dichos complejos mediante el uso de soportes sólidos, como nanotubos de TiO_2 . Estas modificaciones permiten promover mecanismos de transferencia de átomo de oxígeno (TAO) fotoinducida, lo que favorece la selectividad de las reacciones químicas y reduce la formación de productos oxidados no deseados, generalmente asociados a rutas radicalarias (Bravo, 2023; Monfared, 2016).

Se ha reportado que la incorporación de especies oxo-peroxo de Mo (VI) en redes de titanio permite la oxidación selectiva del α -pineno mediante TAO fotoinducida (Bravo, 2023). Este trabajo se propone estudiar un procedimiento para la preparación de una MIL-125(Ti) funcionalizada con ácido L-glutámico como inductor de quiralidad en los nodos de Ti, con el fin de generar una red quirál, la cual mediante una modificación postsintética permita la formación de un complejo de dioxo-Mo. Adicionalmente, se espera que la presencia del grupo amino del AG favorezca el desplazamiento de la banda de absorción hacia la región visible del espectro, incrementando así el desempeño catalítico (Hendon, 2013).

1. Objetivos

1.1 Objetivo general:

Evaluar una metodología para la preparación de una MOF tipo MIL-125(Ti) modificada con ácido L-glutámico como inductor quiral y posteriormente formación del complejo acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI).

1.2 Objetivos específicos:

- Obtener la MOF tipo MIL-125(Ti)
- Evaluar un procedimiento para incorporar el ácido L-glutámico como inductor quiral en los clústeres de titanio de la MOF MIL-125(Ti)
- Funcionalizar la MOF MIL-125(Ti) modificada con ácido L-glutámico mediante el anclaje de un complejo acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI).

2. Marco teórico

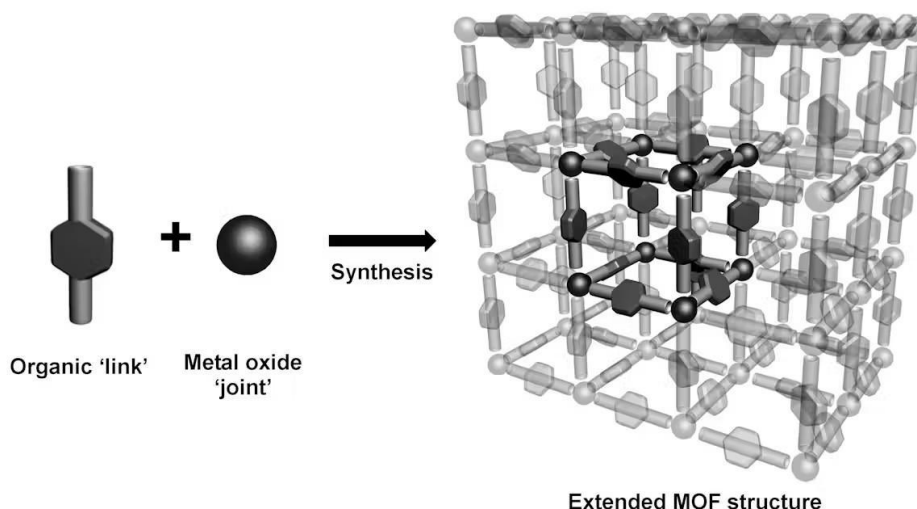
2.1 Redes organometálicas

Las MOFs (Metal-Organic Frameworks) son materiales cristalinos obtenidos mediante ensamblaje reticular entre nodos inorgánicos y ligandos orgánicos (ver **Figura 1**) (Sumbly, 2012). Se caracterizan por su elevada microporosidad que proporcionan áreas superficiales que pueden alcanzar valores cercanos a 5000 m²/g; las MOF se convierten en materiales versátiles para aplicaciones como almacenamiento y separación de gases, liberación de fármacos, detección química y catalizadores (Inonu, 2018).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 1.

Esquema básico de la estructura de las MOFs. Tomado de (Sumbly, 2012)



Estas estructuras organometálicas presentan una alta versatilidad durante su síntesis, ya que sus propiedades estructurales dependen de la naturaleza metálica del clúster y de los ligandos empleados. En la construcción de MOFs, se han utilizado cationes mono-, di-, tri- y tetravalentes; sin embargo, estos últimos presentan una relevancia particular debido a su alta relación carga/masa, lo que se traduce en una mayor densidad de carga positiva por unidad de masa. Esta característica incrementa la fuerza de interacción electrostática entre el centro metálico y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de los ligandos, favoreciendo la formación de enlaces más fuertes. Como consecuencia, las redes basadas en metales tetravalentes exhiben mayor estabilidad estructural, térmica y química, así como una menor propensión a procesos de hidrólisis o colapso de la red (Sumbly, 2012).

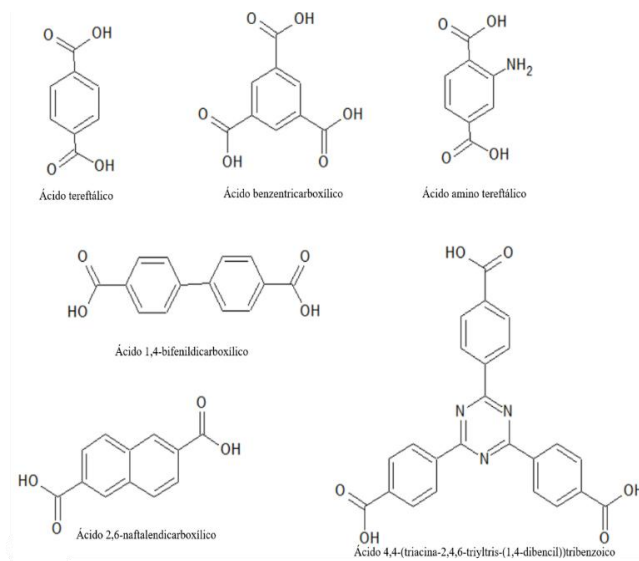
Asimismo, los ligandos utilizados frecuentemente tienen grupos carboxilos que les permiten coordinarse con los centros o nodos metálicos mediante heteroátomos de nitrógeno u oxígeno (ver **Figura 2**), formando así las unidades de construcción secundarias (SBUs).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Asimismo, estos componentes al unirse forman la estructura cristalina que caracteriza la MOFs, definiendo sus características estructurales y morfológicas (Gándara, 2012).

Figura 2.

Ligandos usados generalmente en síntesis de MOFs. Adaptado de (Gándara, 2012).



Los MOF presentan una amplia variedad de iones metálicos en sus clústeres, destacándose entre ellos metales como aluminio y cobre, los cuales pueden ser sustituidos por otros cationes (Hu, 2020). Un ejemplo de ello es la MOF MIL-53, en la que los átomos de Al (III) pueden ser reemplazados por Fe (III), o la red HKUST-1: otro ejemplo se basa en Cu (II), donde se realiza un intercambio catiónico del Cu por elementos como Cd (II) o Pb (II), lo que permite su aplicación como sensores electroquímicos. El uso de estos materiales como biosensores presenta un gran potencial debido a las elevadas señales electroquímicas que generan al ser sometidas a un potencial eléctrico (Hu, 2020).

2.2 MOFs tipo MIL-125(Ti)

Las MOFs con presencia del clúster titanio (Ti) se han utilizado en diferentes ámbitos de la catálisis heterogénea, teniendo su mayor representación por la NTU-9 y MIL-125(Ti) con sus respectivos

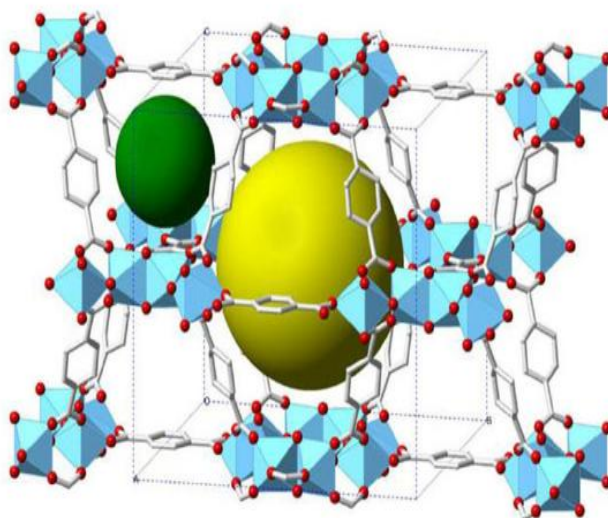
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

derivados funcionalizados. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la preparación de estas redes presenta dificultades durante la cristalización debido al fuerte enlace con el oxígeno, lo que dificulta el proceso de organización reversible de los átomos para dar como resultado una forma cristalina definida (Bosch, 2016).

La MOF tipo MIL-125(Ti) (MIL = Materiales del Instituto Lavoisier) presenta una estequiometría general de $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{bdc})_6$, donde la red cristalina está conformada por nodos metálicos de titanio coordinados a ligandos oxo e hidroxilo, los cuales se ensamblan para dar lugar a unidades octaédricas Ti–O (Kim, 2013). Estas unidades se organizan en octámeros cíclicos que se interconectan mediante los ligandos orgánicos de 1,4-benzenodicarboxilato, generando una estructura tridimensional con cavidades de naturaleza octaédrica y tetraédrica. Como resultado de esta disposición, la red exhibe una alta cristalinidad con simetría tetragonal cercana a la cúbica, tal como se ilustra en la **Figura 3**

Figura 3.

Estructura tridimensional de MOF MIL-125(Ti). Las esferas corresponden a; rojo: oxígeno, verde: espacios tetraédricos y amarillo: espacios octaédricos. Tomado de (Kim, 2013).



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Sumado a su elevada superficie específica y porosidad, la MIL-125(Ti) presenta una distribución de poros definida y una red tridimensional altamente ordenada, lo que garantiza una elevada accesibilidad a la superficie interna del material (Abdul, 2022). Estas características texturales permiten una adecuada difusión de las moléculas dentro de la estructura y favorecen la estabilidad de la red frente a procesos de adsorción (Wang, 2015). Desde el punto de vista térmico, la red exhibe una notable estabilidad estructural, manteniendo su integridad cristalina hasta temperaturas del orden de los 350 °C, lo que amplía su aplicabilidad en procesos que requieren condiciones térmicas moderadas sin comprometer la porosidad del material (Cheng, 2021).

Por otra parte, la MOF MIL-125(Ti) exhibe propiedades fotocatalíticas asociadas a la presencia de centros Ti (IV), los cuales, bajo irradiación, pueden generar pares electrón–hueco, promoviendo procesos de transferencia de carga que facilitan la oxidación de moléculas orgánicas. Estas propiedades hacen de esta red un material eficiente para reacciones de oxidación selectiva de alquenos y alcoholes. Además, se ha propuesto su aplicación en la eliminación de contaminantes (Xiao, 2019), la fotocatálisis del agua para la producción de hidrógeno, la reducción de dióxido de carbono y la síntesis de compuestos orgánicos (Abdul, 2022; Cheng, 2021; Lu, 2021; Xiao, 2019; Wang, 2015).

2.2.1 Métodos de síntesis

La síntesis de la MOF tipo MIL-125(Ti) se ha logrado mediante diferentes metodologías, entre las más conocidas se encuentran los procesos solvotérmicos, asistencia por microondas y calentamiento por ultrasonido; empleándose para su formación metanol y N,N-dimetilformamida (DMF) como solventes, utilizando como precursores el isopropóxido de titanio junto al ácido tereftálico (Hu, 2014; Solís, 2021; Yue, 2021). La elección del método resulta determinante, ya que influye directamente en las propiedades estructurales y morfológicas del material obtenido.

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

En este contexto, el método de síntesis solvotérmico consiste en realizar las reacciones en recipientes sellados a temperaturas superiores a la ebullición del solvente utilizado, provocando el punto crítico de este mismo mediante el control de la temperatura y presión (Hu, 2014; Li, 2016). Una de las ventajas de este método es un rendimiento comparativamente mayor. Sin embargo, propiedades como la fase cristalina, la morfología y la estructura de las MOFs sintetizadas se ven afectadas principalmente por la velocidad de enfriamiento al final de la reacción (Hu, 2014; Li, 2016).

Como alternativa al calentamiento convencional, el uso de irradiación por microondas se ha reportado cómo procedimiento alternativo para la síntesis de una amplia variedad de MOF (Khan, 2015; Solís, 2021). Esta metodología permite la transferencia de energía a los precursores a través de la rotación de dipolos y la conducción iónica, lo que conduce a un incremento rápido y homogéneo de la temperatura del sistema, usualmente en el rango de 140 a 200 °C (Khan, 2015; Solís, 2021). Entre los principales beneficios de este método se destacan el alto rendimiento, la elevada eficiencia de reacción, el control flexible de la morfología y del tamaño de partícula, así como la reducción significativa de los tiempos de síntesis, que pueden disminuir de 72 h a tan solo 15 min. No obstante, a pesar de estos beneficios, su aplicación es aún limitada, ya que frecuentemente se asocia con una mayor densidad de defectos estructurales o con una menor integridad cristalina de las MOFs obtenidas, en comparación con materiales sintetizados mediante métodos solvotérmicos convencionales (Khan, 2015; Goswami, 2024; Solís, 2021).

De manera complementaria, se ha implementado el calentamiento por ultrasonido (US), en el cual los precursores y solventes son sometidos a la irradiación con ondas de sonido con frecuencias de 20 kHz a 1 MHz, causando un calentamiento por cavitación acústica en el que se forman, crecen y se rompen las burbujas dentro del solvente utilizado (Li, 2016). No obstante, este

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

método no se ha generalizado ampliamente debido a su menor control sobre la uniformidad cristalina y al mayor riesgo de degradación por exceso de cavitación en MOFs. MOF como UiO-66 y NU-901 se han reportado debido a la economía, rapidez, reproducibilidad y respeto al medio ambiente constituyen unas ventajas asociadas a esta metodología (Li, 2016; Goswami, 2024; Yue, 2021).

Así mismo, se ha empleado la técnica de evaporación de solvente, un método en el cual la solución que contiene los precursores de la MOF se somete a una evaporación controlada del medio de reacción, lo que conlleva un incremento progresivo en la concentración de los reactivos hasta alcanzar un estado de sobresaturación (Wu, 2020). En estas condiciones, se inicia la nucleación y el posterior crecimiento cristalino de la red dentro de la solución concentrada. Este enfoque ha sido aplicado en la síntesis de MOFs tipo MIL-125(Ti) a partir de titanato de tetra-n-butilo, permitiendo la obtención de materiales con áreas superficiales específicas del orden de $1083 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wu, 2020).

Finalmente, el método sol-gel se ha consolidado como una estrategia emergente y versátil para la síntesis de MOFs. Este enfoque ha sido implementado con éxito en la formación de redes bimetalicas, particularmente en la obtención de NiZn-MOF y CoZn-MOF, mostrando resultados en términos de alto rendimiento, control de morfologías específicas y mejora de las propiedades funcionales de los materiales sintetizados (Goswami, 2024; Martínez, 2017)

2.3 Marcos metalorgánicos quirales (CMOFs)

Las CMOF (Chiral Metal-Organic Frameworks) son un subgrupo de los MOF que presentan regiones quirales dentro de su estructura (Gong, 2022). Este tipo de materiales tienen diversas aplicaciones, incluyendo la catálisis asimétrica y la separación de mezclas quirales. En los últimos años, el estudio y diseño de CMOFs en estos diferentes campos como catálisis heterogénea, la

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

separación de mezclas racémicas, reconocimiento enantioselectivo de moléculas, así como la emisión de luminiscencia con polarización circular (CPL), las propiedades ópticas no lineales de segundo orden (NLO) y los sistemas de liberación controlada de medicamentos (DD) han permitido ampliar las aplicaciones de las **CMOFs** (Gong, 2022).

La síntesis de las CMOFs ha involucrado tres formas principalmente (Gong, 2022):

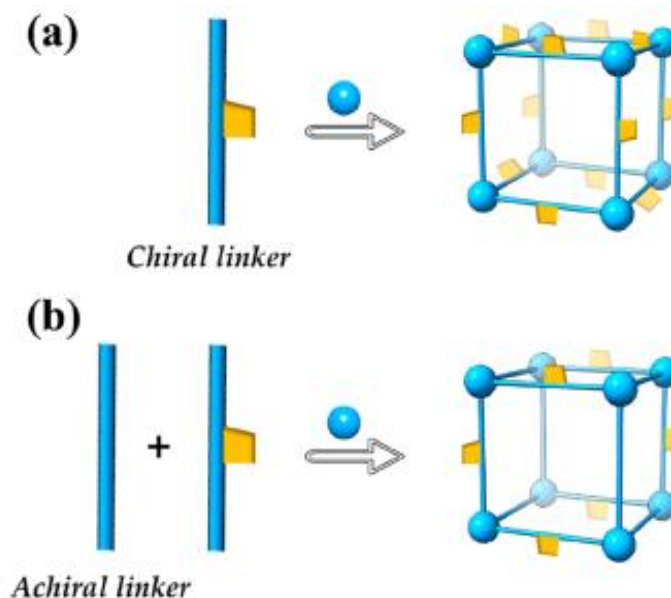
- Síntesis directa de CMOFs (DSS): Se logra mediante el uso de ligandos enantiómeros puros, lo cual constituye una estrategia común en la síntesis de CMOFs.
- Resolución espontánea (SR) y método de inducción quiral en síntesis de CMOFs (CI): La coordinación de los átomos presentes en los clústeres de la red puede inducir orientaciones asimétricas que resultan en una forma quiral.
- Método postsintético (PSM): Una vez obtenida la MOF se pueden modificar mediante la funcionalización por la inclusión de ligandos con grupos específicos de moléculas quirales en los clústeres metálicos o modificando el ligando.

2.3.1 Síntesis directa de CMOFs (DSS)

La obtención de redes quirales mediante síntesis directa implica el uso de moléculas quirales integradas en la estructura del material (ver **Figura 4**). Para la construcción de CMOFs, pueden emplearse ligandos derivados de productos naturales de fácil acceso, tales como carbohidratos, aminoácidos, ácido alcanfórico o ácido tartárico, así como enlazadores sintéticos, entre los que se destacan el BINOL y los ligandos tipo SALEN, agentes quelantes derivados del salicilaldehído y la etilendiamina. Por otra parte, la producción de marcos quirales mediante el método de síntesis directa permite obtener sólidos con una mayor uniformidad en la distribución de las unidades quirales, además de facilitar su posterior funcionalización (Mu, Q. 2024; Gong, W. 2022).

Figura 4.

Síntesis de CMOFs por DSS. (a y b) Esquema del método DSS. Tomado de (Gong, 2022)

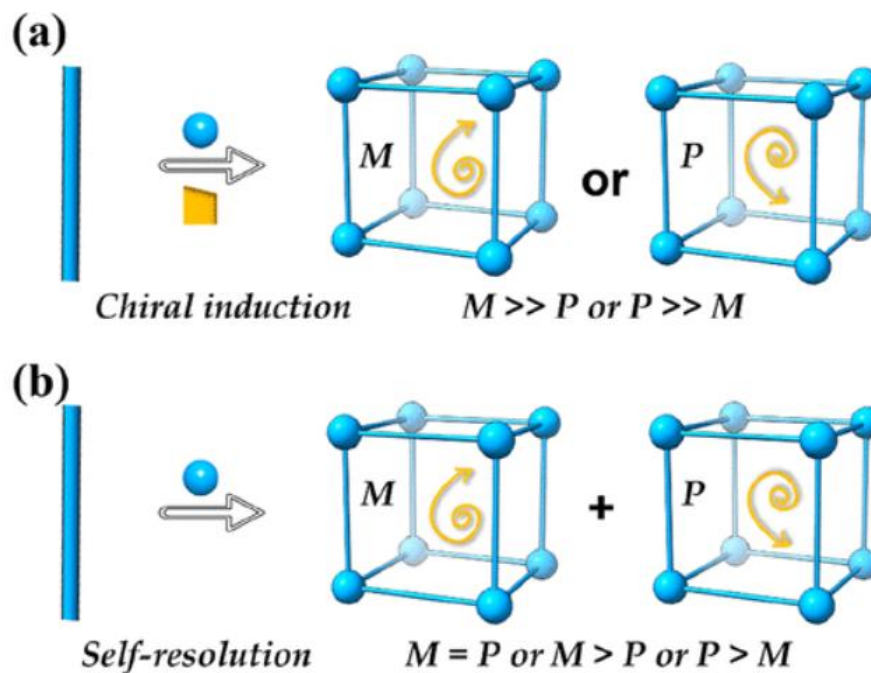


2.3.2 Resolución espontánea (SR) y método de inducción quiral en síntesis de CMOFs (CI)

Bajo condiciones específicas, las MOFs pueden generar un ambiente quiral sin necesidad de ligandos o moléculas quirales, gracias a la disposición espacial única de cada bloque de construcción de la red. Estas conformaciones se logran mediante un modulador quiral que promueve una orientación específica o por el fenómeno conocido como "resolución espontánea secundaria". En este proceso, durante la formación de las CMOFs, un cristal enantiopuro actúa como semilla para inducir la nucleación asimétrica preferencial, favoreciendo un enantiomorfo sobre el otro, como se ilustra en la **Figura 5** (Gong, 2022; Mu, 2024).

Figura 5.

Posibles rutas para obtener CMOFs: (a) inducción quiral con agentes quirales específicos (CI); (b) resolución espontánea (SR). Tomado de (Gong, 2022).

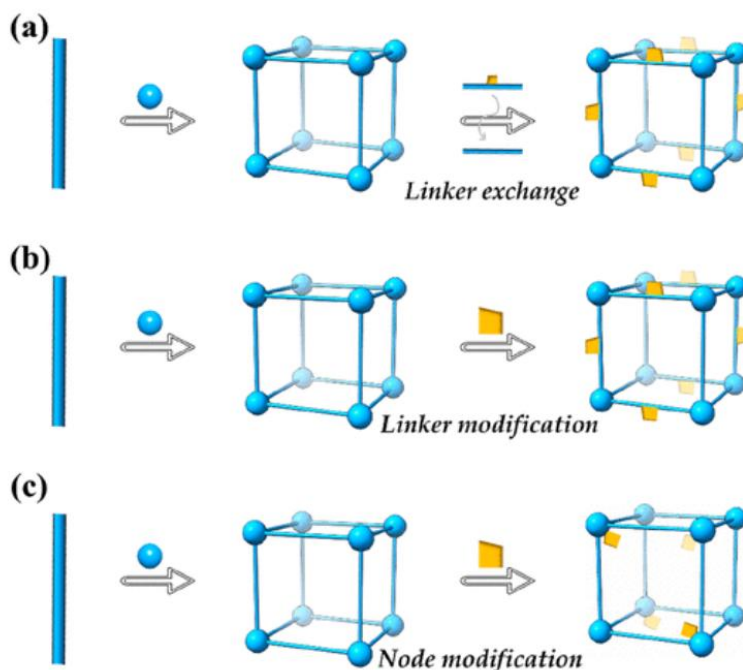


2.3.3 Método postsintético en síntesis de CMOFs (PSM)

El método de síntesis postsintético (PSM) para la producción de CMOFs consiste en la alteración química de la estructura después de ser sintetizada. Esta modificación se basa ya sea en la inclusión de moléculas quirales mediante enlaces covalentes a los ligandos de la MOF, la inserción de estas mismas a vacantes o sitios en los clústeres metálicos del material o el cambio del enlazador orgánico por unas moléculas quirales (ver **Figura 6**) (Gong, 2022).

Figura 6.

Esquema de los tres diferentes procesos para obtener CMOFs mediante PSM



Una de las ventajas que presenta el PSM es el incremento de la funcionalización de los poros manteniendo la cristalinidad, la porosidad y el área superficial del material. Sin embargo, su aplicación es limitada debido a posibles incompatibilidades estructurales entre la red y las moléculas quirales incorporadas, así como al número reducido de compuestos que combinan quiralidad con grupos funcionales adecuados para la coordinación (Gong, 2022).

Asimismo, diversos aminoácidos como el ácido L-aspártico (L-Asp) y el ácido L-glutámico, han sido empleados como ligandos orgánicos en la síntesis de marcos quirales mediante DSS o PSS, dando lugar a estructuras como la CMOF $\text{Ni}_2\text{O}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2$ y derivados funcionalizados de la UIO-66. La presencia simultánea de grupos carboxilo y amino en estos ligandos favorece su coordinación con centros metálicos, permitiendo la generación de microambientes quirales dentro de la red. Como resultado, este tipo de MOFs basados en

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

aminoácidos ha mostrado un desempeño destacado en la separación de mezclas racémicas y constituye una plataforma prometedora para aplicaciones en catálisis asimétrica (Cheng, 2023).

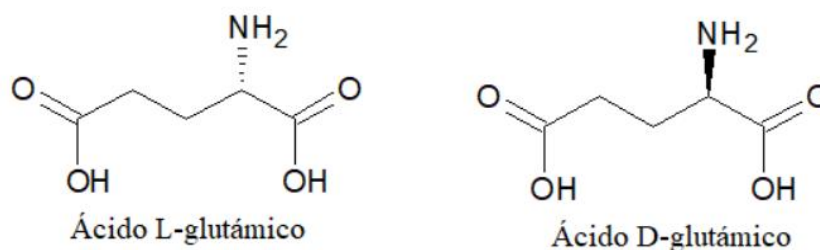
Por otro lado, se han utilizado aminoácidos de L-Fenilalanina y L-Alanina con grupos de salicilacilhidrazona para la creación de jaulas de coordinación de galio, estructuras tridimensionales ordenadas en solución sintetizadas a partir de precursores organometálicos de este metal. Este tipo de material cuenta con dos centros quirales inducidos por la estructura aminoacídica de los ligandos o provenientes de la formación estereoselectiva de los iones metálicos presentes en la estructura (Grajda, 2022).

2.4 Ácido glutámico

El ácido glutámico (AG) es uno de los aminoácidos más comunes presentes en la naturaleza y presenta una carga negativa a pH fisiológico. Esta molécula puede presentar dos enantiómeros (R) y (S) (ver **Figura 7**), los cuales poseen diferentes características quirales que pueden generar un entorno asimétrico en materiales o cristales aquirales mediante la adsorción o modificación de este aminoácido (Kim, 2020).

Figura 7.

Estructura de los ácido L- y D-glutámicos



La quiralidad inducida en estructuras sólidas mediante aminoácidos surge de una interacción electrónica entre las moléculas orgánicas y los centros metálicos de los diferentes materiales (Kim, 2020). Esta unión de los aminoácidos se evidencia mediante diferentes técnicas

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

espectroscópicas donde la luz polarizada circularmente, en sentido horario y antihorario, se absorbe de manera distinta gracias al cambio en las propiedades relacionadas con el giro del plano de polarización de la luz tras la incorporación de péptidos con características quirales (Kim, 2020).

Adicionalmente, el ácido glutámico puede actuar como ligando orgánico en la construcción de estructuras metal-orgánicas, debido a la presencia simultánea de grupos carboxilo y amina, los cuales facilitan su coordinación con metales de transición como Co (II), Ni (II) y Cu (II) (Can, 2020; Rallapalli, 2023). En este contexto, el ácido glutámico ha sido empleado en la síntesis de MOFs, aprovechando su capacidad para integrarse en redes coordinadas. La incorporación de aminoácidos como el glutámico permite modular el entorno químico del material, introducir heteroátomos donadores de electrones y generar sitios de coordinación adicionales, aspectos clave en el diseño de MOFs funcionales (Can, 2020; Rallapalli, 2023)

Por otra parte, el anclaje del ácido glutámico en una MOF permite conferir propiedades químicas adicionales mediante la introducción de nuevos grupos funcionales en su superficie. Por ejemplo, la funcionalización de la MOF UiO-66, cuya estructura contiene grupos carboxilo (COOH) libres, ofrece una ruta viable para la incorporación del ácido glutámico a través de la formación de enlaces tipo amida. Esta modificación permite la interacción selectiva con otras especies químicas, aprovechando los grupos funcionales del ácido glutámico, como los carboxilos. En particular, la MOF funcionalizada mostró una mayor afinidad por iones metálicos como Pb (II) y Hg (II), atribuida a la formación de estructuras tipo quelato (complejos de coordinación), evidenciando que el anclaje del ácido glutámico permite ajustar el microambiente químico del material y potenciar sus interacciones químicas específicas (Rallapalli, 2023).

2.5 Complejos de dioxo-molibdeno

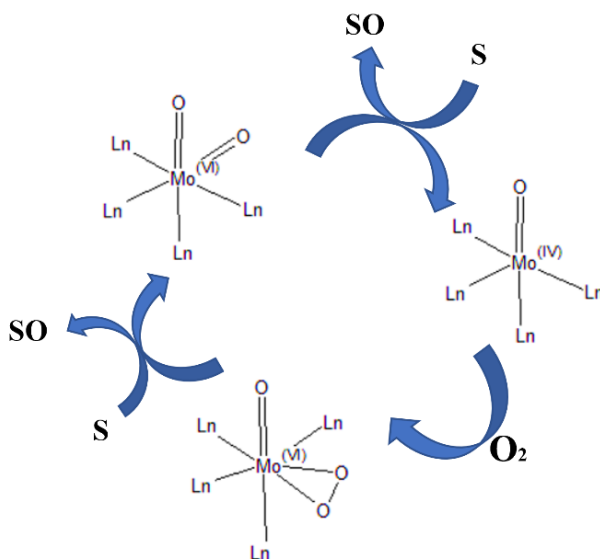
La oxidación de alquenos es un proceso de relevancia industrial debido a la obtención de materias primas para pinturas, fármacos y polímeros, el cual suele ser catalizado frecuentemente por complejos de vanadio (V), renio (VII), tungsteno (VI) y molibdeno (VI), siendo este último altamente efectivo (Moyano, 2012; Mahmoudi, 2020).

Los complejos de dioxo-molibdeno corresponden a especies químicas en las que el molibdeno (VI) se encuentra coordinado a dos átomos de oxígeno mediante enlaces dobles $\text{Mo}=\text{O}$, configuración que les confiere una elevada actividad catalítica en procesos de oxidación (Mahmoudi, 2020). Las bases de Schiff y los ligandos de tipo Salen ($\text{N,N}'$ -bis(salicilideno)etilendiamina), derivados de reacciones de condensación, permiten modular el entorno electrónico y estructural del molibdeno por los grupos arilo o alquilo enlazados a átomos de nitrógeno. La actividad catalítica en reacciones de epoxidación de olefinas y oxidación de sulfuros está asociada a la transferencia de átomos de oxígeno (TAO) provenientes del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ (Mahmoudi, 2020).

El proceso TAO se ve favorecido por la presencia de grupos donadores de carga electrónica hacia los centros activos de oxomolibdeno ($\text{Mo}=\text{O}$) (Páez, 2012). En este mecanismo, la especie $\text{Mo}=\text{O}$ es atacada nucleofílicamente por el sustrato formándose un enlace σ sustrato-oxígeno. Este paso conlleva la ruptura del enlace $\text{Mo}-\text{O}$ y la reducción del molibdeno de Mo (VI) a Mo (IV), como se muestra en la **Figura 8**. Posteriormente, el centro metálico es reoxidado a Mo (VI) mediante un oxodonante, como peróxidos o el oxígeno molecular, el cual forma una especie peroxo enlazada al molibdeno. Finalmente, la unidad peroxo-Mo continúa el ciclo catalítico realizando la transferencia de oxígeno a otra molécula de sustrato (Páez, 2012).

Figura 8.

Proceso TAO. (S hace referencia al sustrato y SO al sustrato oxidado)



De forma complementaria, diversos estudios se han centrado en el equilibrio químico involucrado en la síntesis de complejos de dioxo-molibdeno (VI) con aminoácidos en soluciones acuosas a valores de pH inferiores a 4. Este parámetro de acidez se reconoce como uno de los factores más influyentes en la formación de dichos complejos, ya que controla los procesos de protonación y desprotonación de los grupos amino y carboxilo presentes en los aminoácidos, modificando su modo de coordinación con el centro metálico (Gharib, 2003). Además, se han determinado las constantes de equilibrio de formación para complejos de molibdeno (VI) con ligandos derivados del ácido glutámico en medios iónicos, lo que respalda la viabilidad de una incorporación efectiva de este tipo de ligandos al entorno del metal (Gharib, 2000).

3. Estado del arte

Las redes organometálicas MIL-125(Ti) se prepararon por primera vez por Ferey y colaboradores en 2009 (Dan Hardi, 2009). Para ello, se realizó una síntesis solvotermal con

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

isopropóxido de titanio junto a ácido tereftálico a 150 °C durante 15 h. Este sólido con estequiometría $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_6$, evidenció una estructura tetragonal similar a una celda cúbica con octámeros cíclicos de $\text{TiO}_5(\text{OH})$. Además, la MOF presentó estabilidad térmica hasta 350°C y gran área superficial BET ($1550\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Dan Hardi, 2009; Kim, 2012).

Además de su elevada estabilidad estructural, según diversos estudios, la MIL-125(Ti) ha mostrado reducción de sus centros metálicos de Ti (VI) a Ti (III) con irradiación UV-Vis de 400 a 800 nm, el cual es reversible, debido a que al someterse al contacto con O_2 se oxida a su estado inicial. Este proceso se ha evaluado en la oxidación de alcoholes obteniéndose la formación del respectivo aldehído. (Dan- Hardi, 2009).

No obstante, con el objetivo de ampliar su respuesta óptica y mejorar el aprovechamiento de la radiación visible, se realizó un estudio sobre la funcionalización de ligandos de dicarboxilato en MOFs mediante la adición de un grupo amino, específicamente el ácido 2-aminotereftálico, formándose la MOF tipo MIL-125(Ti)- NH_2 . Este cambio en el ligando provocó un cambio en la absorción de la radiación de la red, pasando de ser activa de 350 a 520 nm (Wang, 2014).

Como consecuencia de esta modificación estructural, la MIL-125(Ti)- NH_2 ha sido evaluada en la oxidación aeróbica de aldehídos, específicamente la bencilamina, produciendo la N-bencilidenobencilamina. Durante este proceso, la presencia de un agente oxidante como el oxígeno molecular (O_2) forma un anión radical O_2^- causado por la transferencia electrónica desde un nodo metálico de Ti (III), lo que da lugar a la formación de Ti (IV) a partir del proceso redox. Seguidamente, la molécula de benzaldehído sufre un ataque nucleofílico por parte de una segunda molécula de bencilamina, lo que conduce a la formación de la imina correspondiente (Vitulo, 2020).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Más allá de la mejora en la actividad fotocatalítica, en los últimos años se ha tenido un gran interés en la creación de MOFs con ambientes quirales para la resolución de racematos de reacciones (Anokhina, 2004). Para ello, se han implementado el uso de aminoácidos, permitiendo la creación de CMOF tales como los óxidos e hidróxidos de aspartato (Asp) de níquel (Ni) ($[\text{Ni}_2\text{O}(\text{L}-\text{Asp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}_{2.5}(\text{OH})(\text{L}-\text{Asp})_2]_{6.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), representados en cadenas de octaedros de óxidos de níquel dispuestos en geometrías helicoidales a través de un eje. Estas redes se obtuvieron mediante síntesis hidrotermal a 150 °C durante 2 a 4 días de reacción a partir de precursores de cloruro de níquel ^(II) y L- ácido aspártico. De igual manera, se ha sintetizado este tipo de polímeros de coordinación organometálicos de níquel con aminoácidos para la inducción quiral en estructuras unidimensionales con posible aplicación en la resolución de mezclas racémicas (Anokhina, 2004; Anokhina, 2006; Cheng, 2023).

Dentro de las estrategias empleadas para inducir quiralidad, se ha utilizado moléculas de L y D-prolina para la inducción de un entorno quiral en la MOF-74, aplicada en la reacción aldólica asimétrica entre la acetona y nitrobenzaldehído. Para ello, se dejó reaccionar la solución de DMF con el catalizador durante 20 h a temperatura ambiente, obteniendo un 14 % de enantioselectividad atribuible a las malformaciones de la red al incluir la prolina en la estructura junto a la fuerte coordinación de esta misma hacia el solvente (Gheorghe, 2020).

De manera complementaria, el ácido L-glutámico ha sido empleado como agente quelante incorporado mediante modificaciones postsintéticas en MOFs tipo UiO-66, con el propósito de formar complejos con iones de mercurio (II) y utilizarlo como adsorbentes en solución. Tras la funcionalización, se evidenció una mejora significativa en la capacidad de adsorción de Hg (II), la cual pasó de 10.54 mg·g⁻¹ en la MOF prístina a 80.6 mg·g⁻¹ en la MOF modificada, lo que corresponde a un incremento aproximado del 87 % (Rallapalli, 2023).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

De igual manera, se ha investigado la síntesis de complejos de molibdeno basados en ligandos tipo SALEN con el fin de medir la actividad en oxidación de sulfuro de metilfenilo y trans-estilbeno. En este caso, se sintetizó el ligando a partir de (*R, R*)-1,2-diamoniociclohexano mono-tartrato y 2-hidroxi 1-naftaldehído durante 2 h a 25 °C usando una agitación. En las reacciones de oxidación para ambos sustratos se obtuvo rendimientos hasta de un 96 % junto a un exceso enantioméricos de un 9.6 % en la oxidación del sulfuro de metilfenilo (Haghdoust, 2018).

Se ha estudiado la capacidad de los complejos cis-dioxomolibdeno(VI) para actuar como catalizadores en procesos de epoxidación de olefinas. Se evaluaron diferentes especies que incorporan ligandos quirales, tales como oxazolina, amido-piridina y bis-oxazolina. Estos sistemas catalíticos fueron empleados en la oxidación de cicloocteno, (*R*)-limoneno y trans- β -metilestireno, utilizando hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante y triclorometano como solvente, a una temperatura de 55 °C. En particular, para la epoxidación del (*R*)-limoneno, se reportaron conversiones del orden del 94–99 % en tiempos de reacción de hasta 1 h, dependiendo del complejo considerado, lo que pone de manifiesto la actividad catalítica de los centros Mo (VI). Sin embargo, pese al carácter quiral de los ligandos empleados, no se observó una inducción enantioselectiva significativa, obteniéndose mezclas prácticamente racémicas de los epóxidos formados (Brito, 2012).

Con el fin de mejorar la recuperación y estabilidad de estos sistemas catalítico, se ha propuesto el uso de la red NU-1000 funcionalizada con complejos de dioxomolibdeno (VI) coordinados a ligandos tipo acetilacetato, los cuales fueron posteriormente modificados mediante la incorporación del inductor quiral de ácido L-tartárico, tras un tratamiento térmico de 15 h a 80 °C. Estos materiales catalíticos fueron evaluados en la epoxidación asimétrica de diversas olefinas, incluyendo trans-estilbeno, estireno, α -metilestireno, trans- β -metilestireno, 4-

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

cloroestireno, 4-metilestireno, 1-fenil-1-ciclohexeno, 1-octeno y 1-deceno, empleando hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) como agente oxidante. Se alcanzaron conversiones de hasta el 100 %, con tiempos de reacción que variaron entre 10 min y 8 h, dependiendo del sustrato. Adicionalmente, se obtuvieron enantioselectividades elevadas, con excesos enantioméricos (ee) de hasta 100 % (Berijani, 2019).

En esta misma línea, el grupo de investigación CICAT ha estudiado el anclaje del complejo de dioxo-Mo, usando como ligando una base de Schiff quirral como la (S)-2-[(2-oxidopropil)iminometil]-4-(((trimetilsilil)oxi)carbonil)fenolato. La actividad observada del complejo quirral anclado al TiO₂ durante la irradiación de una solución de (R) y (S)-limoneno favorece la obtención de exceso enantiomérico (ee) pasando del 34- 36 % con ligandos no quirales, al 52 % la epoxidación del (R) y (S)-limoneno con el ligando quirral (Martínez, 2021).

Asimismo, se ha logrado evidenciar la reacción TAO fotoinducida en la oxidación selectiva del α -pineno, con conversiones superiores al 95 % en 8 h a 19 °C a su respectivo epóxido, al incorporar el complejo de oxo diperoxo de Mo (MoO₂) en la MIL-125(Ti) -NH₂. Para preparar la MIL-125 se usó el ligando ácido 2-aminotereftálico y el butóxido de titanio, al modificar la estructura de la MOF los grupos aminos del ligando, reaccionan con dos aldehídos (salicilaldehído y piridinaldehído) para formar el complejo de Mo mediante una dispersión con ultrasonido en triclorometano y un calentamiento a 40 °C durante tres días (Bravo, 2023).

Con base en los antecedentes descritos, se propone preparar una modificación de la MOF MIL-125(Ti) que mediante una modificación postsintética, basada en una esterificación de Fischer y usando el ácido L-glutámico como inductor quirral sobre los nodos de titanio (Hendon, 2013). Este enfoque difiere de trabajos previos que recurren a ligandos no quirales o a estrategias de funcionalización presintéticas, ya que permite introducir quiralidad directamente en los nodos

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

metálicos de la red. Como resultado, se obtiene una CMOF con potencial enantioselectivo para su aplicación en reacciones de oxidación por transferencia de oxígeno (TAO) fotoinducida.

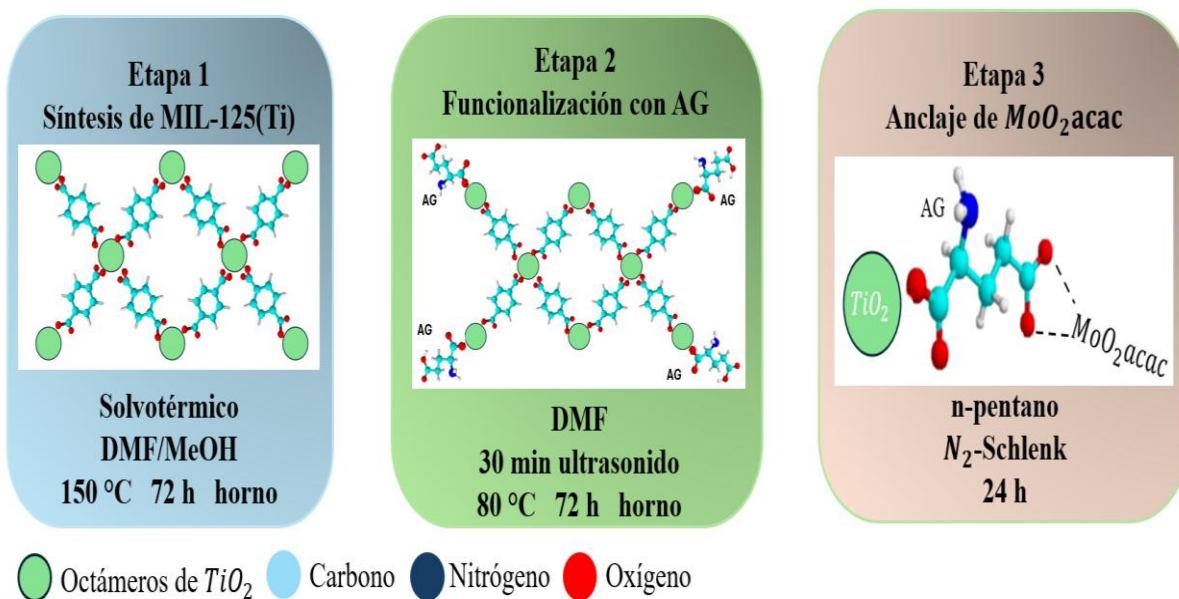
4. Metodología

La metodología del trabajo se dividió en tres etapas (ver Figura 9):

- 1- Preparación de la MOF tipo MIL-125(Ti) mediante un procedimiento solvotérmico (etapa 1).
- 2- Incorporación del ácido glutámico como agente quiral a los nodos metálicos de la red, dando lugar al material denominado MIL-125-AG(10/9) (etapa 2).
- 3- Anclaje del complejo de acetilacetonato de dioxomolibdeno (VI) al grupo carboxilo libre del AG, obteniéndose el material final denominado MIL-125-Mo (etapa 3).

Figura 9.

Etapas de síntesis del material MIL-125-AG-Mo



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

4.1 Reactivos

Los reactivos y solventes empleados en la preparación de los diferentes materiales fueron de tipo analítico para síntesis de las marcas Merck y Sigma Aldrich y consignados en la **Tabla 1**.

Tabla 1.

Reactivos usados en las síntesis de los materiales

Reactivo	Marca y Pureza
Dimetilformamida	PanReac ApphChem/ 99.8%
Metanol	Merck/ 96%
Isopropóxido de titanio	Sigma Aldrich/ 97%
Ácido tereftálico	Merck/ 99%
Ácido L-glutámico	Merck/99%
n-pentano	Merck/99%
bis-acetilacetonato de dioxomolibdeno	Merck/96 %
N ₂	MESSER/99,99%
Ácido fluorhídrico	Merck/ 65%
Ácido nítrico	Merck/ 40%

4.2 Síntesis de los Materiales**4.2.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de la MOF tipo MIL-125(Ti)**

El proceso de síntesis de la MOF tipo MIL-125(Ti) fue basado en el protocolo reportado por Mounfield P. y colaboradores (Mounfield, 2016), con algunas modificaciones.

Se inicia pulverizando 0.747 g de ácido tereftálico (bpd) en un mortero; posteriormente se depositan en un autoclave de 30 mL, luego se agregó 13.5 mL de N,N-dimetilformamida (DMF)

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

y 1.5 mL de metanol seco (MeOH). El autoclave se coloca sobre una placa de agitación y se adicionó 0.747 g del ligando bdc (4.5 mmol) agitando magnéticamente a 500 rpm durante 5 min. Luego, se añadió lentamente 0.333 mL de isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) (1.13 mmol), manteniendo la agitación magnética Finalmente se selló el reactor y se calentó hasta 150 °C en un horno de convección durante 76 h. Al finalizar este tiempo, se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente y, posteriormente, el sólido obtenido se lavó cuatro veces con DMF (cuatro alícuotas de 10 mL cada una) y una vez con MeOH (una alícuota de 10 mL), realizando en cada lavado una centrifugación de 10 min.; luego se separa el sólido y se secó a 110 °C en una estufa de aire caliente y se almacenó en un desecador. En la **Figura 10** se esquematiza el proceso de síntesis.

Figura 10.

Protocolo de síntesis de la MOF tipo MIL-125(Ti).



4.2.2 Etapa 2. Incorporación del ácido L-glutámico a la MOF tipo MIL-125(Ti)

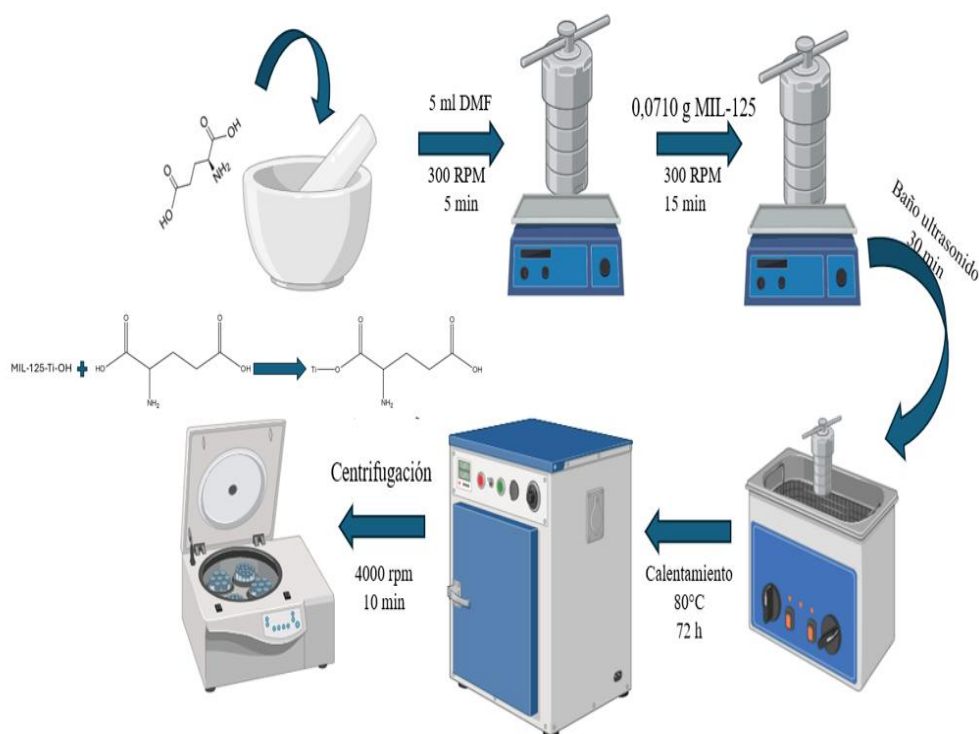
Para realizar el proceso de incorporación del ácido L-glutámico a la MIL-125(Ti), se utilizó un protocolo modificado por Berijani (2019), en la **Figura 11** se indica el procedimiento. Se mezclan

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

en un autoclave de 30 mL 5 mL de DMF y 0.0639 g de ácido L-glutámico ($4.34 \times 10^{-1} \text{ mmol}$) agitando magnéticamente la mezcla durante 10 min. Luego, se agregaron $4.54 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ (0.0710 g) de MIL-125(Ti) y se agitó nuevamente durante 5 min. A continuación, el recipiente se llevó a un baño de ultrasonido durante 30 min y después se calentó durante 72 h a 80 °C en un horno de convección. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente y se separó el sólido por centrifugación realizándose tres lavados con 10 mL de DMF y uno con 10 mL de metanol. Finalmente, el material resultante se secó a 110°C y se almacenó en el desecador.

Figura 11.

Protocolo de incorporación del ácido L-glutámico a la MOF tipo MIL-125(Ti).



4.2.3 Etapa 3. Anclaje del complejo de molibdeno (VI) al ligando de ácido L-glutámico

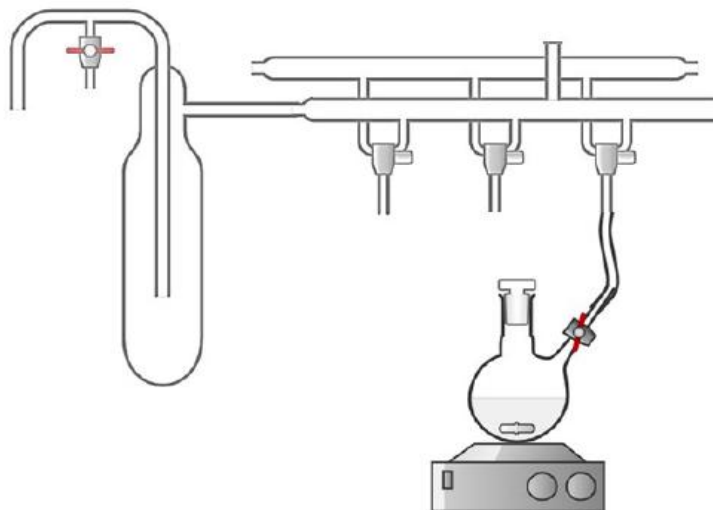
Para el anclaje del complejo se siguió el protocolo reportado por Berijani, K (ver **Figura 12 y 13**). Inicialmente, se adicionó a un matraz Schlenk 20 mL de n-pentano (0.17 mol) junto a 80 mg de la MIL-125(Ti) con presencia de ácido glutámico y 0.435 g de bis-acetilacetato de dioxomolibdeno

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

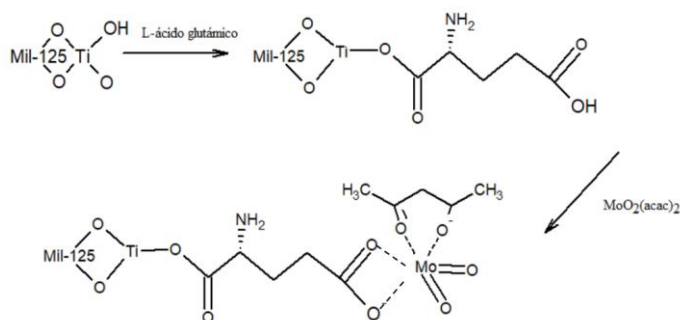
(VI) ($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) ($1.32 \times 10^{-1} \text{ mmol}$). La solución se agitó (200 rpm) a temperatura ambiente durante 24 h en atmósfera de nitrógeno. Terminado este tiempo, el sólido resultante se lavó con 10 mL de n-pentano mediante filtración al vacío. Por último, la MOF se secó a 40°C en un horno de aire y se almacenó en un desecador (Berijani, 2019)-

Figura 12.

Sistema de anclaje del complejo acetilacetionato de dioxomolibdeno a MIL-125(Ti). Tomado de (Valdivieso, 2020)

**Figura 13.**

Esquema de la formación del complejo de molibdeno al ligando de ácido L-glutámico (Berijani, 2019).



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

4.3 Caracterización Espectroscópica**4.3.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)**

Se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet Is50 FT-IR con transformada de Fourier, perteneciente al centro de investigación en catálisis (CICAT-UIS), con módulo de reflectancia total atenuada (ATR), rango de medida: 4000–500 cm⁻¹ (64 *scans*, resolución de 2 cm⁻¹) para el análisis de grupos funcionales de los materiales sintetizados.

4.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Se midió la difracción de rayos x de la muestra policristalina en difractómetro de rayos X Bruker, modelo D8 Advance, equipado con geometría DaVinci, radiación Cu-K α ($\lambda = 0.15406$ nm), un detector lineal y una rendija de divergencia de 0.6 mm. El análisis se llevó a cabo en el rango de 5 a 90°, utilizando un incremento angular de 0.01526°, con un paso de escaneo de 0.4 s, usando un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA). Las muestras se mezclaron previamente con etanol para optimizar la medición drx.

Para realizar el indizado de Miller, se partió de la ley de Bragg (**Ecuación 1**), y se procedió a calcular experimentalmente mediante el software PreDICT los valores de las distancias entre planos. Teniendo como base una celda tetragonal.

A modo de ejemplo, se muestra el cálculo de la distancia interplanar correspondiente a una reflexión ubicada en $2\theta = 6.79^\circ$, empleando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ Å)

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

d : Distancia entre planos cristalinos

λ : Longitud de onda de la radiación utilizada

θ : Ángulo de la reflexión

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Sustituyendo los valores experimentales:

$$d = \frac{1.54056 \text{ \AA}}{2\sin(3.39)} = 12.99 \text{ \AA}$$

Posteriormente, se obtuvieron las posibles combinaciones de índices de Miller que cumplieran con los respectivos valores de las distancias interplanares halladas experimentalmente, usando la **Ecuación 2** para redes cristalinas de celdas tetragonales. Es de importancia recordar que MIL-125(Ti) presenta un grupo de simetría I_4/mmm , lo que condiciona a los índices de Miller a que la suma de estos mismos da como resultado un número par, de acuerdo con la **Ecuación 3**.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

h, k, l: Índices de Miller

d: Distancia entre planos cristalinos

a: Longitud del eje a cristalográfico

c: Longitud del eje c cristalográfico

$$h + k + l = 2n \quad (\text{Ec.3})$$

A modo de ejemplo, se presenta la verificación de una posible combinación de índices de Miller que satisface el valor de distancia interplanar calculado experimentalmente de 12.99 Å.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2 + 0^2}{a^2} + \frac{1^2}{c^2} = 0.058562 \frac{1}{\text{\AA}^2} \quad d = 13.06 \text{ \AA}$$

4.3.3 El análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis TGA de los materiales sintetizados utilizando un equipo Instrument Discovery TGA, asociado al grupo de investigación en polímeros (GIP-UIS). Para el estudio, se

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

emplearon 50 mg de muestra pulverizada, sometida a un calentamiento controlado de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C, bajo un flujo constante de N₂ de 30 mL/min.

4.3.4 Absorción atómica (AA)

El contenido de Ti y Mo en los materiales sintetizados se midió por espectroscopía de absorción atómica, utilizando un equipo Agilent SPECTRA 240 S operado en modo llama (aire-acetileno-óxido nítrico) perteneciente al grupo de investigaciones en minerales, biohidrometalurgia y ambiente (GIMBA-UIS). Previo al análisis, las muestras se sometieron a un proceso de digestión ácida donde se disolvió 0.1000 g aproximadamente de las MOFs obtenidas en 5 mL de agua tipo I, calentando hasta 60 °C. Luego, se agregaron 15 mL de ácido nítrico al 96 % de concentración y se dejó reposar por 30 min. Posteriormente, se adicionaron 10 mL de ácido fluorhídrico al 34 % hasta la completa disolución del material, aforando la disolución a 35 mL con agua tipo I.

Para determinar el porcentaje de titanio y molibdeno en las muestras, se utilizó la **Ecuación 4**, donde se relaciona la masa total de la muestra con el contenido metálico de estas mismas. A su vez, para determinar el porcentaje de incorporación a la red de dichos metales se correlacionó el contenido experimental con el contenido teórico de Ti y Mo que debería contener la MOF.

$$\% \text{ Metal} = \frac{\text{masa de metal}}{\text{masa de la muestra}} * 100 \quad (\text{Ec.4})$$

$$\% \text{ Incorporación de metal a la red} = \frac{\text{Contenido experimental de metal}}{\text{Contenido teórico de metal}} * 100 \quad (\text{Ec.5})$$

4.3.5 Espectroscopía UV-Vis (UV-Vis)

Se midieron los espectros de reflectancia difusa de ultravioleta-visible (UV-Vis-RD) empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC configurado en modo reflectancia, abarcando longitudes de onda de 200 a 900 nm, perteneciente al laboratorio de química analítica de la Escuela de Química UIS. Para el análisis, se llenó el portamuestras de acero inoxidable con sulfato de bario (BaSO₄), el cual se empleó como material de referencia y material de relleno, permitiendo reducir

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

la cantidad de muestra requerida para análisis y asegurar una superficie uniforme para la medición. Posteriormente, el BaSO₄ se compactó cuidadosamente con un utensilio tubular de vidrio y se depositó la muestra, presionándola sin mezclar ambos materiales

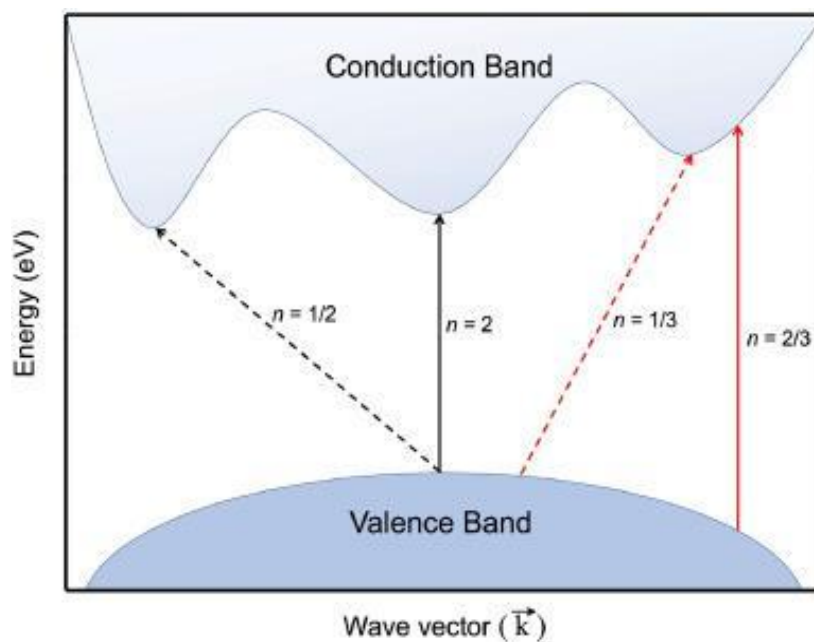
Para realizar el cálculo de la banda prohibida óptica E_g , que corresponde a la mínima energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia realice una transición electrónica hacia la banda de conducción en semiconductores, de la MOF MIL-125(Ti), se debe hacer uso del método TAUC. Este método consiste en hacer uso de la **Ecuación 6**, donde se relacionan variables como el coeficiente de absorción, frecuencia de la radiación y tipo de transición electrónica. Para el material MIL-125(Ti), se tiene establecido que presentan transiciones electrónicas directas permitidas, lo que da como resultado el valor de $n=2$, de acuerdo con la **Figura 14** (Andrade, P. 2024; Makula, P. 2018).

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Ec.6})$$

Donde α es el coeficiente de absorción, n el tipo de transición electrónica, h : Constante de Planck, ν : Frecuencia de la radiación y A : Constante del material

Figura 14.

Esquema con los diferentes tipos de transiciones ópticas directas, indirectas, permitidas y no permitidas entre la banda de valencia y la banda de conducción en un semiconductor. Tomado de (Andrade, P. 2024)



4.3.6 Isoterma de Adsorción y desorción de N_2 a 77 K

Inicialmente, la muestra se desgasifica en un dispositivo Vac Prep 061 (Micromeritics), usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura de 110 °C durante 12 h y alcanzar 5 Pa de presión. Posteriormente, se mide la isoterma de adsorción y desorción de N_2 a 77 K en el equipo 3FLEXTM de Micromeritics perteneciente al centro de investigación en catálisis (CICAT-UIS). Se pesó aproximadamente cantidades entre 0.090 g y 0.110 g de las diferentes muestras y se depositó el material en las celdas de borosilicato del equipo y las isotermas se realizaron con presiones relativas entre 0.0026 y ~0.9900, con un tiempo de equilibrio de 10 s.

Se usó el método BET para el cálculo del área superficial, y el método BJH (mesoporos) y DFT (microporos) para estimar la distribución del tamaño de poro volumen y volumen de poro de

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

la MOF tipo MIL-125(Ti) junto a las variaciones de la MOF con la inclusión del ligando de ácido glutámico y el complejo de dioxomolibdeno.

4.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el objetivo de corroborar el anclaje del ácido L-glutámico a MIL-125(Ti) y la posterior inclusión del complejo de dioxomolibdeno, se caracterizaron las muestras por XPS para observar los diferentes ambientes químicos presentes en los diferentes elementos en la superficie que conformaban la composición de las muestras.

Las mediciones de las muestras se realizaron a partir de la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-Acenteno (SPECS), en el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab – UIS). La plataforma XPS cuenta con un analizador PHOIBOS 150 2D-DLD y una fuente de Al/Ag policromática dual de rayos X, presentando un límite de detección de $\sim 0,01$ % de concentración molar para el estudio de las diferentes muestras.

Para realizar el análisis, se depositaron en un portamuestras de acero inoxidable las muestras con ayuda de una cinta conductora adhesiva doble faz de cobre. Por otra parte, las diferentes mediciones se realizaron en la cámara de análisis a una presión de $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa utilizando una fuente no monocromada Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) operada a 12 Kv y 100 W.

Finalmente, se registraron los siguientes espectros de alta resolución: espectro general, C 1s, N 1s, O 1s, Ti 2p, Mo. Los espectros generales se registraron a una energía de paso de 100 eV, mientras que para los espectros se usó una energía de paso de 20 eV. (García, 2025).

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis de la MIL-125(Ti)

La MIL-125(Ti) preparada se caracterizó mediante diferentes técnicas para medir el espectro FT-IR (grupos funcionales), XRD (cristalinidad y tamaño de celda unidad), isoterma de adsorción -

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

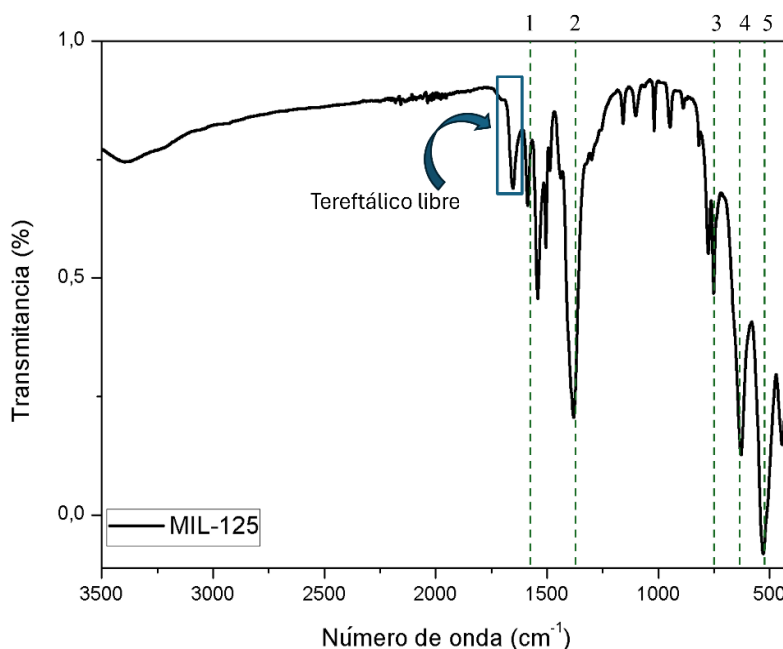
desorción de nitrógeno (área superficial, tamaño y forma de poro), AA (% metales), TGA (perfil termogravimétrico) y UV-Vis-DR (absorción de radiación UV-Vis).

5.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

La caracterización por FT-IR de la MIL-125(Ti) sintetizada (Figura 15) evidencia las vibraciones características de la estructura de la MOF. En la región de baja frecuencia se observan señales en 753, 633 y 533 cm^{-1} asociadas a las vibraciones Ti–O–Ti del clúster metálico junto a picos en 1590 y 1386 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo carboxilato ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) del ligando tereftalato, en concordancia con lo reportado por George (2017). Adicionalmente, la presencia de una banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de estiramiento O–H relacionadas con moléculas de agua, solvente residual y grupos hidroxilo de la estructura. Asimismo, en la región intermedia del espectro se distingue una señal cercana a 1250 cm^{-1} , asignada a vibraciones del enlace C=C del ligando aromático (George, 2017).

Figura 15.

Espectro FT-IR de la red MIL-125(Ti) sintetizada



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Adicionalmente, en la **Tabla 2** se resumen las principales señales características de MIL-125(Ti): las bandas enumeradas 3 a 5 corresponden al clúster metálico de la MOF (enlaces Ti–O–Ti), mientras que los picos 1 y 2 pertenecen al ácido tereftálico, asociadas a las vibraciones de los grupos carboxilos del enlazador orgánico bdc (George, 2017).

Tabla 2.

Señales observadas por FR-IR para la MIL-125(Ti). (George, 2017)

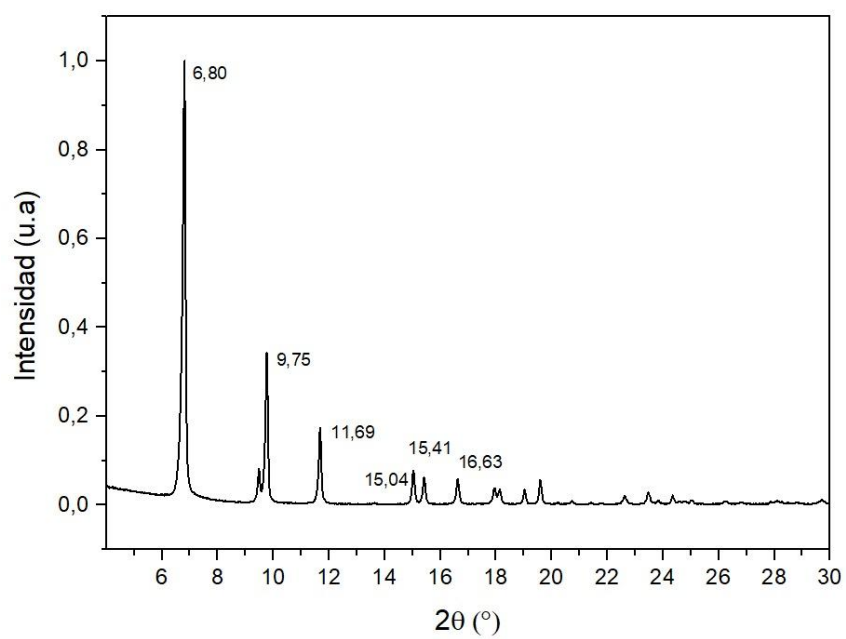
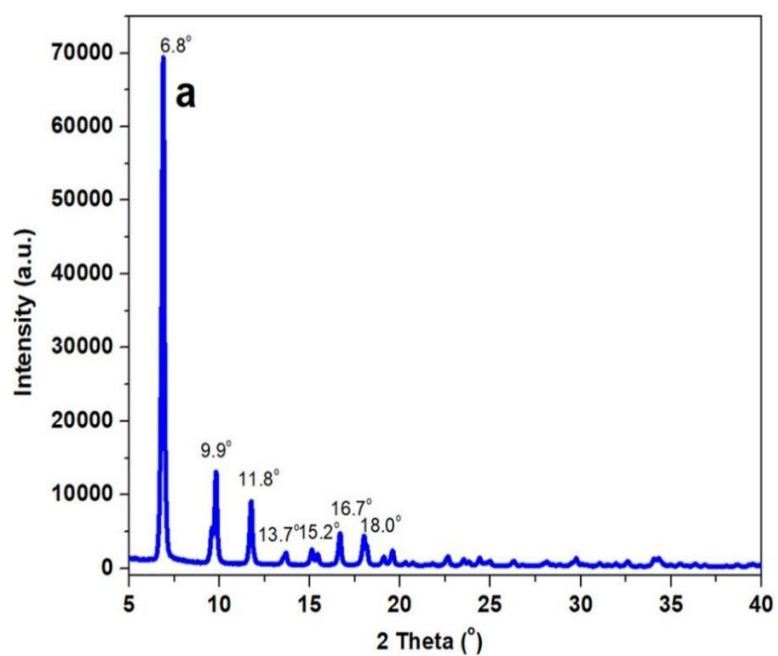
Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
1	1590	O-C-O estiramiento asimétrico
2	1386	O-C-O estiramiento simétrico
3	753	Ti-O-Ti
4	633	Ti-O-Ti
5	533	Ti-O-Ti

La presencia de las señales característica indicadas en el espectro corresponde a modos vibracionales de la MOF sintetizada y reportadas en la literatura (George, 2017). Adicionalmente, este protocolo de síntesis se repitió 5 veces, confirmando en cada caso la aparición de las bandas típicas de la MIL-125(Ti) mencionadas.

5.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

El perfil de difracción de rayos X de la muestra policristalina de la MIL-125(Ti) evidenció la cristalinidad del material sintetizado, indicado en la **Figura 16**. El difractograma presenta picos bien definidos y de alta intensidad que son similares a los observado en el perfil DRX experimental reportado para la red de titanio (Omraní, 2024; Han, 2019) ver **Figura 17**.

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 16.*Difractogramas de MIL-125(Ti) sintetizada***Figura 17.***Difractogramas de MIL-125(Ti) reportado. Tomado de (Omrani, 2024)*

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Mediante el software PreDICT se determinó la estructura cristalina de la MIL-125(Ti), obteniéndose una celda unitaria tetragonal cuyos parámetros se presentan en la Tabla 3. Adicionalmente, la estructura fue indexada en el grupo espacial $I4/mmm$, con un grupo puntual de simetría D_{4h} , en concordancia con lo reportado previamente para esta MOF. Estos resultados confirman que el material sintetizado conserva la fase cristalina característica de la red.

Tabla 3.

Parámetros cristalinos calculados y reportados para la MIL-125(Ti) (Dan-Hardy, 2009)

Parámetros Cristalinos	MIL-125(Ti) sintetizada	MIL-125(Ti) teórica
a (Å)	18,70	18,65
b (Å)	18,70	18,65
c (Å)	18,19	18,14
Grupo espacial	$I4/mmm$	$I4/mmm$
Grupo puntual	D_{4h}	D_{4h}
Volumen de celda (Å³)	6358,9	6312,90
R_{wp} (%)	6,44	10,9

Con el propósito de evaluar cuantitativamente la calidad del ajuste entre el modelo estructural propuesto y los datos experimentales, se realizó el refinamiento del patrón de difracción mediante el método de Rietveld utilizando el programa TOPAS. El refinamiento condujo a un valor de R_{wp} de 6,44%, inferior al valor máximo comúnmente aceptado para materiales cristalinos bien definidos, lo que indica una adecuada correlación entre el perfil calculado y el experimental

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

En la Tabla 4 se indica el indizado realizado del perfil DRX medido y se calcula las distancias interplanares y la asignación de los índices de Miller correspondientes (Ibrayeva, 2025; Martínez, 2017).

Tabla 4.

Cálculo de los índices de Miller de MIL-125. ((Ibrayeva, 2025; Martínez, 2017)

2 θ	d	Índices de Miller	Índices de Miller teóricos
		experimentales (h k l)	(h k l)
6,79	12,99	1 0 1	1 1 0
9,47	9,32	2 0 0	0 0 2
9,75	9,06	0 0 2	2 0 0
11,67	7,58	2 1 1	2 1 1
15,02	5,89	3 0 1	3 1 0
15,41	5,75	1 0 3	1 0 3
16,62	5,33	2 2 2	2 2 2
17,94	4,94	3 1 2	3 1 2
19,02	4,66	4 0 0	4 0 0
19,59	4,53	0 0 4	0 0 4

Las diferencias observadas en la asignación de los índices de Miller experimentales con los teóricos no implican una discrepancia estructural, sino que se atribuyen a la similitud entre los parámetros de red a y c de la MIL-125(Ti), lo cual genera valores de espaciamento interplanar muy cercanos para reflexiones distintas, como los planos (2 0 0) y (0 0 2). Esta proximidad puede dar lugar a solapamientos parciales de picos y a intercambios en la asignación experimental de los

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

índices, sin embargo, se corroboran con los obtenidos mediante el programa TOPAS en la Tabla A1. Asimismo, en el sistema tetragonal algunos planos, como (301) y (310), son equivalentes por simetría debido a la igualdad de a y b , por lo que pueden expresarse de forma indistinta sin afectar la interpretación cristalográfica (Ibrayeva, 2025; Martínez, 2017).

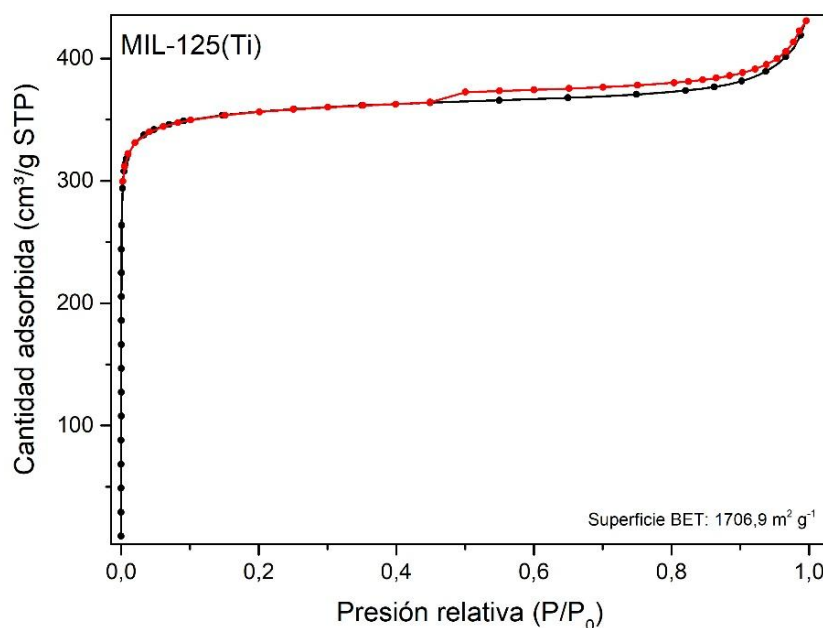
Finalmente, a partir de los resultados presentados en el espectro FT-IR junto a los datos mostrados de la fase cristalina del material, se confirma la síntesis de la MOF tipo MIL-125(Ti).

5.1.3 Isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno

En la **Figura 18** se presenta la isoterma tipo I, según la clasificación de la IUPAC, de adsorción-desorción de nitrógeno observada para la MIL-125(Ti) (Thommes, 2015). La isoterma corresponde a un material con estructura microporosa debido a la fuerte adsorción de N_2 a bajas presiones. El área superficial tipo BET permite un cálculo de $1706,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para MOF sintetizada, valor que se encuentra en el orden indicado por la literatura alrededor de $1578 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Mounfield, 2016).

Figura 18.

Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K para MIL-125



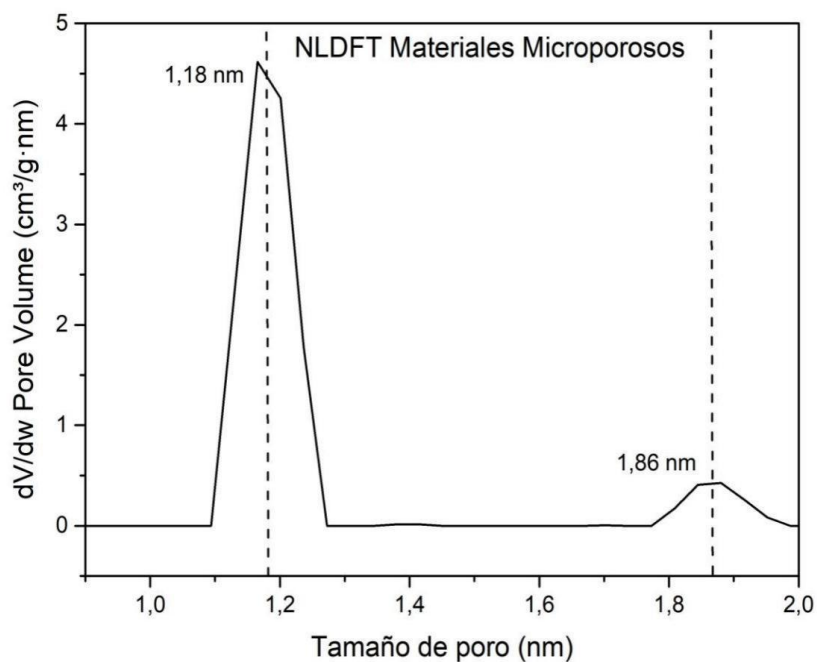
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Adicionalmente, la histéresis tipo IV se atribuye a la MOF MIL-125(Ti), ubicada en presiones relativas de 0.44 a 0.99 P/P₀, que según lo reportado por Omrani se debe a la formación de cúmulos agregados, atribuido a la formación o agrupación física de partículas de MOF o de ácido tereftálico formadas durante la síntesis. La distribución de tamaños poros es calculado por los métodos NLDFT (para materiales microporosos) y BJH (para materiales mesoporosos) (Thommes, 2015; Omrani, 2024).

En la **Figura 19** se muestra la distribución del tamaño de poro estimado mediante el modelado NLDFT, confirmando el carácter microporoso de la MOF preparada con un pico muy intenso centrado en 1,18 nm. Este valor se encuentra dentro del rango característico de 0,6 a 1,9 nm reportado para la MIL-125(Ti). Asimismo, se identifica un segundo tamaño en 1.86 nm, con menor contribución dentro de la estructura de la red (Thommes, 2015; Fabrizio, 2023; Bibi, 2017).

Figura 19.

Distribución de tamaño de Poro de MIL-125(Ti) mediante NLDFT

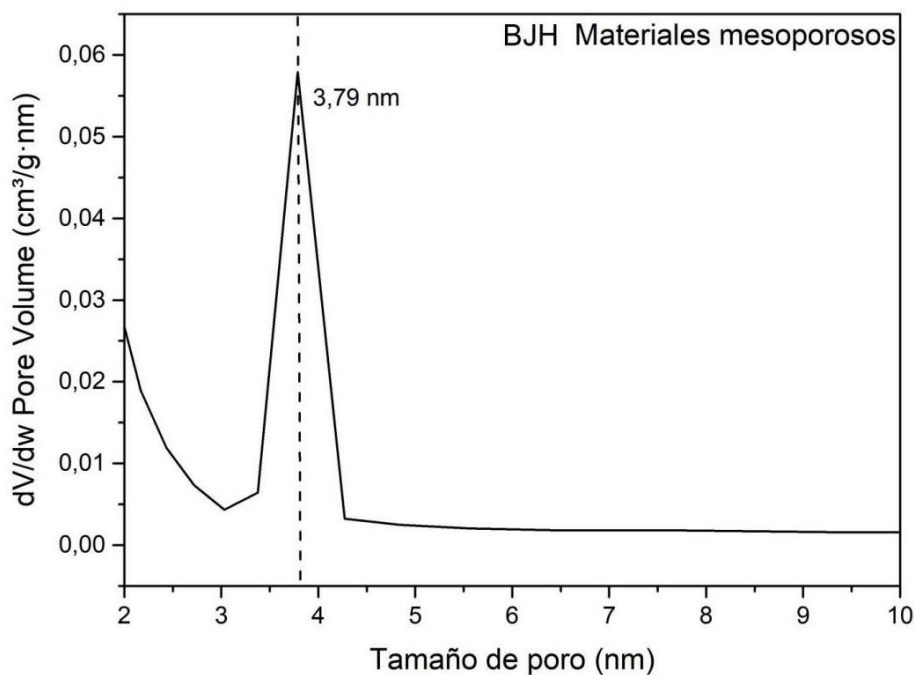


MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Por otra parte, el modelado la distribución del tamaño de poro según el método de BJH permitió evaluar de mesoporos, ver la **Figura 20**. A partir de este análisis se observa un aporte de tipo mesoporoso alrededor 3,79 nm, que otros trabajos lo han mencionado alrededor de 3.57 nm (Zhai, 2019) de, sin embargo, la MOF preparada es predominantemente microporosa.

Figura 20.

Distribución de tamaño de Poro de MIL-125(Ti) mediante BJH



5.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de la MOF de tipo MIL-125(Ti) preparada se evaluó por un análisis termogravimétrico (TGA), como se observa en la **Figura 21**. El termograma se midió desde temperatura ambiente hasta los 580 °C y presentó cuatro zonas de pérdida de masa muy significativas, las cuales se mencionan en la **Tabla 6**. Entre los 25 a 74 °C se registró una disminución de masa alrededor de un 26,9 % de la masa total de la muestra, correspondiente a la evaporación del metanol contenido en los poros de la red. Posteriormente, entre 74 a 215 °C se

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

registra una reducción del 4,8, atribuible a la evaporación de agua y principalmente el DMF remanente en los poros (Hussain, 2021; Zhai, 2019).

Figura 21.

Análisis termogravimétrico de MIL-125(Ti)

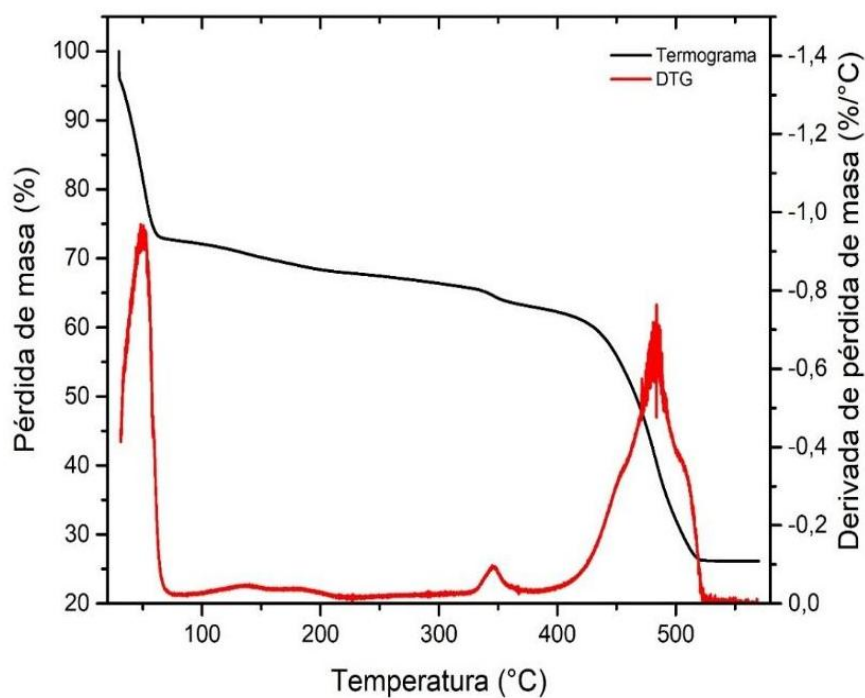


Tabla 6.

Caracterización de las pérdidas de masa de MIL-125(Ti)

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación de la pérdida de masa
25 a 77	26,9	Metanol
80 a 190	4,8	Agua y DMF
328 a 368	6,1	bdc libre
370 a 580	36,0	Descomposición de MIL-125(Ti)

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

En el rango entre 328 y 368 °C ocurre la degradación de moléculas del ligando libre bdc (6,1%). Finalmente, se presenta el colapso de la red organometálica con una pérdida final del 36,0 %. Esta reducción está asociada a la degradación del ligando de tereftalato, dejando como residuo TiO_2 y carbono amorfo, según lo mencionado por (Andrade, 2024; Hussain, 2021; Zhai, 2019).

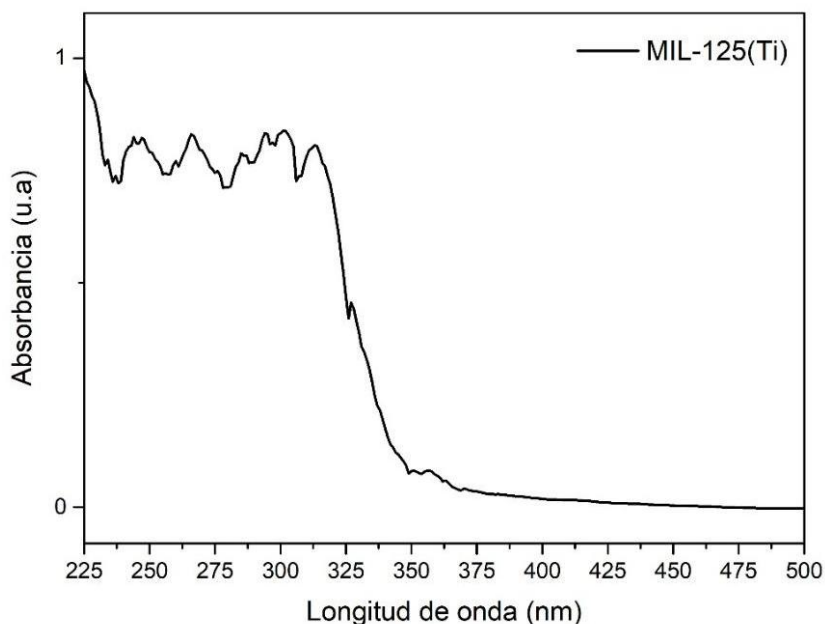
5.1.5 *Análisis por Absorción atómica*

En el análisis mediante absorción atómica de la red MIL-125(Ti), se observó un contenido de Ti del 18,26 %, inferior al valor estequiométrico teórico del 24,44 %. Esta diferencia puede atribuirse a la presencia de especies orgánicas residuales y/o defectos estructurales generados durante la síntesis, los cuales modifican la composición elemental del material (Dissegna, 2018). Esta interpretación es consistente con el espectro FTIR, en el que se identificaron bandas características del ligando tereftalato libre (1647 cm^{-1}), de acuerdo con lo reportado por Kim et al. (2013).

5.1.6 *Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis-RD)*

Para medir la absorbancia UV-Vis de MIL-125(Ti), se usó la técnica UV-Vis-RD, cuya absorción espectral se indica en la **Figura 22**. La absorción entre 190 y 350 nm corresponde a las transiciones electrónicas de $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático del ácido tereftálico junto a transferencias de carga Ligando-Metal o LMCT debe (Castellanos, 2019). Además, esta absorción está asociada al carácter semiconductor de la red reportado por (Triana, 2015).

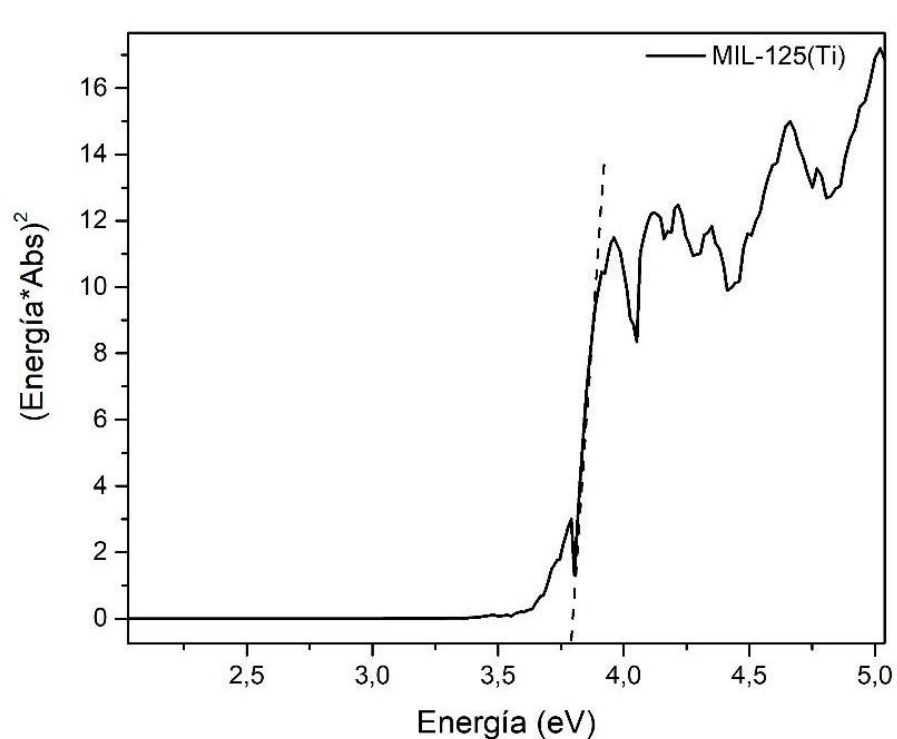
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 22.*Espectro de UV-VIS-RD de la MOF MIL-125(Ti)*

Para estimar la energía de banda prohibida óptica (E_g) se realizó la gráfica del método Tauc como se indica en la Figura 23. Este valor calculado para la MIL-125(Ti) sintetizada fue de 3,79 eV, dato diferente al reportado por Hendon et al. de 3,60 eV. Sin embargo, estos valores de E_g confirma el carácter semiconductor de MIL-125(Ti), por lo cual se usa esta MOF como fotocatalizador y en dispositivos ópticos UV (Hendon, 2015; Rassu, 2024; Triana, 2015). El valor de E_g es un indicativo de la diferencia entre la banda de valencia de la red, conformada por los orbitales C 2p de los carbonos pertenecientes al ácido tereftálico, y la banda de conducción constituida por orbitales O 2p y Ti 3d.

Figura 23.

Gráfico de Tauc para la determinación del E_g de la MIL-125(Ti)



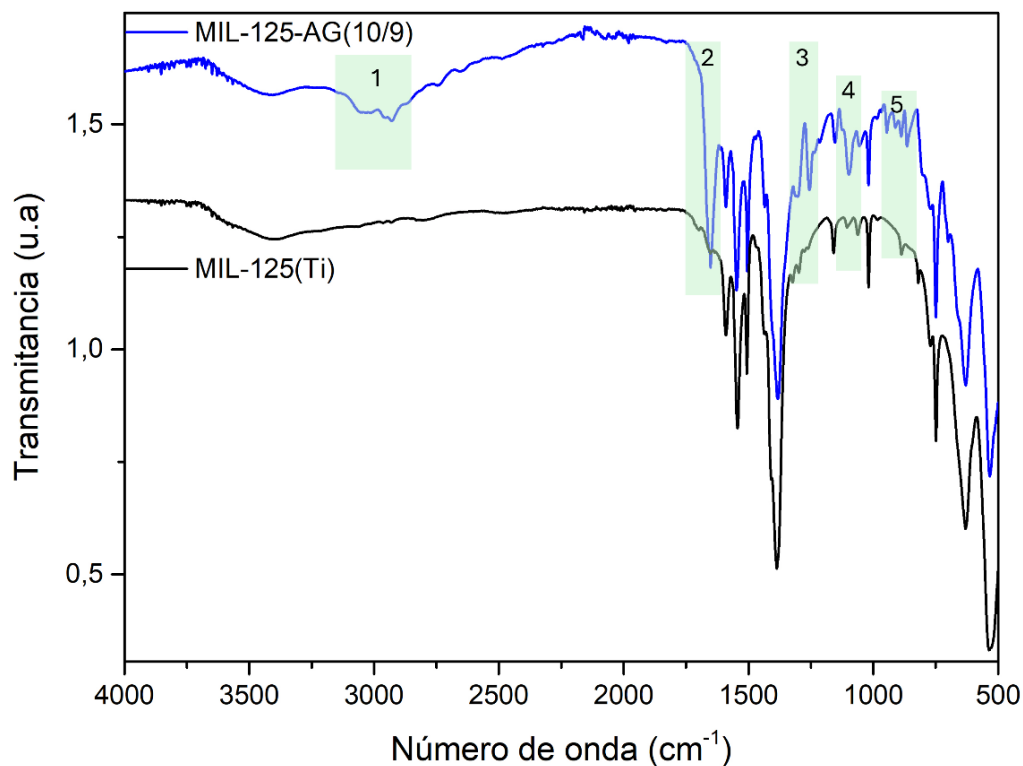
5.2 Parte 2. Anclaje del ácido L-glutámico a MIL-125(Ti)

El anclaje del ácido L-glutámico en la MOF de tipo MIL-125(Ti) se verificó mediante los siguientes análisis: FT-IR, XRD, isoterma de adsorción-desorción de N_2 , TGA, XPS y reflectancia difusa UV-Vis. La muestra se denominó MIL-125-AG(10/9).

5.2.1 Espectroscopia FT-IR

En la **Figura 24**, se indica el espectro FT-IR-ATR de la MIL-125-AG(10/9). En el espectro se observan las bandas características de las vibraciones moleculares típicas de la MIL-125(Ti), asociadas a estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos carboxilo junto a las vibraciones Ti-O del clúster metálico. Esto sugiere que la estructura de la MIL-125(Ti) se mantiene tras la inclusión del AG (George, 2017).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 24.*Espectro IR de MIL-125 con anclaje de ácido L-glutámico*

La incorporación del ácido L-glutámico (AG) se asocia a las vibraciones del ácido en concordancia con lo reportado por Navarrete (1994). En la **Tabla 8** se organizó el espectro en cinco regiones: (1) entre 3000 a 2860 cm^{-1} se distinguen señales correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos CH_2 y CH de la cadena alifática del AG. (2) la banda centrada en 1652 cm^{-1} asociada a la vibración del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). (3) En el intervalo de 1213 a 1253 cm^{-1} se observan los modos vibracionales de los enlaces $\text{C}-\text{O}$ y a deformaciones de grupos CH_2 y $\text{O}-\text{H}$. (5) aparecen bandas en 863, 910 y 945 cm^{-1} , asignadas a vibraciones de flexión del carboxilato, estiramientos $\text{C}-\text{C}$ y deformaciones fuera del plano del grupo $\text{O}-\text{H}$, respectivamente (Navarrete, 1994). Estas bandas evidencian la presencia del ácido glutámico.

Tabla 8.*Caracterización de señales asociadas al ácido L-glutámico*

Región	Números de onda (cm ⁻¹)	Vibración
1	2960	$\nu_a(\text{CH}_2)$
	2927	$\nu(\text{CH})$
	2866	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2	1652	$\nu \text{ C=O}$
3	1253	$\omega(\text{CH}_2)$
	1229	$\nu \text{ CO} + \delta \text{ O-H}$
	1213	$\tau(\text{CH}_2)$
4	1097	$\nu \text{ C-O éster}$
5	863	$\delta(\text{CO}_2^-)$
	910	$\nu(\text{C-C})$
	945	$\gamma(\text{O-H})$

Por otra parte, en la **Figura 25** se observa detalladamente una nueva señal presente en 1097 cm⁻¹, ausente en el espectro IR del ácido glutámico (ver anexo A2) y de MIL-125(Ti), siendo coherente con la presencia de un nuevo enlace C-O. A su vez, este modo vibracional es compatible con la formación de un nuevo entorno químico en el material a consecuencia de la interacción entre el aminoácido y la red cristalina (Navarrete, 1994; Smith, 2018). Con base en lo anterior, la aparición de la banda en 1097 cm⁻¹ es consistente con la formación de un enlace C-O asociado al anclaje del ácido L-glutámico a los grupos hidroxilo de la MOF MIL-125, siendo compatible con

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

un mecanismo de esterificación de Fischer, propuesto esquemáticamente en la **Figura 26**, en concordancia con lo reportado en la literatura (Navarrete, 1994; Smith, 2018).

Figura 25.

Espectro IR de MIL-125-AG(10/9). Rango 500 a 1750 cm^{-1} .

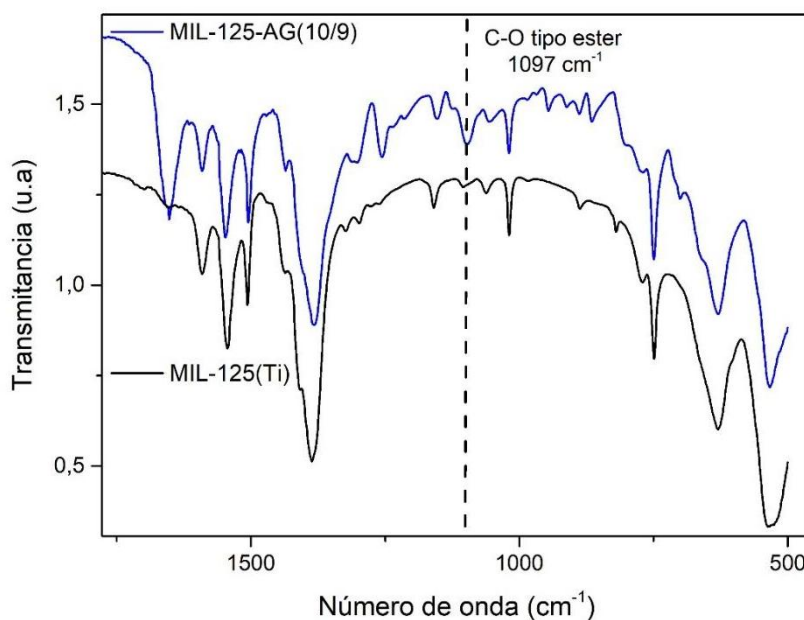
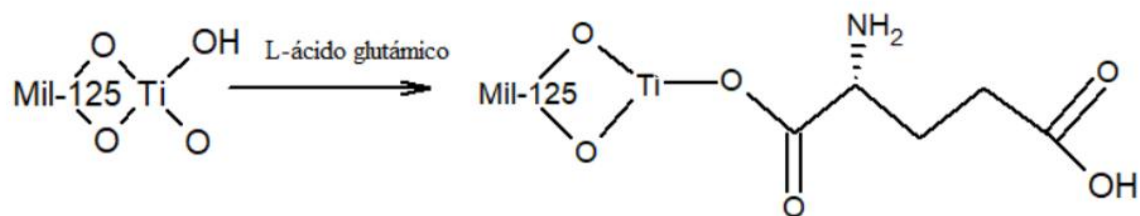


Figura 26.

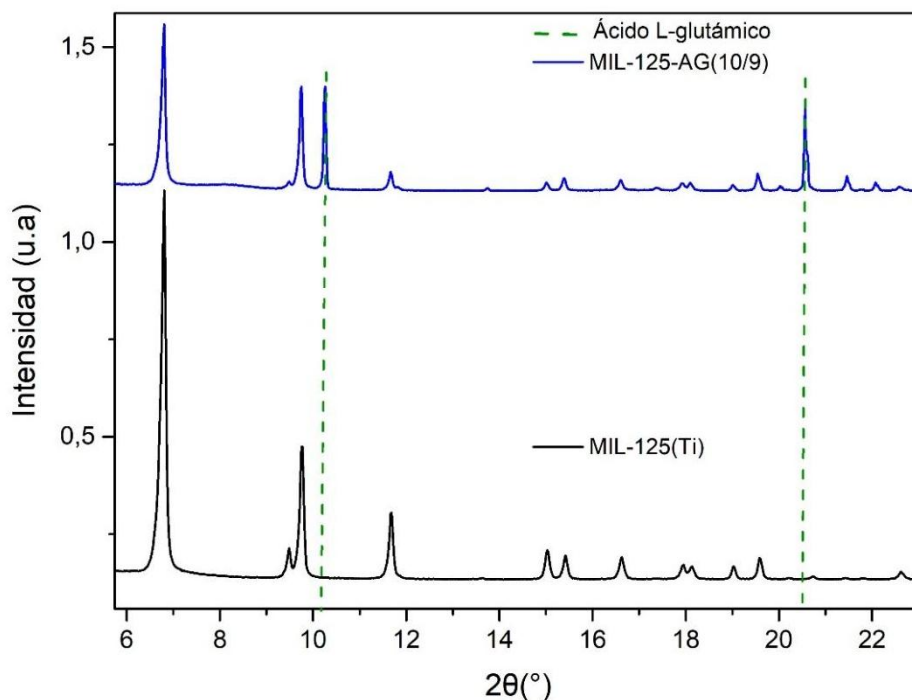
Esquema de anclaje de ácido L-glutámico a MIL-125 mediante una esterificación de Fischer



5.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

El difractograma de la muestra policristalina MIL-125-AG(10/9) se presenta en la **Figura 27**.

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

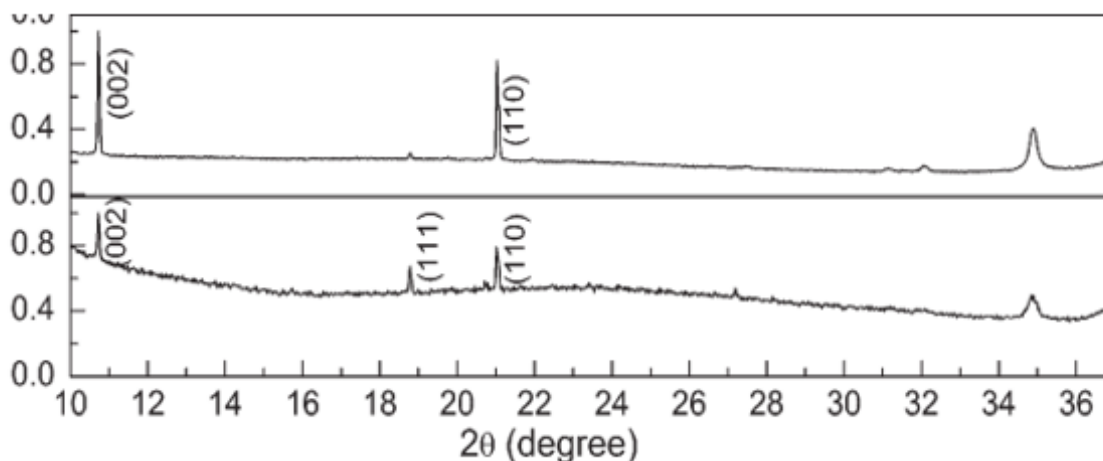
Figura 27.*Difractograma de MIL-125-AG(10/9)*

En el difractograma de la MIL-125-AG(10/9) se indica que la estructura cristalina de la MIL-125(Ti) se conserva en el material funcionalizado con el ácido L-glutámico en concordancia con lo reportado por (Berijani, 2019). No obstante, se observan variaciones en la intensidad relativa de algunas reflexiones respecto a la MOF sin modificar y la aparición de dos picos intensos (señalados en color verde) señalado por Berijani (2019).

Las señales adicionales de la MIL-125-AG(10/9) que aparecen en los ángulos 2θ de 10.26° y 20.56° , según lo reportado por Moshe (2013) se atribuyen al ácido L-glutámico en fase cristalina, sugiriendo que una fracción del ácido glutámico cristalino permanece como fase independiente de la MOF, posiblemente adsorbida en la superficie o retenida dentro de los poros del material. La **Figura 28** muestra el difractograma del ácido L-glutámico que respalda la asignación de dichas señales.

Figura 28.

Difractograma del ácido L-glutámico: (d) sobre una superficie hidrofóbica terminada en grupos metilo ($-CH_3$) y (e) sobre una superficie polar terminada en grupos carboxilo ($COOH$).

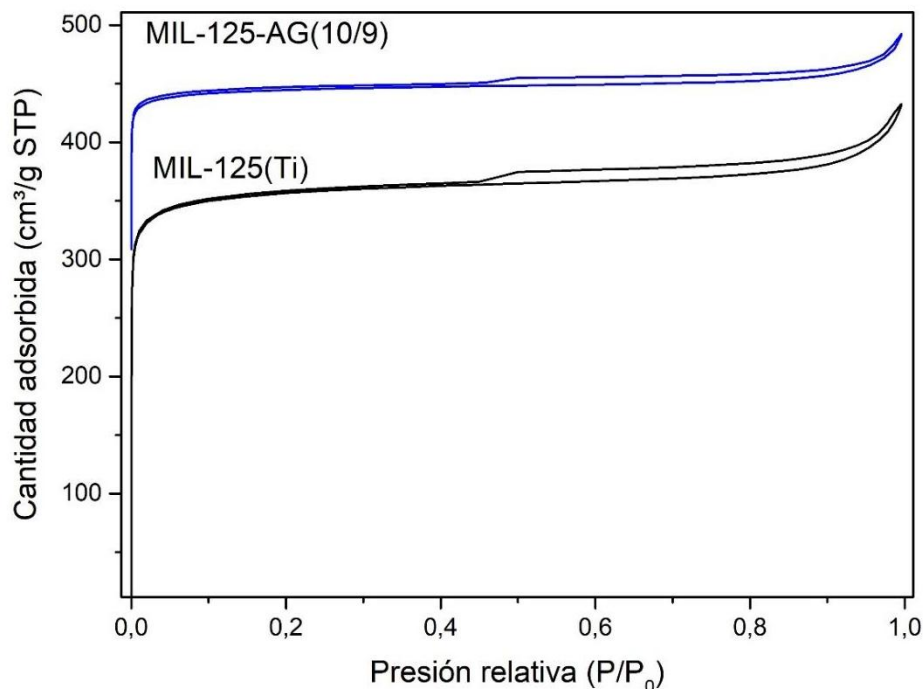


5.2.3 Isoterma de adsorción-desorción de N_2

La **Figura 29** muestra la isoterma tipo I (según la IUPAC) de adsorción-desorción de N_2 observada para la MIL-125-AG(10/9). La isoterma indica que se conservó la microporosidad característica de la MIL-125 (Thommes, 2015). Sin embargo, a presiones relativas inferiores a 0,1 (P/P_0) el volumen adsorbido disminuye considerablemente respecto a la MIL-125(Ti) original, pasando de 325 a 140 cm^3/g , lo que evidencia una reducción significativa del área superficial accesible. En consecuencia, el área específica BET del material funcionalizado desciende hasta 705,6 m^2/g , esta disminución se asocia a la presencia del ácido L-glutámico incorporado a la red o al ácido depositado en los poros de la MOF según lo observado por XRD y en concordancia con lo indicado por Berijani (2019).

Figura 29.

Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de MIL-125(Ti) y MIL-125-AG(10/9)



Adicionalmente, la MIL-125-AG(10/9) presenta una histéresis de IV, con un bucle de histéresis entre 0,45 y 0,99 P/P_0 , relacionada a materiales de estructura microporosa con aportaciones de mesoporos, según lo indicado por las curvas de distribución de tamaño de poro. (Thommes, 2015). De igual forma, el bucle se mantiene en una posición similar a la observada para MIL-125, lo que indica que la morfología y la forma general de los poros se conservan tras el proceso de inclusión del AG (Thommes, 2015).

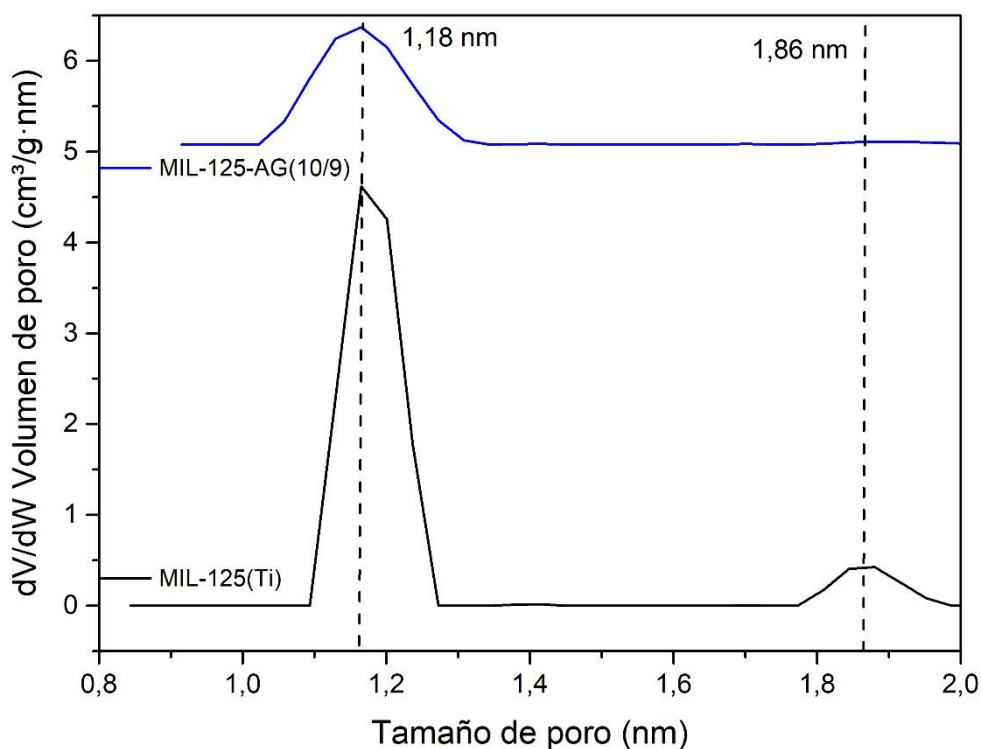
El análisis de las curvas de distribución de tamaño de poro (ver **Figura 30**), obtenidas mediante el modelado basado en la teoría funcional de densidad no local (NLDFIT) para materiales microporosos, muestra que el pico característico en 1,18 nm de la MIL-125(Ti) se conserva tras la funcionalización con ácido L-glutámico, aunque con una disminución de intensidad de hasta tres veces. Este comportamiento sugiere una reducción en el volumen accesible de los microporos,

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

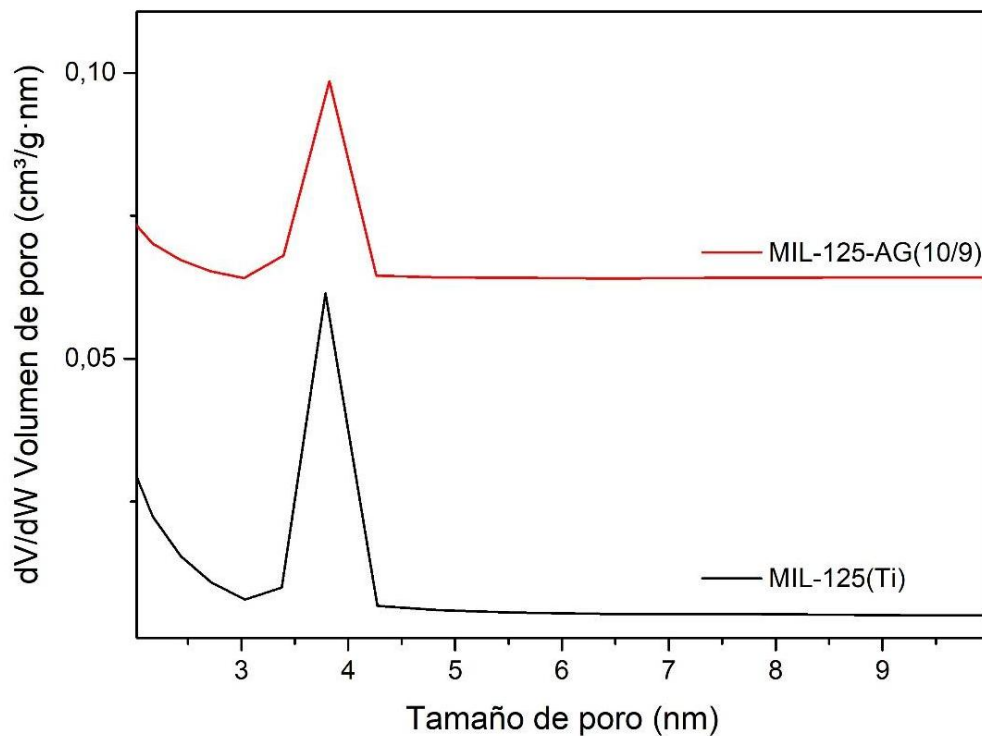
atribuida a la ocupación parcial del espacio interno por el ácido glutámico. Adicionalmente, los poros con un tamaño cercano a 1,86 nm dejan de observarse después de la incorporación del aminoácido, lo que indica una obstrucción más significativa del sistema poroso (Thommes, 2015)

Figura 30.

Distribución de tamaño de poro por el método NLDFT



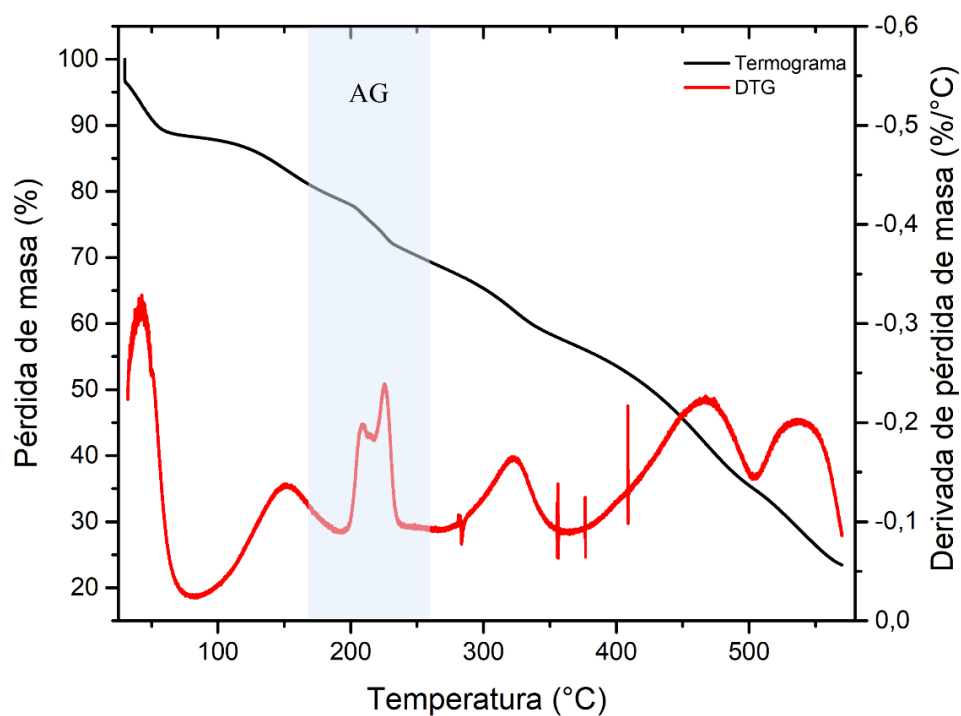
Por otra parte, se realizó el modelado de tamaño de poro según el método BJH indicado en la **Figura 31**, para la distribución de tamaño de los mesoporos en la estructura de MIL-125-AG(10/9). A partir del BJH y contrastando con el método NLDFT, se concluye que el material sigue siendo principalmente microporoso con presenta aportaciones menores de mesoporos de 3.79 nm en su estructura, que permanecen tras el anclaje del ácido L-glutámico acorde con las histéresis observadas en las isothermas.

Figura 31.*Distribución de tamaño de poro por BJH*

5.2.4 Análisis termogravimétrico

Para analizar la estabilidad térmica de la MIL-125-AG(10/9), se realizó un TGA el cual se indica en la **Figura 32**. El termograma muestra una pérdida gradual de la masa, se resalta que las pérdidas observadas en el glutámico son equivalentes a la presentada por la MIL-125-AG(10/9), condensadas en la **Tabla 9**. Se destacan las pérdidas de masa asociadas inicialmente a la evaporación de metanol a temperaturas inferiores a 77 °C; luego, la eliminación del agua y DMF por debajo de los 190 °C. Posteriormente, se da la descomposición del enlazador orgánico de la MOF mediante descarboxilación, descarboxilación por encima de 280 °C, según lo indicado por (Hussain, 2021).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 32.*Análisis termogravimétrico de MIL-125-AG(10/9)***Tabla 9.***Pérdidas de masa observadas por TGA de MIL-125-AG(10/9)*

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación de la pérdida de masa
25 a 77	11,7	Metanol
80 a 190	9.1	Agua y DMF
190 a 217	4,2	AG atrapado en los poros
217 a 236	3,3	AG anclado covalentemente a la estructura
286 a 580	44,5	Descomposición de MIL-125

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

En la **Figura 32** se presenta la curva DTG, la cual describe la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura. A partir del análisis conjunto de ambas curvas se identifican dos etapas de pérdida de masa en el intervalo comprendido entre 190 y 240 °C. La primera, ubicada entre 190 y 217 °C, se atribuye a la descomposición del ácido L-glutámico libre presente en el material, en concordancia con la fase cristalina previamente evidenciada por XRD. La segunda pérdida de masa, observada entre 217 y 236 °C, se asocia a la degradación del ácido L-glutámico covalentemente anclado al marco de la MOF, comportamiento consistente con lo reportado por Pokorny (2021) y Weiss (2018).

A partir de las pérdidas de masa descritas en el análisis termogravimétrico (TGA), se estimó que el ácido L-glutámico unido a la MOF corresponde a un 3,3 % en masa de la muestra MIL-125-AG(10/9). Sin embargo, una fracción de la masa total del material se atribuye a solventes residuales y humedad retenida en la MOF, por lo que fue necesario realizar un reajuste para excluir dichas contribuciones. Tras esta corrección, el contenido real de ácido L-glutámico anclado se estimó en 4,9 % en masa respecto a la MIL-125.

De acuerdo con la estequiometría teórica de la reacción, el contenido máximo esperado de ácido glutámico sería cercano al 37,6 %, lo que implica un rendimiento de funcionalización del 11,7 %. Este valor relativamente bajo puede atribuirse a las condiciones de reacción empleadas, ya que la esterificación de Fischer se favorece en presencia de catalizadores ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico, y en medios que faciliten la activación del grupo carbonilo. En el presente caso, la reacción se llevó a cabo en un solvente de menor constante dieléctrica y en ausencia de un ácido mineral fuerte, factores que probablemente limitaron la eficiencia del anclaje.

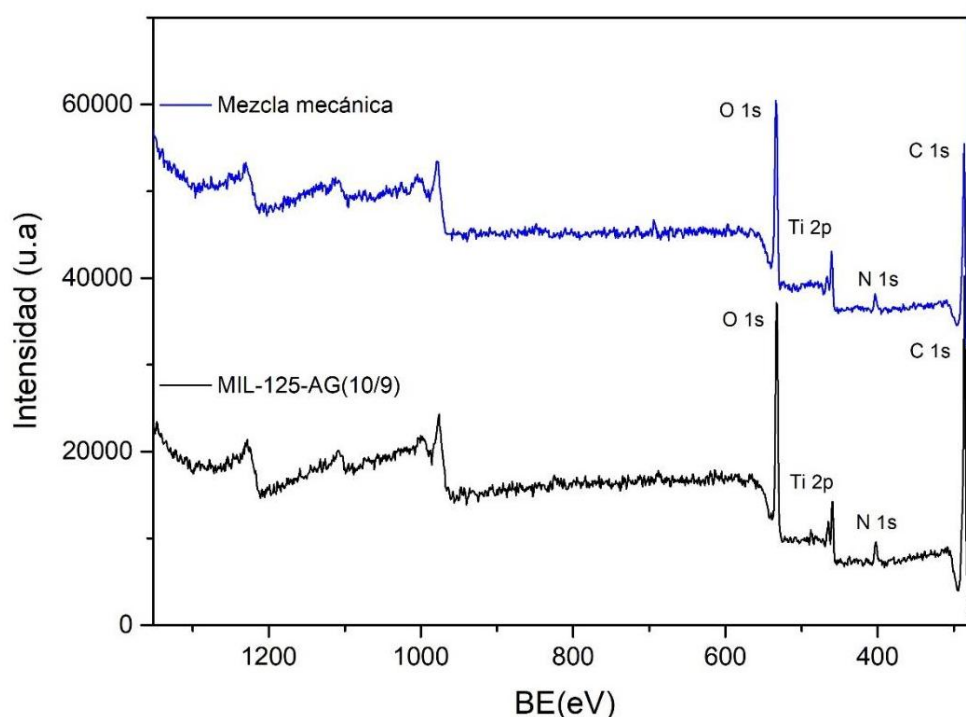
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

5.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Para evidenciar el anclaje del ácido L-glutámico a los clústeres metálicos en la estructura de MIL-125(Ti), se realizó un análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X a la red modificada: MIL-125-AG(10/9) (ver **Figura 33**). Adicionalmente, se realizó una mezcla mecánica en la misma proporción usada en la síntesis: AG + MIL-125 con el fin de observar la presencia de señales diferentes presentes tanto en la mezcla mecánica como en la MIL-125-AG(10/9) y evidenciar la formación del enlace tipo éster Ti-O-C-AG del aminoácido al marco de titanio, el cual no debe estar presentes en la mezcla.

Figura 33.

Espectro general XPS de la MIL-125-AG(10/9)



La **Figura 34** presenta los espectros generales de XPS, identificando los elementos carbono, nitrógeno, oxígeno y titanio en concordancia con la composición química de las muestras. Posteriormente, se realizó un análisis detallado de alta resolución por XPS en las regiones

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

correspondientes a C 1s, O 1s, N 1s y Ti 2p que se indican en las **Figuras 35, 36 y 37**, respectivamente.

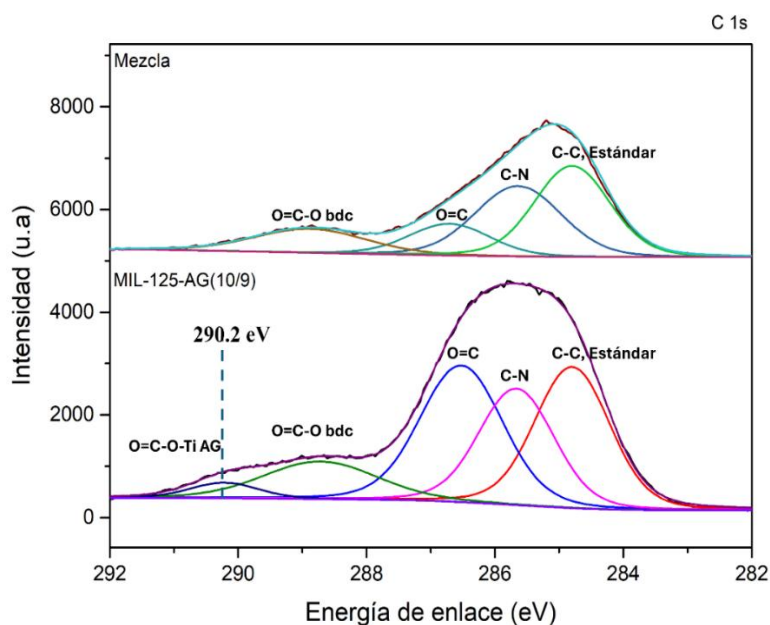
En la **Tabla 11** se han indicado las señales características de los diferentes tipos de enlaces de carbono observados en las muestras, asignadas a siguientes grupos COOH (288,8 eV), C=C (286,5 eV), C–N (285,7 eV) y C–C (284,8 eV). Estas señales confirman la presencia del aminoácido en la red, de acuerdo con lo reportado por Puerto (2018) y Solís (2021). Asimismo, en la MIL-125(Ti) se presentan solapamientos en las señales de los carbonilos del glutámico (asociados a los carbonos α y δ), así como la superposición de las señales de los grupos carboxilo provenientes tanto del aminoácido como del ácido tereftálico, en concordancia con lo descrito por (Zubavichus, 2004; Artemenko, 2021).

Sin embargo, la MIL-125-AG(10/9) exhibe una señal adicional ubicada en 290.2 eV, la cual al realizar la deconvolución se asocia con la formación del enlace tipo éster esperado. Este enlace es probablemente formado entre los carboxilos del AG con los hidroxilos de MIL-125(Ti). (Puerto, 2018; Solís, 2021; Wu, 2020; Leadley, 1997; López, 1991)

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 34.

Espectro XPS de alta resolución del C 1s para la MIL-125-AG(10/9)

**Tabla 9.**

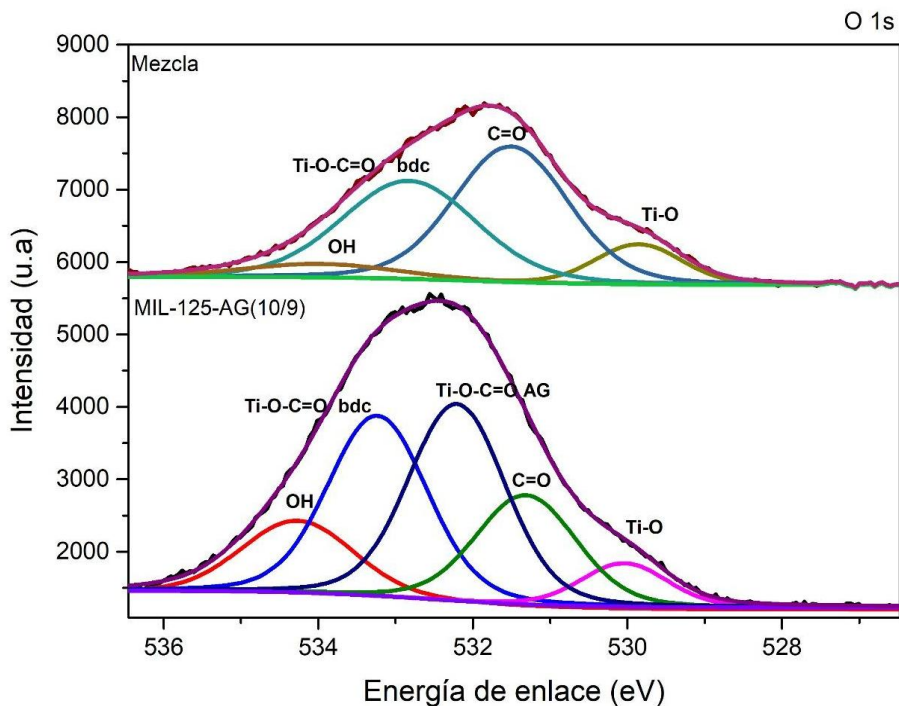
Asignación de energías de enlace (EB) asociadas a los entornos químicos en las regiones C 1s y O 1s del espectro XPS de alta resolución de MIL-125-AG(10/9), destacando en negrilla las señales correspondientes al enlace éster.

EB (eV)	Enlaces	EB (eV)	Enlaces
Carbono		Oxígeno	
290,2	R-OC-O-Ti AG	534,5	OH
288,8	Ti-O=C-OH bdc	533,2	Ti-O-CO-R bdc
286,5	C=C	532,2	Ti-O-C=O AG
285,7	C-N	531,5	C=O
284,8	C-C, Estándar (carbono adventicio)	530,0	Ti-O

De igual forma, en la región de energía de enlace asociada al O 1s se aprecia que oxígeno está asociado los diferentes tipos de enlaces presentes en las MOFs. Las señales caracterizadas corresponden a los grupos OH (534,3 eV), COO^- (532,8 eV), C=O (531,5 eV) y Ti-O (530,0 eV), y se indican en la **Tabla 9**. Adicionalmente, en la muestra MIL-125-AG(10/9) se identifica una señal ubicada en 532,2 eV, atribuida a la formación de un enlace tipo éster Ti-O-C=O, formado durante el anclaje del carbonilo del AG sobre el hidroxilo presente en los cluster del Ti de la MOF. Esta asignación concuerda con los estudios de XPS indicado por la literatura asignados a los enlaces para el carbono y titanio (Puerto, 2018; Solís, 2021; Wu, 2020; Leadley, 1997; López, 1991).

Figura 35.

Espectro XPS de alta resolución del O 1s para la MIL-125-AG(10/9)



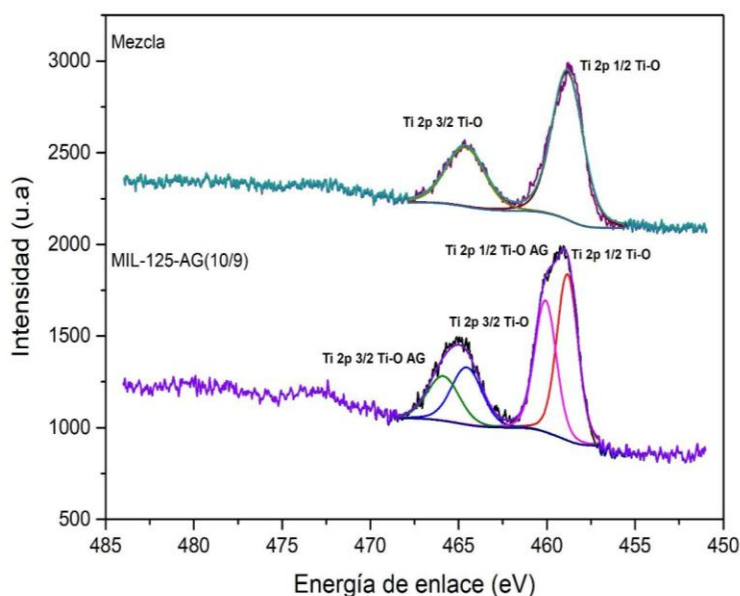
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Igualmente se analizó las señales de XPS para el Ti 2p indicado en la **Figura 36**, se designaron las señales correspondientes del enlace Ti-O de los clústeres metálicos, bandas ubicadas en 458,8 eV para el Ti 2p $\frac{1}{2}$ y 464,6 eV en el Ti 2p $\frac{3}{2}$ características de la MIL-125(Ti). En el caso de la MIL-125-AG(10/9) se observó que las en 460.1 eV y 465,9 eV están ausentes en la mezcla mecánica. En cambio, en la MIL-125-AG(10/9) se manifiesta la señal del grupo Ti-O-C=O atribuida al nuevo enlace Ti-O (éster) formado durante el anclaje de AG en la MOF(Ti) (Puerto, 2018; Solís, 2021; Wu, 2020; Leadley, 1997; López, 1991).

Estos resultados, en conjunto con los espectros del C 1s y O 1s, los espectros FT-IR y los análisis TGA evidencian la obtención del material MIL-125-AG(10/9), una nueva CMOF resultante del anclaje del aminoácido a los grupos hidroxilo de los clústeres metálicos del marco de Ti. Por tal razón, se propone que esta interacción ocurre mediante un mecanismo compatible con una esterificación de Fischer, reacción ocurrida mediante un ataque nucleofílico efectuado por los hidroxilos de la MOF hacia el carbono alfa del ácido L-glutámico. (Wade, 2012).

Figura 36.

Espectro XPS de alta resolución del Ti 2p para la MIL-125-AG(10/9)

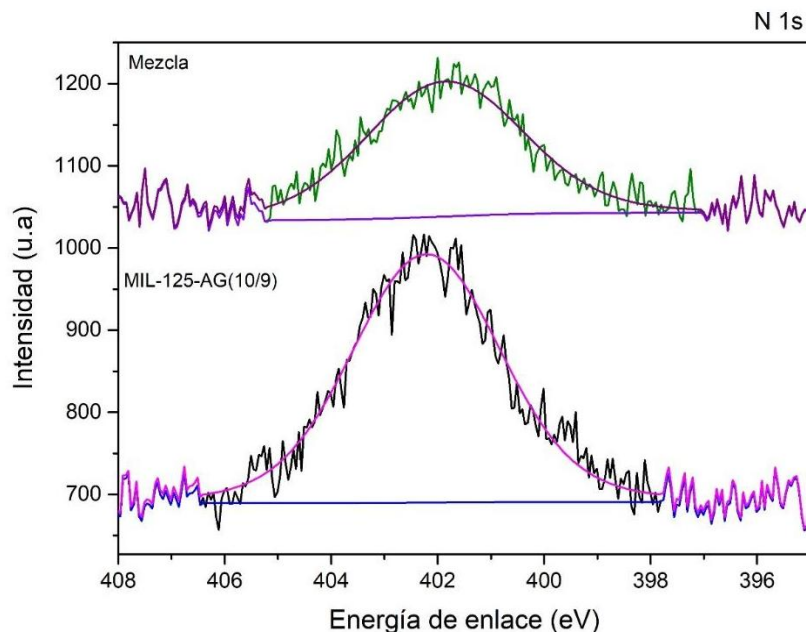


MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Adicionalmente, en la **Figura 37** se presenta el espectro XPS en la región N 1s de las MOFs, se observa en la mezcla mecánica una señal asociada al nitrógeno del ácido L-glutámico ubicada en 402.0 eV. Por otra parte, la anterior señal presente en MIL-125-AG(10/9) se desplaza ligeramente hasta 402,3 eV, quizás asociada a la alteración del entorno químico del nitrógeno tras el proceso de anclaje por la presencia de grupos altamente polarizados como el Ti-O (Moulder, 1992). A su vez, este desplazamiento sugiere que el ácido L-glutámico se encuentra coordinado a la MOF preferencialmente a través del grupo carboxilo α , y no mediante el grupo carboxilo β , presentes en la estructura del aminoácido.

Figura 37.

Espectro XPS de alta resolución del N 1s para la MIL-125-AG(10/9)



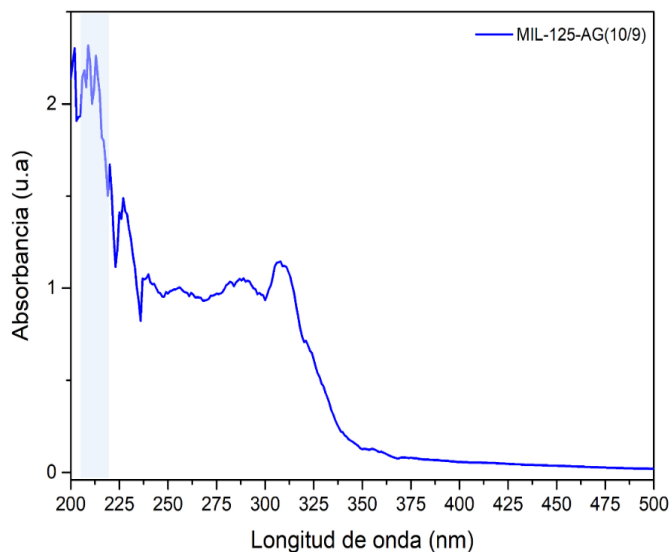
5.2.6 Espectroscopia UV-Vis

Para evaluar la absorción de radiación de MIL-125-AG(10/9) se realizó un análisis de espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa, el espectro medido se muestra en la **Figura 38**.

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Se observa un cambio en el perfil del espectro de absorción UV de MIL-125-AG(10/9) con respecto a la MIL-125(Ti); las bandas se presentan entre los 190 y los 350 nm debido a las transiciones electrónicas de $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando orgánico de ácido tereftálico junto a transferencias de carga Ligando-Metal o LMCT en los clústeres metálicos de titanio (Hendon, 2015; Rassu, 2024; Triana, 2015). En el caso de la funcionalización con el ácido L-glutámico no elimina los estados electrónicos relacionados con la transferencia de carga entre ligando y el Ti(IV). Además, las señales intensas entre 190 y 220 nm están asociadas a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ y $n-\sigma^*$ (señaladas en el área azul de la **Figura 38**) de los grupos COOH y NH₂ presentes en la estructura química del AG. Estas señales son acordes a la presencia del ácido glutámico en la estructura. Por otra parte, la inclusión del aminoácido dentro de la estructura no modificó el rango de absorción de radiación UV-Vis debido a que no introduce nuevos cromóforos conjugados ni modifica las transiciones LMTC del centro fotoactivo del marco, correspondiente al clúster de Ti-O, sino que actúa como un modificador periférico anclado a los clústeres, por lo que no altera las transiciones electrónicas responsables del borde de absorción, de acuerdo con lo reportado por (Lazaro, 2022; Farmer, 2025).

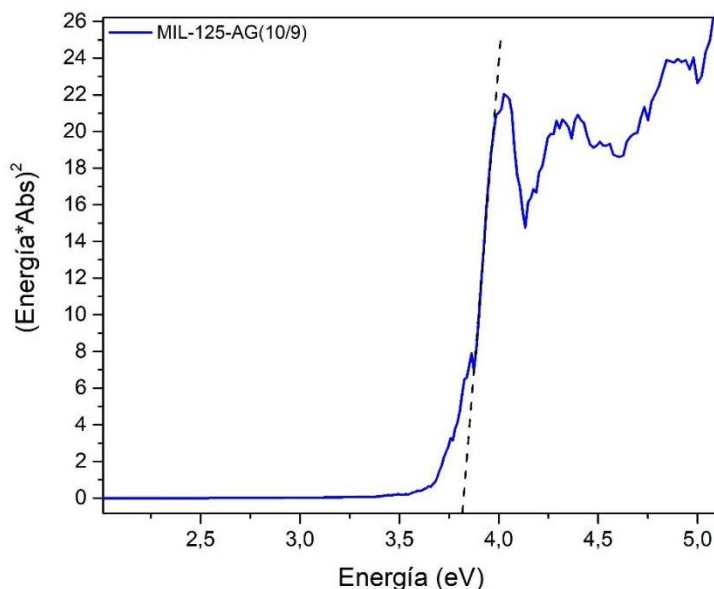
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 38.*Espectro UV-Vis-RD de la MIL-125-AG(10/9)*

Para la MIL-125-AG(10/9) se calculó la banda prohibida óptica (E_g) por el método gráfico de Tauc, mostrado en la **Figura 39**. A partir del gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a la energía de la radiación UV-Vis se obtuvo un valor de E_g de 3,81 eV para la MOF funcionalizada. Además, teniendo en cuenta los valores calculados de 3,80 eV para MIL-125 y 3.81 eV para MIL-125-AG(10/9), se concluye que la inclusión del ácido glutámico anclado en la estructura de la red no modifica el borde de banda óptica de la MOF, o sea la inclusión del ácido glutámico no modifica la conjugación electrónica del sistema (Lazaro, 2022; Farmer, 2025).

Figura 39.

Gráfico de Tauc para la determinación del E_g de la MIL-125-AG(10/9)



5.3 Síntesis de complejo del acetilacetonato de dioxomolibdeno en la MIL-125-AG (MIL-125-AG-Mo)

El material preparado MIL-125-AG-Mo se caracterizó por las técnicas como FT-IR, DRX, isoterma de adsorción-desorción de N_2 , AA, TGA, XPS y reflectancia difusa UV-Vis.

5.3.1. Espectroscopía infrarroja

La **Figura 40** indica el espectro FT-IR de MIL-125-AG-Mo, donde la muestra conserva las bandas características de MIL-125(Ti), tales como los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos carboxilato en 1590 y 1386 cm^{-1} , respectivamente, así como las vibraciones Ti–O–Ti del clúster metálico localizadas en 753 , 633 y 533 cm^{-1} (George, 2017). Asimismo, se identifican los picos del ácido L-glutámico, atribuidos a los estiramientos de los grupos CH_2 y CH alrededor de 3000 y 2860 cm^{-1} junto a la vibración de estiramiento del carbonilo $C=O$ a 1652 cm^{-1} y las de los grupos CH_2 , $C-O$ y $O-H$ en la región comprendida entre 1213 y 1253 cm^{-1} . Además, las bandas ubicadas en 863 , 910 y 945 cm^{-1} se relacionan a la flexión del grupo carboxilato, estiramientos $C-C$ y

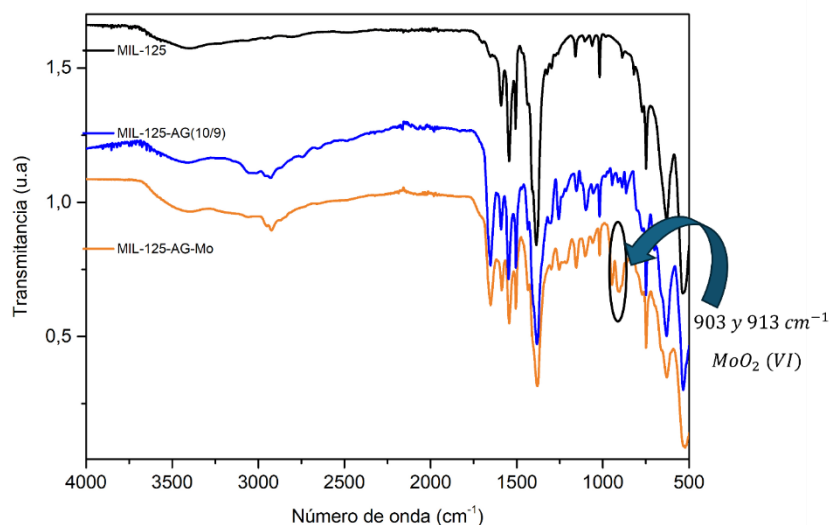
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

deformaciones fuera del plano del O–H respectivamente, según lo reportado por (Navarrete, 1994).

Estos resultados indican que el procedimiento de síntesis de MIL-125-AG-Mo no afecta el anclaje del aminoácido a la estructura MIL-125(Ti).

Figura 40.

Espectro FT-IR de MIL-125-AG(10/9), resaltando las señales asociadas a la formación del complejo metálico de Mo



La presencia del dioxo-Mo se observa por la presencia señales en 913 y 903 cm^{-1} correspondientes al alargamiento asimétrico y simétrico del grupo dioxo, las cuales están ausentes en la MIL-125-AG(10/9) y en MIL-125(Ti).

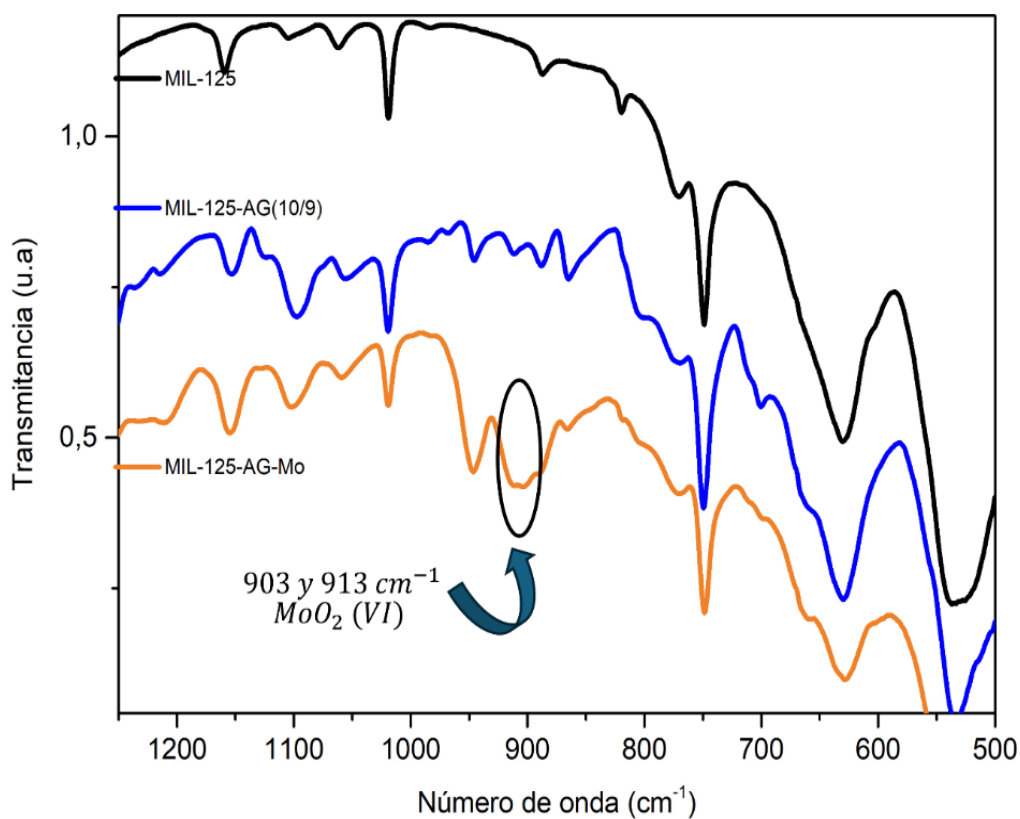
En la **Figura 41** se indica el rango entre 1200 y 500 cm^{-1} para resaltar la presencia de las bandas del estiramiento asimétrico y simétrico del grupo $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$, respectivamente. Estas vibraciones sugieren la incorporación del complejo $\text{MoO}_2(\text{acac})$ en la MOF, de acuerdo con lo reportado por (Nag, 2019; Berijani, K, 2019). Para descartar que estas señales corresponden a remanentes del precursor metálico bis(acetilacetionato) de dioxomolibdeno (VI) utilizado durante la síntesis, se compararon las posiciones características reportadas para dicho compuesto, las cuales aparecen en 904 y 934 cm^{-1} (ver anexo A3) (Hosseinyzade, 2018). Respectivamente, la

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

variación en las posiciones observadas respalda la formación de una nueva especie coordinada dentro de la MOF.

Figura 41.

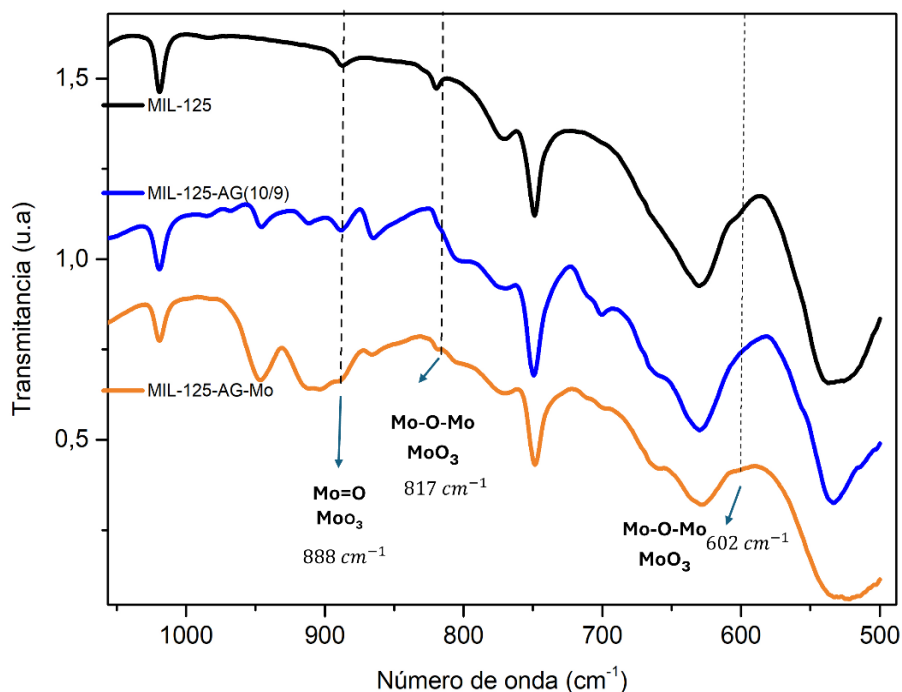
Espectro FT-IR entre 500 y 1200 cm^{-1} de MIL-125-AG-Mo



Adicionalmente, se presentan picos adicionales en 888, 817 y 602 cm^{-1} , asociadas a la oxidación parcial del complejo de acetilacetonato de dioxomolibdeno (VI). Estas bandas se asignan a la formación de MoO_3 , lo que indica que una fracción del precursor metálico se oxida y no participa en la formación del complejo esperado. Este comportamiento constituye un proceso secundario no deseado durante la síntesis del material, en concordancia con lo reportado en la literatura (Gowtham, 2018; Hu, 2015; Zhong, 2021), ver figura 42.

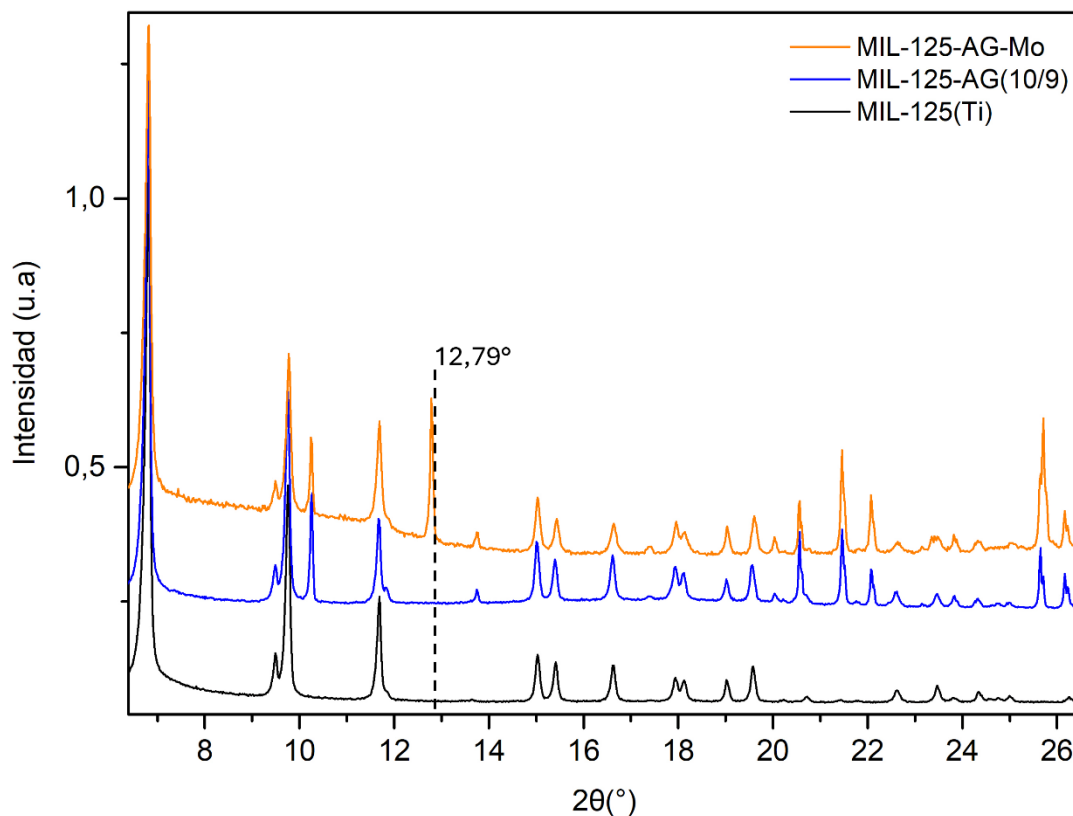
Figura 42.

Espectro FT-IR entre 500 y 1100 cm^{-1} de MIL-125-AG-Mo. Señales asociadas a presencia de MoO_3

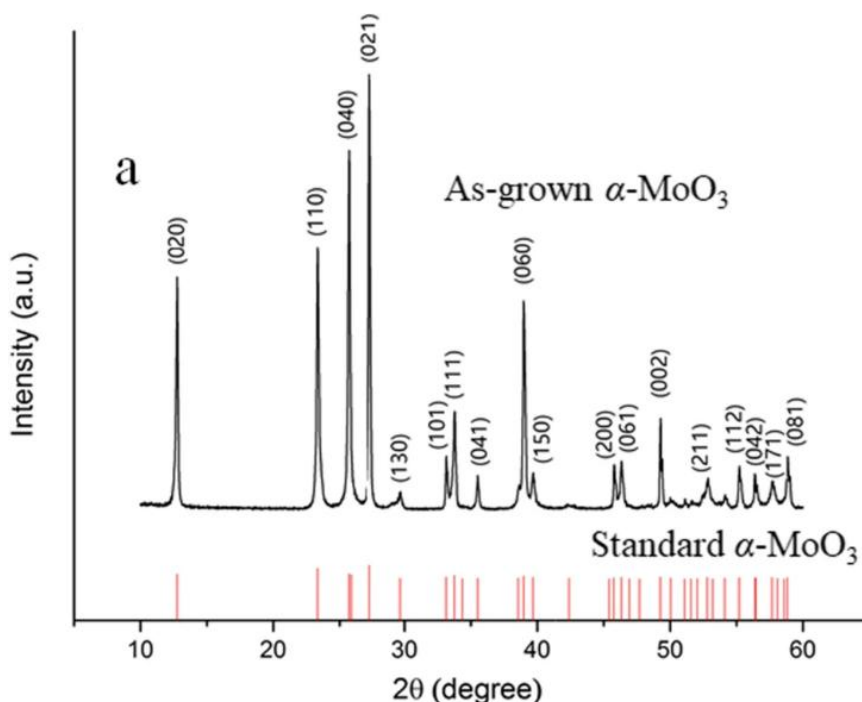


5.3.2 Difracción de rayos X

El difractograma de la muestra policristalina de MIL -125-AG-Mo se indica en la **Figura 43**. Para evaluar las fases cristalinas tras la incorporación del complejo $\text{MoO}_2(\text{acac})$ anclado al ácido L-glutámico dentro de la estructura de MIL-125(Ti), se obtuvo mostrado en la. En dicho XRD, se observa que no hay pérdida de la cristalinidad del material asociado a la formación del complejo de Mo, contrario a lo reportado en sistemas similares donde la cristalinidad sufre alteraciones apreciables (Berijani, 2019). Además, se mantienen las reflexiones correspondientes al ácido L-glutámico cristalino que permanece en los poros del material en 10,26 y 20,56°.

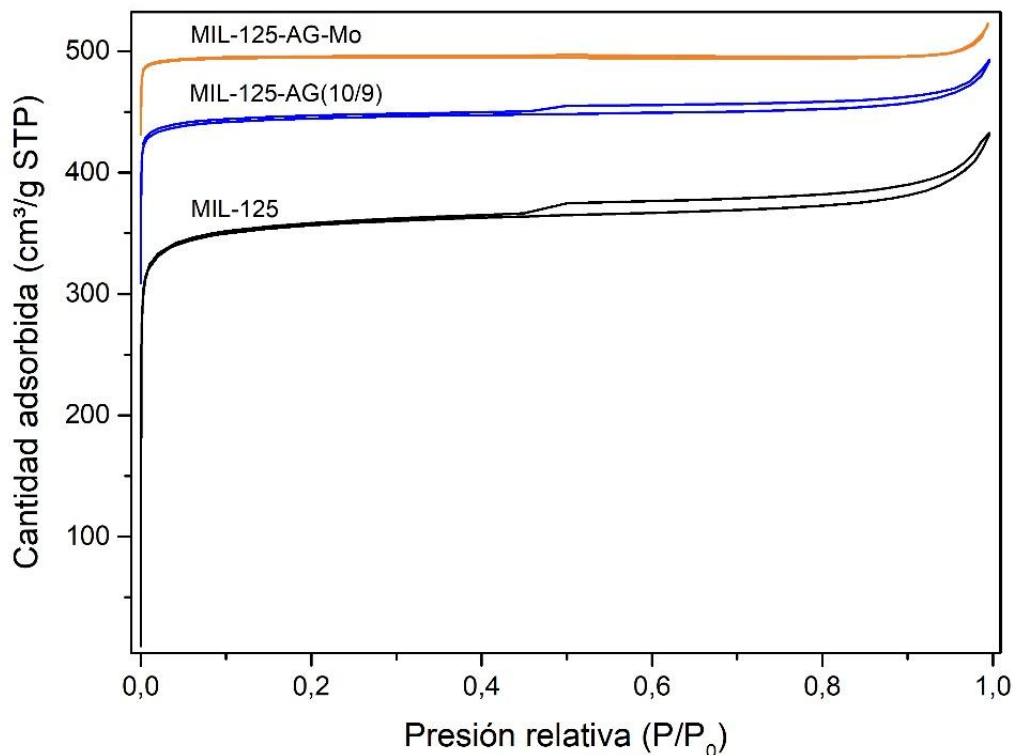
Figura 43.*Difracción de rayos x de MIL-125-AG-Mo*

Adicionalmente, la reflexión a $12,79^\circ$ se asocia con la fase α - MoO_3 , evidencia de la posible oxidación parcial del precursor metálico, presentándose una fracción del Mo incorporado como $\text{MoO}_2(\text{acac})$ y otra en la fase α - MoO_3 , en concordancia con las señales observadas en el espectro FT-IR-ATR (Zhong, 2021). Además, con el fin de contrastar esta asignación, en la **Figura 44** se presenta el drx correspondiente al α - MoO_3 , el cual permite comparar directamente las posiciones angulares de las reflexiones y confirmar la correspondencia estructural observada en el drx de MIL-125-AG-Mo.

Figura 44.*Difractograma del α -MoO₃*

5.3.3 Isoterma de Adsorción y desorción de Nitrógeno

Mediante la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno se calculó el área superficial de la MIL-125-AG-Mo, obteniendo un valor de 350 m² g⁻¹, disminuyendo considerablemente con respecto a la MIL-125-AG(10/9) y MIL-125-AG-Mo. El cambio de la isoterma se indica en la **Figura 45**, la isoterma de adsorción para MIL-125-AG(10/9) revela un comportamiento característico de material microporoso, con una intensidad baja de adsorción a bajas presiones (0.1 P/P₀), sin embargo, no presentó una histéresis característica en la zona entre 0.44 y 0.99 P/P₀ (Thommes, 2015). La disminución de la porosidad se puede atribuir a la presencia del complejo MoO₂(acac)₂ y a la formación de α -MoO₃, especies que obstruyen los poros del material, en concordancia con lo reportado por (Berijani, 2019).

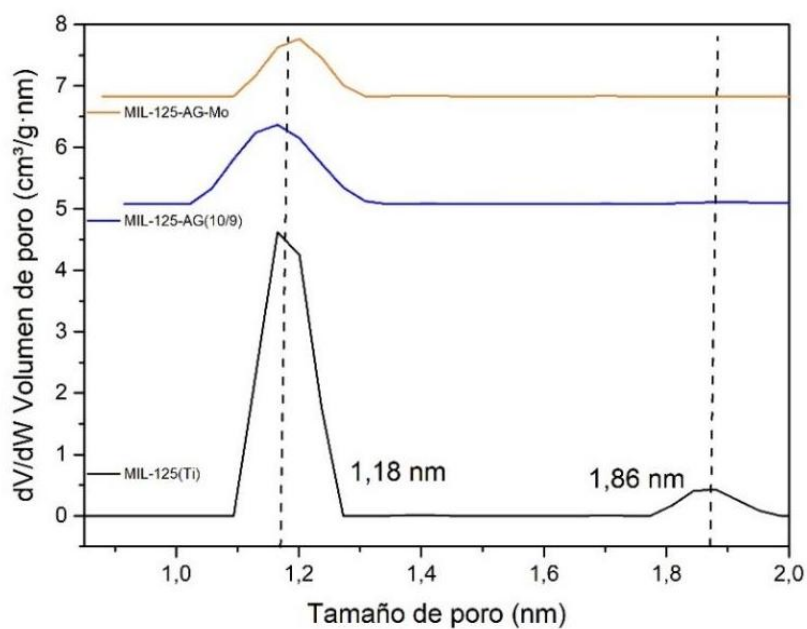
Figura 45.*Isotermas de adsorción de N_2 para MIL-125-AG-Mo*

A partir de los gráficos de distribución de tamaño de poro NLDFT para microporos (**Figura 46**) y BJH para mesoporos (**Figura 47**), se observa una disminución significativa del volumen de poro microporoso accesible en la muestra MIL-125-AG-Mo. En particular, el análisis BJH muestra la desaparición de los poros mesoporosos, observado alrededor de 3,79 nm para las MOF precursoras, evidenciando el bloqueo de los mesoporos y taponamiento de los microporos por la incorporación del complejo de molibdeno. La distribución NLDFT revela la disminución del número de los microporos alrededor del valor de 1,18 nm, indicando una obstrucción parcial de estos sitios, en concordancia con lo indicado por Thommes (2015).

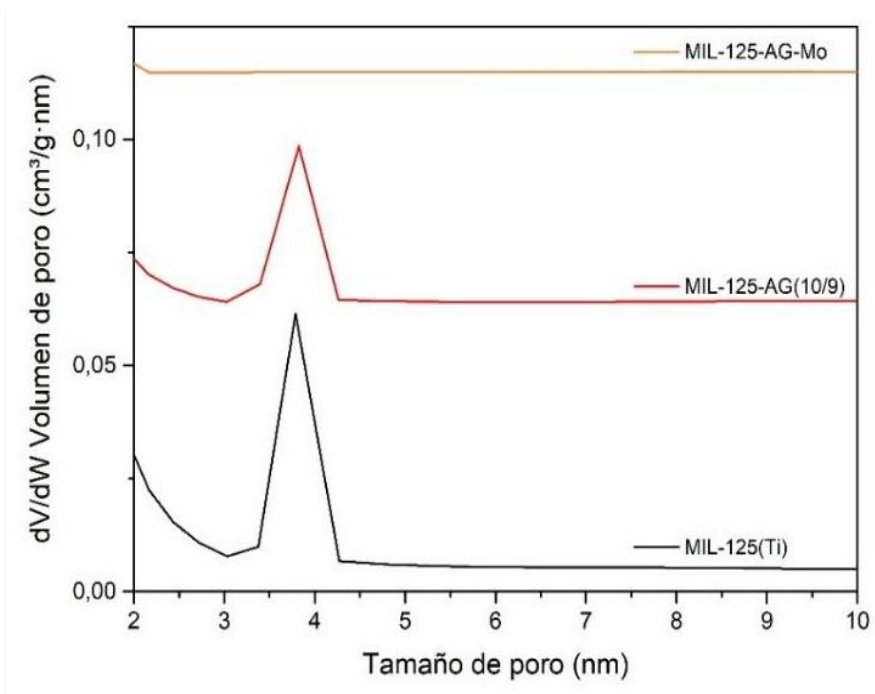
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 46.

Distribución de tamaño de microporos por el método NLDFT para MIL-125-AG-Mo

**Figura 47.**

Distribución de tamaño de mesoporos por el método BJH para MIL-125-AG-Mo



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

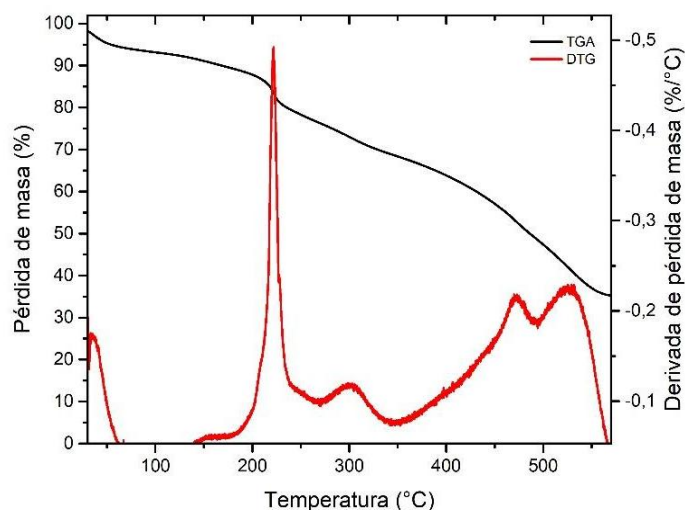
5.3.4 *Análisis por absorción atómica*

El contenido metálico de titanio y molibdeno se realizó por espectroscopía de AA, los porcentajes observados para MIL-125-AG(10/9) fueron 7,7 % y 4,8 % para Ti y Mo respectivamente. La MIL-125(Ti) presentó un valor del 18,26% para el Ti indicando que se presentó una disminución apreciable del Ti atribuible a la presencia de especies orgánicas residuales, como ligandos tereftalato no coordinados, y a defectos estructurales generados durante la síntesis, los cuales modifican la composición elemental aparente de la MOF, tal como ha sido descrito para materiales defectuosos (Dissegna, 2018). Esta interpretación es consistente con los resultados obtenidos por FTIR, donde se observaron bandas asociadas al ligando tereftalato libre, de acuerdo con lo reportado por Kim (2013).

5.3.5 *Análisis Termogravimétrico*

Para evaluar la estabilidad térmica de MIL-125-AG-Mo se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) que se presenta en la **Figura 48**, el perfil de las pérdidas de masa es similar al termograma observado para la MIL-125(Ti) así como para la MIL-125-AG(10/9), las cuales son resumidas en la **Tabla 12**. Se registró pérdidas de masa atribuida a la evaporación de metanol ($T < 77\text{ }^{\circ}\text{C}$), evaporación de DMF y agua ($T < 190\text{ }^{\circ}\text{C}$), descomposición del ácido glutámico ($190\text{ y }240\text{ }^{\circ}\text{C}$) libre y anclado, y la degradación del ligando orgánico estructural ($300\text{ }^{\circ}\text{C} > T$) según Pokorny (2021) y Weiss (2018).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Figura 48.*Termograma de MIL-125-AG-Mo***Tabla 12.***Caracterización de las pérdidas de masa de MIL-125-AG-Mo*

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación de las pérdidas de masa
25 a 77	4,7	Metanol/Pentano
80 a 190	4,5	Agua y DMF
190 a 217	3,1	AG cristalino
217 a 227	3,6	Acetilacetonato
227 a 236	1,8	AG anclado covalentemente a la estructura
286	8,6	Ligando de bdc libre
350 a 580	33,3	Descomposición de MIL-125

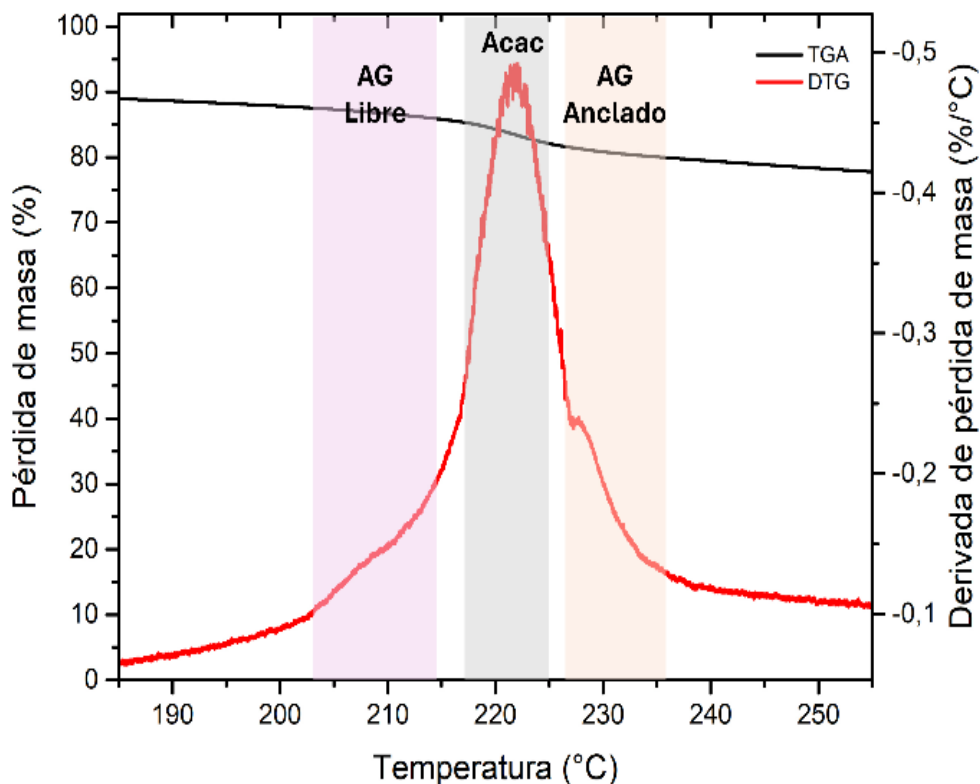
Además, en la **Figura 49** se relaciona la pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa ($\%m/^{\circ}C$), en la cual se distinguen tres señales en la región entre 190 y 238 °C. Estas pérdidas son asociadas al ácido glutámico libre presente en la estructura (190 y 217 °C) de acuerdo con

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

(Pokorny, 2021; Weiss, 2018); la pérdida del ácido glutámico unido covalentemente a la MOF (226 y 237 °C) que corresponde a lo mencionada por (Pokorny, 2021; Weiss, 2018); la descomposición del ligando acetilacetionato (acac) (217 y 226 °C), según lo reportado por (Mannei, 2017). La presencia de este último evento térmico respalda la formación del complejo dentro de la MIL-125(Ti). No obstante, considerando la proporción estequiométrica empleada del acetilacetionato, este comportamiento sugiere que una fracción del complejo podría estar interaccionando con el aminoácido libre de manera no controlada dentro de la estructura de MIL-125-AG(10/9). Finalmente, ocurre la degradación de moléculas de ligando libre bdc (280 y 347 °C) con una pérdida del 33,7 %, degradando la MOF a TiO_2 , carbono amorfo y MoO_3 , concordando con lo reportado por (Andrade, 2024; Hussain, 2021; Zhai, 2019; Mannei, 2017).

Figura 49.

Termograma de MIL-125-AG-Mo. Rango 185°C a 255°C



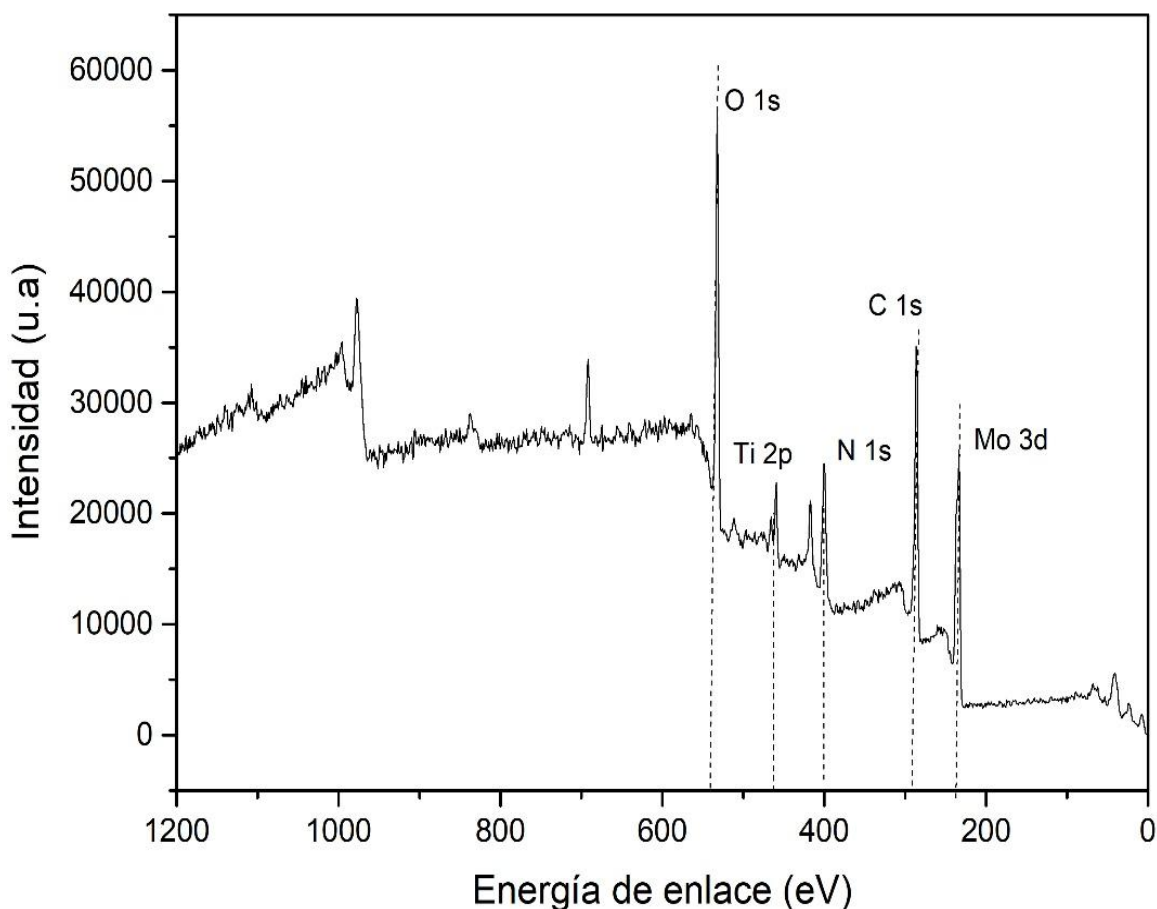
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

5.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La **Figura 50** indica el espectro general de XPS de MIL-125-AG-Mo preparada, en la se detectaron los elementos como el carbono, oxígeno, nitrógeno, titanio y molibdeno que son usados para corroborar la formación del complejo de dioxomolibdeno (VI) en la estructura de la MOF.

Figura 50.

Espectro XPS de la MOF MIL-125-AG-Mo



Posteriormente, en las **Figuras 51, 52, 53 y 54** se indica el análisis XPS de alta resolución para las especies asociadas a C 1s, O 1s, Ti 2p y Mo 3d.

En la **Figura 51** se comparan los espectros XPS para el C 1s de las muestras MIL-125-AG(10/9) y MIL-125-AG-Mo para identificar las señales asociadas con los grupos COOH, C–N

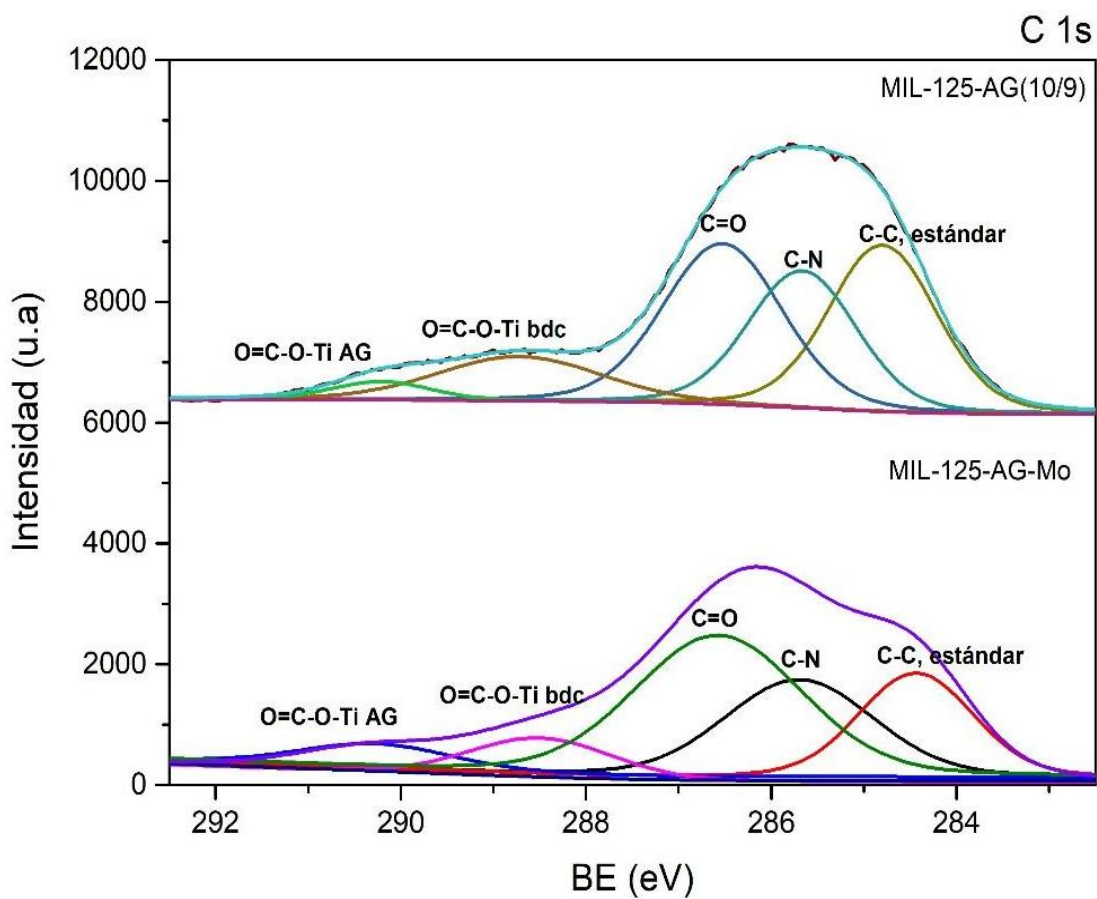
MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

y C–C, confirmando la presencia del AG en las redes (Puerto, 2018; Solís, 2021), ver la **Tabla 13**.

Sin embargo, la deconvolución asociada al enlace del carboxilo del ácido tereftálico junto al carboxilo libre del glutámico presentaron una alteración en la energía de enlace, pasando de 288.8 a 288,5 eV, siendo congruente la reducción con la formación de un complejo metálico en la estructura (Feltham, 1982; Puerto, 2018; Solís, 2021; Wu, 2020; Leadley, 1997; López, 1991).

Figura 51.

Espectro XPS de alta resolución del C 1s para MIL-125-AG-Mo



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Tabla 13.

Señales presentes en el espectro XPS del C 1s y O 1s para MIL-125-AG-Mo, resaltando las señales provenientes del anclaje del complejo y la oxidación de este mismo.

EB (eV)	Enlaces	EB (eV)	Enlaces
Carbono		Oxígeno	
290,2	R-O-C-O-Ti AG	534,5	OH
288,5	Ti-O=C-OH bdc/ O=C-OH AG	533,5	Ti-O-CO-R bdc Mo-O MoO ₃
286,5	C=C	532,7	Mo=O MoO ₂ acac
285,7	C-N	532,7	Ti-O-C=O AG
284,7	C-C, Estándar	532,2	C=O
		530,0	Ti-O

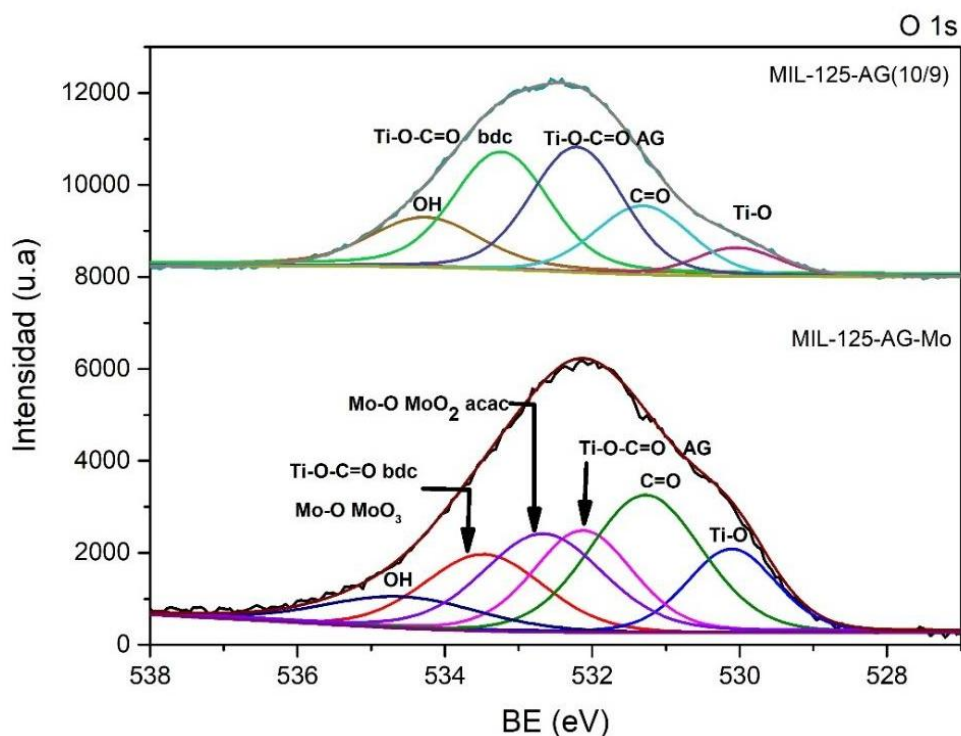
Las diferentes deconvoluciones asociadas al O 1s se indican en la **Figura 52**, cuyas señales identificadas y sus correspondientes asignaciones se encuentran en la **Tabla 13**. Para las muestras MIL-125-AG y MIL-125-AG-Mo se identificaron los grupos funcionales OH, COOH y Ti-O presentes en ambas muestras. En este caso, la deconvolución vinculada al enlace éster del AG al clúster metálico continúa tras el proceso de formación del complejo sin afectar la presencia del aminoácido en la MIL-125. (Puerto, 2018; Solís, 2021; Wu, 2020; Leadley, 1997; López, 1991). Adicionalmente, la nueva señal asociada al enlace Mo^(VI)=O del complejo se presenta en 532,7 eV, la cual está ausente en la MIL-125-AG, confirmando junto con el espectro de Mo 3d la formación del acetilacetato de dioxomolibdeno en la MOF (Liu, 2021; Medeiros, 2024; Mouat, 2016; Yarchak, 2023). Por otra parte, se registra un desplazamiento en la deconvolución asociada al enlace Ti-O-C=O bdc, de 533,2 eV en MIL-125-AG(10/9) a 533,5 eV en MIL-125-AG-Mo,

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

debido al solapamiento de esta señal con la asociada a el enlace Mo=O formado (Liu, 2021; Medeiros, 2024; Mouat, 2016; Yarchak, 2023).

Figura 52.

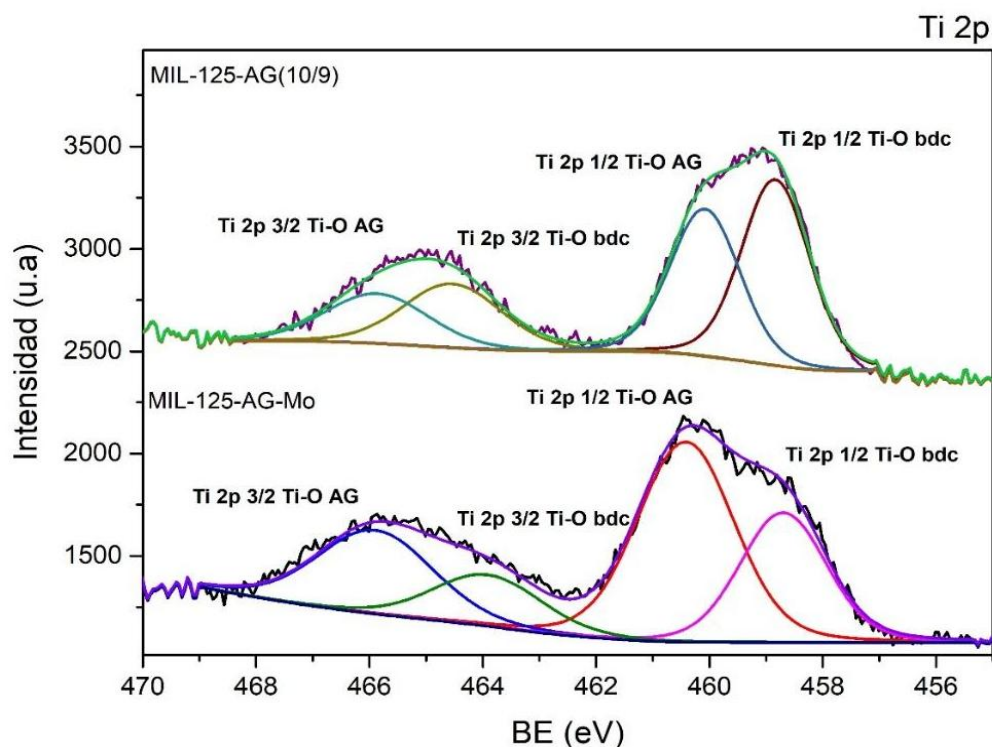
Espectro XPS de alta resolución del O 1s de MIL-125-AG-Mo



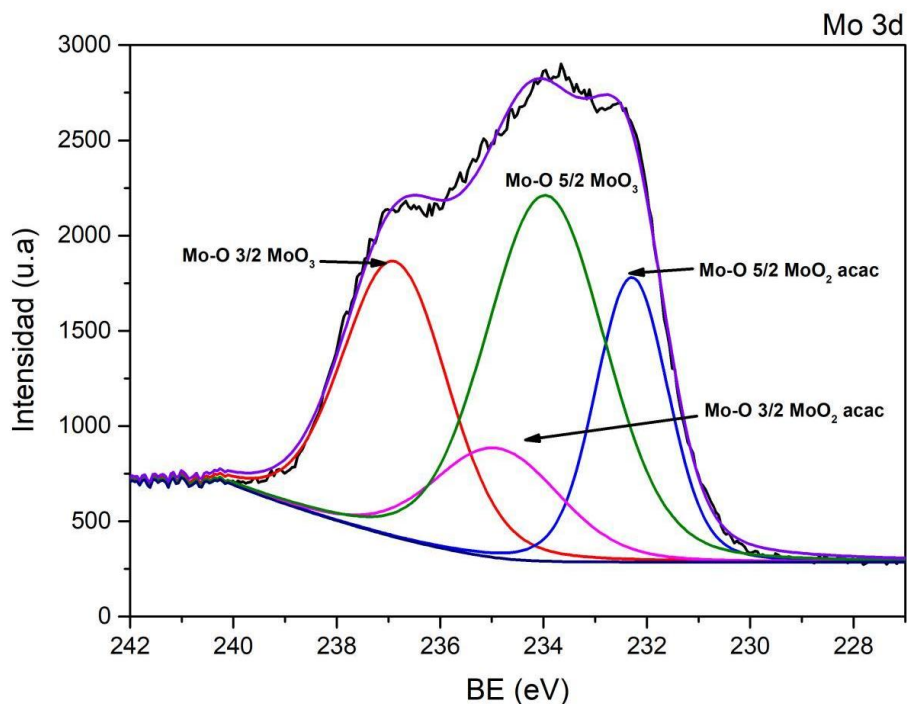
Además, la **Figura 53** presenta el espectro XPS de la región Ti 2p, donde señales asociadas a los distintos tipos de enlaces con titanio están presentes en la MIL-125-AG(10/9) así como en MIL-125-AG-Mo. Se distinguen las deconvoluciones vinculadas al enlace Ti-O del clúster metálico junto con la señal correspondiente al enlace Ti-O-C=O del ácido L-glutámico, indicando la presencia del ácido glutámico tras la formación del complejo de dioxomolibdeno (VI), tal como se observó en las regiones del C 1s y O 1s (Puerto, 2018; Solís, 2021; Wu, 2020; Leadley, 1997; López, 1991).

Figura 53.

Espectro XPS de alta resolución del Ti 2p de MIL-125-AG-Mo



Adicionalmente, se analizó el espectro XPS del Mo 3d, el cual se muestra en la **Figura 54**, en el cual se identifican dos señales asignadas al enlace Mo=O asociada al complejo metálico de acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI), ubicadas en 232,4 eV y 235,3 eV. Por otra parte, se observan las señales del enlace Mo=O características del trióxido de molibdeno (VI) en 234,5 eV y 236,9 eV, confirmando así la presencia del complejo metálico en MIL-125(Ti) así como el óxido MoO₃. (Liu, 2021; Medeiros, 2024; Mouat, 2016; Yarchak, 2023).

Figura 54.*Espectro XPS de alta resolución del Mo 3d de MIL-125-AG-Mo*

5.3.4 Espectroscopía UV-Vis

La **Figura 55** presenta el espectro UV-Vis de reflectancia difusa obtenido para MIL-125-AG-Mo, se una banda de absorción entre 190 y 350 nm debido a las transiciones electrónicas de $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando orgánico de ácido tereftálico junto a transferencias de carga Ligando-Metal o LMCT en MIL-125(Ti), permanecen tras el proceso de síntesis, adicionalmente están las $\pi-\pi^*$ y $n-\sigma^*$ del ácido L-glutámico. (Castellanos, 2019)

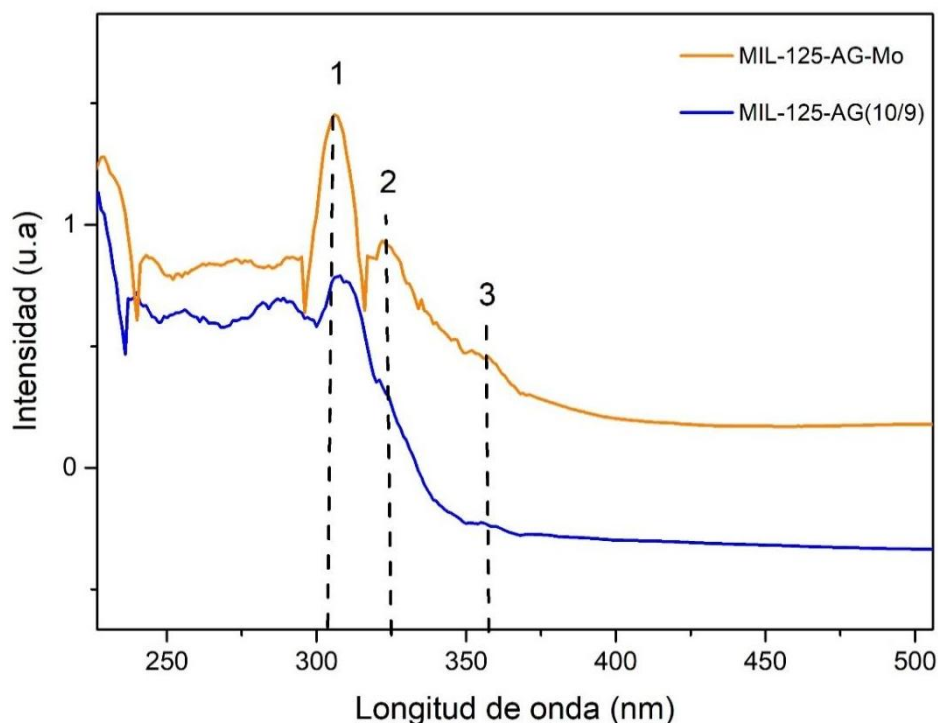
Por otra parte, la muestra MIL-125-AG-Mo exhibe tres nuevas regiones de absorción que aparecen a 306, 324 y 357 nm y corresponden a las regiones 1, 2 y 3, respectivamente y ausentes en la MIL-125-AG-Mo, lo que evidencia una alteración en las propiedades electrónicas del material sintetizado. En este caso, bandas ubicadas a 306 y 324 nm corresponden a transiciones electrónicas de tipo LMCT asociadas al complejo formado entre el ácido glutámico, el

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

acetilacetionato y el centro MoO_2 (VI), en las cuales el oxígeno (O^{2-}) transfiere densidad electrónica hacia los orbitales 4d vacantes del Mo (VI). Además, la banda centrada en 357 nm se relaciona con la presencia de aglomeraciones de MoO_3 en la MOF, en concordancia con los resultados indicados por FT-IR y XRD (Gowtham, 2018; Seghir, 2019; Sreedharan, 2013).

Figura 55.

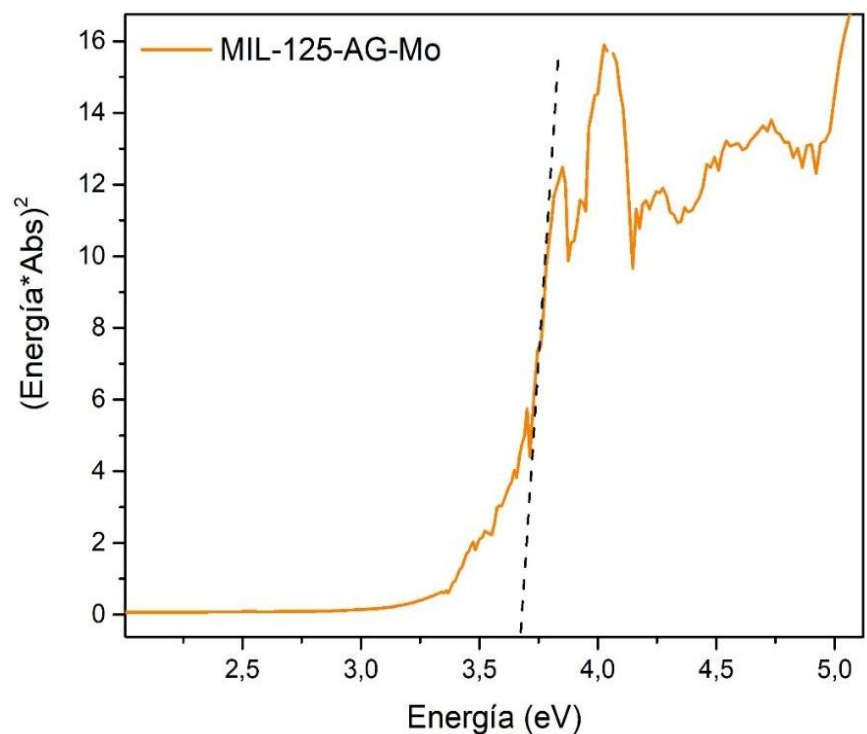
Espectro UV-Vis-RD de MIL-125-AG-Mo



Posteriormente, se calculó la banda prohibida óptica (E_g) del material MIL-125-AG-Mo mediante el método gráfico de Tauc, cuya representación se muestra en la **Figura 56**. Para la MIL-125-AG-Mo el valor de E_g obtenido fue de 3,65 eV, inferior al reportado para MIL-125(Ti) (3,80 eV) y para la MIL-125-AG(10/9) (3,81 eV). La incorporación del complejo metálico de molibdeno, junto con la formación de MoO_3 durante la síntesis del material favorecen la disminución de la energía mínima requerida para la transición electrónica, en concordancia con lo reportado por (Berijani, 2019).

Figura 56.

Gráfico de Tauc para la determinación del E_g de MIL-125-AG-Mo



Finalmente, los resultados observados mediante FT-IR, UV-Vis, XPS, TGA y XRD evidencian la modificación de la MOF tipo MIL-125 por la incorporación respectiva del ácido L-glutámico (anclado a los nodos metálicos) que sirve para la posterior formación de un complejo de acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI) en la MOF.

6. Conclusiones

La metodología usada en este trabajo permitió la preparación de la MOF tipo MIL-125(Ti), mediante un procedimiento solvotérmico, la cual fue modificada por la incorporación postsintética del ácido L-glutámico, como inductor quiral, y posteriormente la formación del complejo acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI).

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas (FT-IR, XRD, isoterma de adsorción-desorción de N_2 , TGA, XPS, absorción atómica y reflectancia difusa UV-Vis) evidencia la formación cristalina de la MIL125 y su posterior modificación con el ácido glutámico y el complejo acetilacetionato de dioxomolibdeno (VI) que mantienen la estructura cristalina y disminución de la porosidad de la MOF así como la modificación de las propiedades texturales y la banda prohibida óptica (E_g), además de evidenciar la presencia de los grupos funcionales así como las energías de enlace generadas por la presencia de los enlaces formados con el ácido glutámico y el complejo de dioxo de molibdeno. Adicionalmente, se observó que parte del ácido glutámico se cristalizó en los poros de la MOF y que parte del complejo de Mo por las condiciones de la reacción dio lugar a la formación del MoO_3 . Aspectos que se deben tener en cuenta para revisar la metodología estudiada aquí.

Referencias bibliográficas

- Abdul Mubarak, N. S., Foo, K. Y., Schneider, R., Abdelhameed, R. M., & Sabar, S. (2022). The chemistry of MIL-125 based materials: Structure, synthesis, modification strategies and photocatalytic applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106883. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106883>
- Andrade, P. H. M., Volkringer, C., Loiseau, T., Tejeda, A., Hureau, M., & Moissette, A. (2024). Band gap analysis in MOF materials: Distinguishing direct and indirect transitions using UV–vis spectroscopy. *Applied Materials Today*, 37(102094), 102094. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102094>
- Andrade, M. Pedro, H. Dhainaut, Jérémy & Volkringer, Christophe & Loiseau, Thierry & Moncomble, Aurélien & Hureau, Matthieu & Moissette, Alain. (2024). Stability of Iodine Species Trapped in Titanium-Based MOFs: MIL-125 and MIL-125_NH₂. *Small*. 20. 2400265. [10.1002/smll.202400265](https://doi.org/10.1002/smll.202400265).
- Anokhina, E. V., Go, Y. B., Lee, Y., Vogt, T., & Jacobson, A. J. (2006). Chiral three-dimensional microporous nickel aspartate with extended Ni-O-Ni bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 128(30), 9957–9962. <https://doi.org/10.1021/ja062743b>
- Anokhina, E. V., & Jacobson, A. J. (2004). [Ni₂O(L-Asp)H₂O)₂].4H₂O: a homochiral 1D helical chain hybrid compound with extended Ni-O-Ni bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 126(10), 3044–3045. <https://doi.org/10.1021/ja031836f>
- Artemenko, A., Shchukarev, A., Štenclová, P., Wagberg, T., Segervald, J., Jia, X., & Kromka,

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- A. (2021). Reference XPS spectra of amino acids. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1050(1), 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1050/1/012001>
- Berijani, K., Morsali, A., & Hupp, J. T. (2019). An effective strategy for creating asymmetric MOFs for chirality induction: a chiral Zr-based MOF for enantioselective epoxidation. *Catalysis Science & Technology*, 9(13), 3388–3397. <https://doi.org/10.1039/c9cy00565j>
- Bibi, R., Wei, L., Shen, Q., Tian, W., Oderinde, O., Li, N., & Zhou, J. (2017). Effect of amino functionality on the uptake of cationic dye by titanium-based metal organic frameworks. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62(5), 1615–1622. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01012>
- Bosch, M., Yuan, S., & Zhou, H.-C. (2016). Group 4 Metals as Secondary Building Units: Ti, Zr, and Hf-based MOFs. In *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications* (pp. 137–170). <https://doi.org/10.1002/9783527693078.ch6>.
- Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Valdivieso-Zarate, L. M., Ospina, R., Ortega, F. M., & Ramírez-Caballero, G. E. (2023). Photo-epoxidation of A-pinene catalyzed by a movi oxo-diperoxo complex modified ti-based metal-organic framework. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4314800>
- Brito, J. A., Saffon, N., Gomez, M., & Royo, B. (2011). cis-Dioxomolybdenum(VI) Complexes Containing Chiral Ligands: Synthesis and Catalytic Application in Olefin

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Epoxidation. *Current inorganic chemistry*, 1(2), 131–139.
<https://doi.org/10.2174/1877945x11101020131>
- Can, M., Demirci, S., Sunol, A. K., & Sahiner, N. (2020). An amino acid, l-Glutamic acid-based metal-organic frameworks and their antibacterial, blood compatibility, biocompatibility, and sensor properties. *Microporous and Mesoporous Materials: The Official Journal of the International Zeolite Association*, 309(110533), 110533.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110533>
- Castaño, C. (2024). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de BioMOFs (Química Inorgánica)* [Trabajo Fin de Grado, Universidad de Oviedo]. Repositorio Institucional de la Universidad de Oviedo
- Cancino, P. (2016). Catalizadores heterogéneos 3GLUTAMICO4f tipo MOFs en reacciones de oxidación de olefinas (tesis doctoral). Universidad de Chile.
- Castellanos, N. J., Martinez Rojas, Z., Camargo, H. A., Biswas, S., & Granados-Oliveros, G. (2019). Congo red decomposition by photocatalytic formation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) using titanium metal–organic frameworks. *Transition Metal Chemistry*, 44(1), 77–87.
<https://doi.org/10.1007/s11243-018-0271-z>
- Cheng, Q., Ma, Q., Pei, H., Liang, H., Zhang, X., Jin, X., Liu, N., Guo, R., & Mo, Z. (2023). Chiral metal-organic frameworks materials for racemate resolution. *Coordination Chemistry Reviews*, 484(215120), 215120. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215120>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Cheng, X.-M., Dao, X.-Y., Wang, S.-Q., Zhao, J., & Sun, W.-Y. (2021). Enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity over NH₂-MIL-125(tl) by facet regulation. *ACS Catalysis*, 11(2), 650–658. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04426>
- Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., & Férey, G. (2009). A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 10857–10859. <https://doi.org/10.1021/ja903726m>
- Fabrizio, K., Gormley, E. L., Davenport, A. M., Hendon, C. H., & Brozek, C. K. (2023). Gram-scale synthesis of MIL-125 nanoparticles and their solution processability. *Chemical Science (Royal Society of Chemistry: 2010)*, 14(33), 8946–8955. <https://doi.org/10.1039/d3sc02257a>
- Farmer, S., Kennepohl, D., Soderberg, T., & Reusch, W. (2025). 14.8: Interpreting Ultraviolet Spectra- The Effect of Conjugation - Chemistry LibreTexts. Retrieved January 7, 2026, from https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_%28Morsch_et_al.%29/14%3A_Conjugated_Compounds_and_Ultraviolet_Spectroscopy/14.08%3A_Interpreting_Ultraviolet_Spectra-_The_Effect_of_Conjugation?
- Gándara, F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. (2012), Lawrence Berkeley National Laboratory & Department of Chemistry, University of California.
- García-Sánchez, J. T., Redondo-Serrano, R., Ben Romdhane, F., Schnee, J., Mora-Vergara, I. D., & Baldovino-Medrano, V. G. (2025). Effect of Cu molar ratio on Ni-Cu/aluminosilicate

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis. A, General*, 706(120461), 120461. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120461>.
- Gharib, F., & Dogahneh, L. A. (2003). Ionic strength dependence of formation constants: Complexation of cysteine with molybdenum(VI). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(4), 999–1003. <https://doi.org/10.1021/je0301186>
- Gharib, F., Zare, K., & Majlesi, K. (2000). Ionic strength dependence of formation constants, complexation of molybdenum(VI) with glutamic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(5), 833–836. <https://doi.org/10.1021/je000074q>
- George, P., Dhabarde, N. R., & Chowdhury, P. (2017). Rapid synthesis of Titanium based Metal Organic framework (MIL-125) via microwave route and its performance evaluation in photocatalysis. *Materials Letters*, 186, 151-1541
- Gheorghe, A., Strudwick, B., Dawson, D. M., Ashbrook, S. E., Woutersen, S., Dubbeldam, D., & Tanase, S. (2020). Synthesis of chiral MOF-74 frameworks by post-synthetic modification by using an amino acid. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 26(61), 13957–13965. <https://doi.org/10.1002/chem.202002293>
- Gong, W., Chen, Z., Dong, J., Liu, Y., & Cui, Y. (2022). Chiral metal–organic frameworks. *Chemical Reviews*, 122(9), 9078–9144. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00740>
- Grajda, M., Staros, G., Jędrzejewska, H., & Szumna, A. (2022). Toward coordination cages with hybrid chirality: Amino acid-induced chirality on metal centers. *Inorganic Chemistry*, 61(29), 11410–11418. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01738>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Gowtham, B., Ponnuswamy, V., Pradeesh, G., Chandrasekaran, J., & Aradhana, D. (2018). MoO₃ overview: hexagonal plate-like MoO₃ nanoparticles prepared by precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6835–6843. <https://doi.org/10.1007/S10854-018-8670-7>
- Haghdoost, M. M., Zwettler, N., Golbaghi, G., Belaj, F., Bagherzadeh, M., Schachner, J. A., & Mösch-Zanetti, N. C. (2018). Diastereoselective synthesis and catalytic activity of two chiralcis-dioxidomolybdenum(VI) complexes: Diastereoselective synthesis and catalytic activity of two chiral cis -dioxidomolybdenum(VI) complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(22), 2549–2556. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800285>
- Han, X., Yang, X., Liu, G., Li, Z., & Shao, L. (2019). Boosting visible light photocatalytic activity via impregnation-induced RhB-sensitized MIL-125(Ti). *Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 143, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.010>
- Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., Sanchez, C., D'arras, L., Sassoie, C., Rozes, L., Mellot-Draznieks, C., & Walsh, A. (2013). Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, 135(30), 10942–10945. <https://doi.org/10.1021/ja405350u>
- Hosseinyzade, S. S., Zonoz, F. M., & Bahramian, B. (2018). Nanohybrid complexes with molybdenyl acetylacetonate, Schiff base and lacunary Keggin-type polyoxometalates: Synthesis and catalytic epoxidation of olefins in the presence of tert-butyl hydroperoxide. *Catalysis Letters*, 148(5), 1324–1335. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2354-z>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Hu, R., Zhang, X., Chi, K.-N., Yang, T., & Yang, Y.-H. (2020). Bifunctional MOFs-based ratiometric electrochemical sensor for multiplex heavy metal ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(27), 30770–30778. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06291>
- Hu, S. (2014, 30 septiembre). Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. CrystEngComm (RSC Publishing). DOI: 10.1039/c4ce01545b
- Hussain, M. Z., Bahri, M., Heinz, W. R., Jia, Q., Ersen, O., Kratky, T., Fischer, R. A., Zhu, Y., & Xia, Y. (2021). An in situ investigation of the thermal decomposition of metal-organic framework NH₂-MIL-125 (Ti). *Microporous and Mesoporous Materials: The Official Journal of the International Zeolite Association*, 316(110957), 110957. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110957>
- Ibrayeva, A., Imanbekova, Z., Abibulla, U., Tashenov, Y., Baptayev, B., & Balanay, M. P. (2025). Enhancing the stability and efficiency of eye-sensitized solar cells with MIL-125 metal-organic framework as an electrolyte additive. *Scientific Reports*, 15(1), 5883. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-89913-1>
- Im, J. H., Ko, N., Yang, S. J., Park, H. J., Kim, J., & Park, C. R. (2014). Enhanced water stability and CO₂ gas sorption properties of a methyl functionalized titanium metal–organic framework. *New Journal of Chemistry*, 38(7), 2752–2755. <https://doi.org/10.1039/c4nj00138a>
- Inonu, Z., Keskin, S., & Erkey, C. (2018). An emerging family of hybrid nanomaterials: Metal–organic framework/aerogel composites. *ACS Applied Nano Materials*, 1(11), 5959–5980. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01428>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Jaramillo Raquejo, D., & Palacio Espinosa, C. C. (2015). Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de alúmina [Tesis de pregrado, Ingeniería Física, Universidad EAFIT].
 Repositorio Institucional
 EAFIT. <https://repository.eafit.edu.co/handle/10784/8531>

Judmaier, M. E., Holzer, C., Volpe, M., & Mösch-Zanetti, N. C. (2012). Molybdenum(VI) dioxo complexes employing Schiff base ligands with an intramolecular donor for highly selective olefin epoxidation. *Inorganic Chemistry*, 51(18), 9956–9966.
<https://doi.org/10.1021/ic301464w>

Kim, H., Im, S. W., Kim, R. M., Cho, N. H., Lee, H.-E., Ahn, H.-Y., & Nam, K. T. (2020). Chirality control of inorganic materials and metals by peptides or amino acids. *Materials Advances*, 1(4), 512–524. <https://doi.org/10.1039/d0ma00125b>

Kim, S.-N., Kim, J., Kim, H.-Y., Cho, H.-Y., & Ahn, W.-S. (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. *Catalysis Today*, 204, 85–93.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.014>

Khan, N. A., & Jung, S. H. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 285, 11–23.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>

Leadley, S. R., Davies, M. C., Vert, M., Braud, C., Paul, A. J., Shard, A. G., & Watts, J. F. (1997). Probing the surface chemical structure of the novel biodegradable polymer poly(β -malic acid) and its ester derivatives using ToF-SIMS and XPS. *Macromolecules*, 30(22), 6920–

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

6928.

<https://doi.org/10.1021/MA9702612/ASSET/IMAGES/LARGE/MA9702612F00009.JPG>

Liu, Y., Li, J., Das, A., Kim, H., Jones, L. O., Ma, Q., Bedzyk, M. J., Schatz, G. C., Kratish, Y., & Marks, T. J. (2021). Synthesis and structure-activity characterization of a single-site MoO₂ catalytic center anchored on reduced graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 143(51), 21532–21540. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07236>

López, G. P., Castner, D. G., & Ratner, B. D. (1991). XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. *Surface and Interface Analysis*, 17(5), 267–272. doi:10.1002/sia.740170508

Lu, K.-Q., Li, Y.-H., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2021). Roles of graphene oxide in heterogeneous photocatalysis. *ACS Materials Au*, 1(1), 37–54. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00022>

Li, J., Q. Wu, and J. Wu, *Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods* 2016. 295-328.

Lyu, Z., Wang, H., & Li, S. (2023). Gram-scale synthesis of MIL-125 nanoparticles and their solution processability. *Chemical Science*, 14(30), 8255–8262. <https://doi.org/10.1039/D3SC02257A>

Mahmoudi, H., Bagherzadeh, M., Ataie, S., Kia, R., Heydar Moravej, S., Zare, M., Raithby, P. R., Ferlin, F., & Vaccaro, L. (2020). Synthesis and X-ray crystal structure of a Molybdenum(VI) Schiff base complex: Design of a new catalytic system for sustainable

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- olefin epoxidation. *Inorganica Chimica Acta*, 511(119775), 119775.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119775>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Martínez Q, H., Amaya, Á. A., Paez-Mozo, E. A., Martinez O, F., & Valange, S. (2021). Photo-assisted O-atom transfer to monoterpenes with molecular oxygen and a dioxoMo(VI) complex immobilized on TiO₂ nanotubes. *Catalysis Today*, 375, 441–457.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.053>
- Martínez Q., H., Paez-Mozo, E. A., & Martínez O., F. (2021). Selective photo-epoxidation of (R)-(+)- and (S)-(-)-limonene by chiral and non-chiral dioxo-mo(VI) complexes anchored on TiO₂-nanotubes. *Topics in Catalysis*, 64(1–2), 36–50. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01355-3>
- Martínez, R. (2017). Estructuras metal orgánica de titanio (MIL-125 y MIL-125-NH₂): síntesis, caracterización y evaluación de la actividad en procesos fotocatalíticos. Universidad Nacional de Colombia.
- Martínez, Z. (2017). *Estructuras metal-orgánicas de titanio (MIL-125 y MIL-125-NH₂): Síntesis y caracterización* [Trabajo de grado, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional UNAL.
- Medeiros Leão, G. S., Silva Ribeiro, M. D., Filho, R. L. de F., Saraiva, L. B., Peña-Garcia, R. R., Teixeira, A. P. de C., Lago, R. M., Freitas, F. A., de Sá Barros, S., Junior, S. D., Ruiz, Y. L., & Nobre, F. X. (2024). The synergic effect of h-MoO₃, α -MoO₃, and β -MoO₃ phase

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- mixture as a solid catalyst to obtain methyl oleate. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(44), 60103–60121. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08804>
- Moshe, H., Levi, G., & Mastai, Y. (2013). Polymorphism stabilization by crystal adsorption on a self-assembled monolayer. *CrystEngComm*, 15(44), 9203–9209. <https://doi.org/10.1039/C3CE41237G>
- Mouat, A. R., Lohr, T. L., Wegener, E. C., Miller, J. T., Delferro, M., Stair, P. C., & Marks, T. J. (2016). Reactivity of a carbon-supported single-site molybdenum dioxo catalyst for biodiesel synthesis. *ACS Catalysis*, 6(10), 6762–6769. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01717>
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corporation.
- Mounfield, W. P., III, Han, C., Pang, S. H., Tumuluri, U., Jiao, Y., Bhattacharyya, S., Dutzer, M. R., Nair, S., Wu, Z., Lively, R. P., Sholl, D. S., & Walton, K. S. (2016). Synergistic effects of water and SO₂ on degradation of MIL-125 in the presence of acid gases. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 120(48), 27230–27240. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09264>
- Moyano, L. Oxocompuestos de molibdeno (VI) y sus aplicaciones en el proceso de epoxidación de olefinas en líquidos iónicos. (2012). Departamento de química inorgánica. Universidad de Sevilla. (26-27)
- Mu, Q., Tian, W., Zhang, J., Li, R., & Ji, Y. (2024). Nanocrystalline porous materials for chiral separation: Synthesis, mechanisms, and applications. *Analytical Chemistry*, 96(20), 7864–7879. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c01178>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Navarrete, J. T. L., Hernández, V., & Ramírez, F. J. (1994). Vibrational spectra of [^{15}N]glutamic acid and [$^2\text{H}_4$]glutamic acid. *Journal of Raman Spectroscopy: JRS*, 25(11), 861–867. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250251104>
- Omrani, A., Deliballi, Z., Kaya, K., Kiskan, B., & Akgun, M. (2024). Catalytic role of nanoconfinement inside MIL-125 (ti) on the ring-opening polymerization of simple benzoxazines. *ACS Applied Polymer Materials*, 6(1), 253–264. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01902>
- Paez, M. Transferencia de oxígeno fotoestimulada con complejos de Mo (dioxo) anclados en TiO_2 . (2012) Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 36(139), 279-286. Retrieved March 21, 2023, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S037039082012000200011&lng=en&tlng=es.
- Pokorný, V., Lieberzeitová, E., Štejfa, V., Havlín, J., Fulem, M., & Růžicka, K. (2021). Heat capacities of l-arginine, l-aspartic acid, l-glutamic acid, l-glutamine, and l-asparagine. *International Journal of Thermophysics*, 42(11). <https://doi.org/10.1007/s10765-021-02911-z>
- Puerto, M. A., Costa, T. M. H., Jornada, J. A. H., & Balzaretti, N. M. (2018). Pyrolysis of α -aminoacids under high-pressure investigated by XPS, Raman and infrared spectroscopy. *Materials chemistry and physics*, 211, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.018>
- Rallapalli, & Ha. (2023). Glutamic Acid-Grafted Metal-Organic Framework: Preparation, Characterization, and Heavy Metal Ion Removal Studies. *Applied Chemistry for Engineering*, 34(5), 556–565. <https://doi.org/10.14478/ace.2023.1070>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Rassu, P., Cappai, L., Stagi, L., Liu, R., Enzo, S., Mulas, G., Garroni, S., Malfatti, L., Innocenzi, P., Ma, X., & Wang, B. (2024). Elucidating charge-transfer mechanisms and their effect on the light-induced reactivity of metastable MIL-125(Ti). *Applied Catalysis. B, Environmental*, 345(123692), 123692. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123692>
- Sánchez-Velandia, J. E., & Villa, A. L. (2022). Selective synthesis of high-added value chemicals from α -pinene epoxide and limonene epoxide isomerization over mesostructured catalysts: Effect of the metal loading and solvent. *Catalysis Today*, 394–396, 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.011>
- Saouma, C. T., Richard, S., Smolders, S., Delley, M. F., Ameloot, R., Vermoortele, F., De Vos, D. E., & Mayer, J. M. (2018). Bulk-to-surface proton-coupled electron transfer reactivity of the metal-organic framework MIL-125. *Journal of the American Chemical Society*, 140(47), 16184–16189. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09120>
- Seghir, I., Nebbache, N., Meftah, Y., Hachani, S. E., & Maou, S. (2019). DFT/TDDFT investigation on the electronic structure and spectroscopic properties of Cis-dioxomolybdenum (VI) complexes. *Acta Chimica Slovenica*, 66(3), 629–637. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5044>
- Smith, B. C. (2018, julio 1). *The C=O bond, part VI: Esters and the rule of three*. Spectroscopy Online. https://www.spectroscopyonline.com/view/co-bond-part-vi-esters-and-rule-three?utm_source=chatgpt.com
- Solís, R. R., Gómez-Avilés, A., Belver, C., Rodriguez, J. J., & Bedia, J. (2021). Microwave-assisted synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) for the solar photocatalytic degradation of aqueous emerging pollutants in batch and continuous tests. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106230. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106230>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Sreedhara, M. B., Matte, H. S. S. R., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2013). Synthesis, characterization, and properties of few-layer MoO₃. *Chemistry, an Asian Journal*, 8(10), 2430–2435. <https://doi.org/10.1002/asia.201300470>
- Sumby, C. (2012). MOF the chart: why a record-breaking surface area matters. En M. Neef (Ed.), *The Conversation*. <https://doi.org/10.64628/aa.54v6rnmw6>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Triana, M. A., López, A. F., & Camargo, R. J. (2015). *Síntesis, Caracterización y Evaluación Fotocatalítica de Puntos cuánticos de CdSe cubiertos con 2 tipos de Tioles*. *Información Tecnológica*, 26(5), 121–134. doi:10.4067/s0718-07642015000500016
- Villegas, M. Carpio, M. Vargas, E. ZUNO, F. (2021). Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
- Vitillo, J. G., Presti, D., Luz, I., Llabrés i Xamena, F. X., & Bordiga, S. (2020). Visible-light-driven photocatalytic coupling of benzylamine over titanium-based MIL-125-NH₂ metal–organic framework: A mechanistic study. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 124(43), 23707–23715. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06950>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

- Xiao, J.-D., & Jiang, H.-L. (2019). Metal–organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 52(2), 356–366. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00521>
- Wade, L. G. (2012). *Química orgánica* (Vol. 1, Xa ed.). Pearson, pp. 293-294.
- Wang, H, Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Chen, X., & Li, H. (2015). Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.03>
- Wang, J., Li, Y., Li, H., Wang, J., & Li, H. (2018). Reversible Fluorescence Switching of Metal-Organic Framework Nanoparticles for Use as Security Ink and Detection of Pb²⁺ Ions in Aqueous Media. *Inorganic Chemistry*, 57(19), 12128-12135. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01713
- Wang, Q., & Astruc, D. (2020). State of the Art and Prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews*, 120(2), 1438-1511. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>
- Wang, S., Wahiduzzaman, M., Davis, L., Tissot, A., Shepard, W., Marrot, J., Martineau-Corcós, C., Hamdane, D., Maurin, G., Devautour-Vinot, S., & Serre, C. (2018). A robust zirconium amino acid metal-organic framework for proton conduction. *Nature Communications*, 9(1), 4937. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07414-4>

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Weiss, I. M., Muth, C., Drumm, R., & Kirchner, H. O. K. (2018). Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine. *BMC Biophysics*, 11, 2. <https://doi.org/10.1186/s13628-018-0042-4>

Workman, J. (2001). *Handbook of organic compounds: Methods and interpretations*. Academic Press.

Wu, S., Xing, X., Wang, D., Zhang, J., Chu, J., Yu, C., Wei, Z., Hu, M., Zhang, X., & Li, Z. (2020). Highly ordered hierarchically macroporous MIL-125 with high specific surface area for photocatalytic CO₂ fixation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(1), 148–153. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04829>

Yarchak, V. A., Kulikov, L. A., Maximov, A. L., & Karakhanov, E. A. (2023). Epoxidation of olefins in the presence of molybdenum catalysts based on porous aromatic frameworks. *Petroleum Chemistry*, 63(3), 327–335. <https://doi.org/10.1134/s0965544123010012>

Yuan, G., Tan, L., Wang, P., Wang, Y., Wang, C., Yan, H., & Wang, Y.-Y. (2022). MOF-COF composite photocatalysts: Design, synthesis, and mechanism. *Crystal Growth & Design*, 22(1), 893–908. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01071>

Yue, K., Zhang, X., Jiang, S., Chen, J., Yang, Y., Bi, F., & Wang, Y. (2021). Recent advances in strategies to modify MIL-125 (Ti) and its environmental applications. *Journal of Molecular Liquids*, 335(116108), 116108. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116108>

Zeng, W., Chen, G., Zhang, Y., Wu, K., & Liang, Z. (2012). Studies on the UV spectrum of poly(γ -glutamic acid) based on development of a simple quantitative method. *International*

MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Journal of Biological Macromolecules, 51(1–2), 83–90.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.04.005>

Zhai, B., Chen, Y., & Liang, Y. (2019). In situ preparation of Ag₃VO₄/MOFs composites with enhanced visible-light-driven catalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, 21(12).
<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4704-1>

Zhong, Z., & Zhang, L. (2021). Optimized rapid flame synthesis of morphology-controlled α -MoO₃ layered nanoflakes. *Journal of Nanoparticle Research*, 23(5), 1–11.
<https://doi.org/10.1007/S11051-021-05236-Y/FIGURES/10>

Zubavichus, Y., Fuchs, O., Weinhardt, L., Heske, C., Umbach, E., Denlinger, J. D., & Grunze, M. (2004). Soft X-Ray-Induced Decomposition of Amino Acids: An XPS, Mass Spectrometry and NEXAFS Study. *Radiation Research*, 161(3), 346–358.
[doi:10.1667/rr3114.1](https://doi.org/10.1667/rr3114.1)

Apéndices

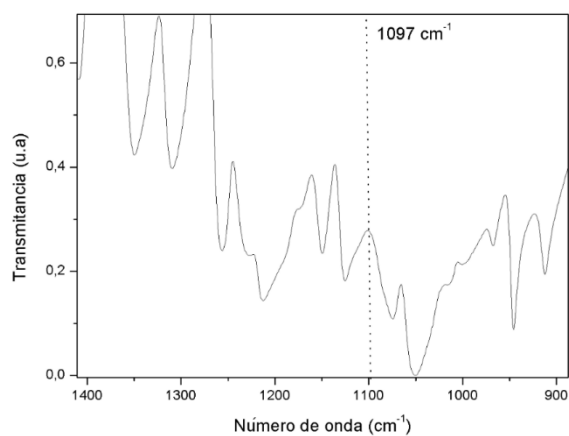
Apéndice A.

Reporte entregado por TOPAS de los índices de Miller para la MOF MIL-125(Ti)

2θ (°)	d (Å)	Índices de Miller (h k l)
6,77458	13,03714	(1 0 1)
9,45175	9,34957	(2 0 0)
7,71899	9,09308	(0 0 2)
11,63785	7,59776	(2 1 1)
15,01314	5,89635	(3 0 1)
15,35297	5,76659	(1 0 3)
16,56517	5,34723	(2 2 2)
17,87878	4,95721	(3 1 2)
18,96858	4,67479	(4 0 0)
19,50879	4,54654	(0 0 4)

Apéndice B.

Espectro IR del ácido L-glutámico



MOF MIL-125 FUNCIONALIZADA

Apéndice C.*Espectro IR del $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$* 