



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ENREJADOS
ORGANOMETÁLICOS PARA SU POSIBLE USO EN ALMACENAMIENTO
DE HIDRÓGENO”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

PRESENTA

I.Q.I. JUAN LUIS SILVA SÁNCHEZ

DIRECTORES DE TESIS

DRA. MARÍA DEL ROSARIO RUÍZ GUERRERO

DR. EDILSO REGUERA RUÍZ



MÉXICO D.F. AGOSTO 2014.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 13:00 horas del día 4 del mes de Junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de _____

para examinar la tesis titulada:
Síntesis y caracterización de enrejados organometálicos para su posible uso en almacenamiento de hidrógeno.

Presentada por el alumno:

Silva Sánchez Juan Luis
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)
Con registro:

B	1	2	0	2	5	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dra. María del Rosario Ruíz Guerrero.

Dr. Edilso Reguera Ruíz.

Dr. David Jaramillo Viguera.

Dra. Irina Victorovna Lijanovna.

Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez.

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. David Jaramillo Viguera.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 04 del mes de Agosto del año 2014, el que suscribe Juan Luis Silva Sánchez alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B120252, adscrito al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. María del Rosario Ruíz Guerrero y Dr. Edilso Reguera Ruíz y cede los derechos del trabajo titulado “Síntesis y caracterización de enrejados organometálicos para su posible uso en almacenamiento de hidrógeno” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones luissilva0988@gmail.com o luissilva091188@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Juan Luis Silva Sánchez.

ÍNDICE GENERAL

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES	VII
AGRADECIMIENTOS	VIII
RESUMEN.....	IX
INTRODUCCIÓN.....	X
JUSTIFICACIÓN.....	XII
HIPÓTESIS.	XII
OBJETIVO GENERAL.....	XII
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	2
INTRODUCCIÓN.....	2
I.1. BASES DE SCHIFF.	2
I.1.1. Mecanismo de síntesis de bases de Schiff.	3
I.1.2. Compuestos de coordinación a partir de bases de Schiff.....	4
I.2. ANTECEDENTES DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CON BASES DE SCHIFF.	6
I.3. PROBLEMÁTICA DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.....	11
I.3.1. La teoría de Hubbert.....	12
I.4. EL HIDRÓGENO.....	12
I.4.1. El hidrógeno como combustible.....	13
I.4.2. Celda de combustible.	14
I.5.3 Formas de almacenamiento del hidrógeno.....	15
I.5. FACTORES A CONSIDERAR PARA LA ADSORCIÓN DEL HIDRÓGENO.....	22
I.5.1. Interacciones electrostáticas.....	22
I.5.2. Interacciones dispersivas.....	23
I.5.3. Interacciones de coordinación.....	24
1.6. POROSIDAD.....	25
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
INTRODUCCIÓN.....	27
II.1. SÍNTESIS DE LIGANTES ORGÁNICOS.....	28
II.1.1. Síntesis del ligante Salen.....	28
II.1.2. Síntesis del ligante Saloph.....	29

II.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS.....	29
II.2.1. Síntesis del complejo Co-Salen.....	29
II.2.2. Síntesis del complejo Co-Saloph.....	30
II.2.3. Síntesis del complejo Ni-Salen.....	31
II.2.4. Síntesis del complejo Ni-Saloph.....	32
II.3. SÍNTESIS DEL MOF´s.....	32
II.3.1. Síntesis del MOF Co-Salen empleando como disolvente H ₂ O/Dimetilformamida (DMF).....	32
II.3.2. Síntesis del MOF Co-Saloph empleando como disolvente H ₂ O/DMF.	33
II.3.3. Síntesis del MOF Co-Salen en H ₂ O.....	34
II.3.4. Síntesis del MOF Co-Saloph en H ₂ O.....	35
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
INTRODUCCIÓN.....	36
III.1. Ligantes.....	36
III.1.1. Ligante Salen.....	37
III.1.2 Ligante Saloph.....	42
III.2. Complejos organometálicos.....	47
III.2.1. Complejo Co-Salen.....	48
III.2.2. Complejo Co-Saloph.....	51
III.3.3. Complejo Ni-Salen.....	54
III.2.4. Complejo Ni-Saloph.....	58
III.3. MOF´s.....	63
III.3.1. CARACTERIZACIONES DE MOF´s.....	66
III.3.1.2. Curvas termogravimétricas.....	69
III.3.1.3. Difracción de rayos X.....	72
III.3.2. Resolución y refinamiento de las estructuras de los MOF´s sintetizados.	74
III.3.3. Pruebas de adsorción de hidrógeno.....	82
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	93
REFERENCIAS.....	95
ANEXOS.....	99
Anexo A. Técnica de atmósfera inerte.....	99

Anexo B. Síntesis solvotermal.	100
Anexo C. Método para resolución y refinamiento de nuevas estructuras.	102
<u>Anexo D. Posiciones atómicas.</u>	105

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

Al **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL** por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y por ser mi segunda casa durante varios años.

Al **CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA** por darme la oportunidad de continuar con mis estudios de posgrado.

Al **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA UNIDAD LEGARIA** por todas las facilidades otorgadas para la elaboración de éste trabajo.

Al **CENTRO DE NANOCIENCIAS Y MICRO Y NANOTECNOLOGÍAS** por el apoyo en la realización de las caracterizaciones necesarias para éste trabajo.

Al **CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA** por la beca otorgada que me permitió llevar a cabo mis estudios.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a **Dios** por todas las bendiciones que me ha dado a lo largo de mi vida, por ayudarme e iluminarme en esta etapa de mi vida académica.

A toda mi familia que siempre me estuvo acompañando en todo momento, en especial:

A mi **mamá Lupe** por todos sus consejos y enseñanzas y por siempre creer en mí y hacerme ver que nunca debo de darme por vencido y luchar por lo que quiero.

A mi **papá Jesús** que siempre estuvo cerca de mí transmitiéndome todo su cariño y amor, y que a pesar de que ahora ya no está físicamente con la familia, ahora es un ángel que desde el cielo nos acompañará en todo momento de la vida.

A mi **tío Jesús** por ser un segundo padre para mí y por todos sus consejos que me han ayudado a ser una mejor persona.

A mi **prima Blanca** por ser una hermanita para mí, por todos los momentos vividos y por enseñarme que siempre debo sonreír aún en los momentos más difíciles.

A la **Dra. Rosario** le agradezco la confianza y la paciencia que me tuvo en la elaboración de éste trabajo a lo largo de la maestría, le agradezco por sus consejos, no sólo en el ámbito escolar, sino también en el ámbito personal que me ayudarán a lo largo de mi vida.

Al **Dr. Edilso** le agradezco por todo el apoyo otorgado que fue indispensable para la elaboración de éste trabajo además por ser un extraordinario ser humano.

A mis compañeros y grandes amigos del laboratorio, **Fabián, Andrés, Elaine, Carolina, Gerardo, Uriel, Abigail, Carlos y Rebeca**, por todo su apoyo y amistad y haber hecho de mi etapa de la maestría un trayecto de vivencias y de muy buenos momentos que nunca olvidaré, en especial quiero agradecerle a una persona muy especial en mi vida, **Paulina**, por todo el apoyo incondicional, por confiar en mí y por nunca separarse de mi lado aún en los momentos más complicados y por enseñarme que debo de perseverar para alcanzar mis sueños.

A todos los compañeros del CICATA Legaria que me ayudaron en las caracterizaciones, **Claudia, Neil, Osiry** y al **Dr. Julio Duque** por sus valiosas aportaciones en el trabajo.

A todos lo que contribuyeron de alguna u otra forma en la elaboración de éste trabajo.

RESUMEN.

Los materiales tipo MOF han sido objeto de estudio para varios grupos de investigación debido a sus potenciales aplicaciones en adsorción molecular y procesos de separación, su principal ventaja es que pueden ser diseñados para generar distintos tamaños de cavidades, además éste tipo de materiales se sintetizan a partir de precursores de bases de Schiff acomplejadas con Co^{2+} y Ni^{2+} . El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la capacidad de éstos materiales para la adsorción de hidrógeno, a continuación se describe brevemente el contenido de cada capítulo del trabajo.

El primer capítulo aborda primeramente una revisión bibliográfica y el interés de los ligantes tipo Salen, enseguida se discute la problemática de los combustibles fósiles, las alternativas que se han explorado por diversos grupos de investigación para aminorar este problema y las tecnologías desarrolladas para el almacenamiento de hidrógeno.

En el segundo capítulo, se explica a detalle *i)* el procedimiento experimental de la síntesis de las bases de Schiff, las cuales se emplearon posteriormente en *ii)* la síntesis de los complejos organometálicos obtenidos a partir de las primeras, en donde fue necesario usar la técnica de atmósfera inerte para su preparación y finalmente *iii)* el detalle experimental para la síntesis de los enrejados organometálicos.

En el tercer capítulo se describe el procedimiento que se siguió para proponer las estructuras más probables de los materiales porosos sintetizados, el refinamiento de las estructuras completando la información estructural disponible con datos espectroscópicos (IR, ^1H RMN, Masas).

Finalmente en el cuarto capítulo se analizan los resultados obtenidos y se discute cuál de los materiales sintetizados mostró un mejor comportamiento respecto a la adsorción de hidrógeno, el porqué y que impacto tienen los disolventes en la formación de los diversos materiales porosos obtenidos.

INTRODUCCIÓN.

Hasta el año de 1995, se conocían básicamente dos tipos de materiales microporosos: sólidos inorgánicos y materiales basados en carbón. Sin embargo, en las últimas dos décadas, han surgido una variedad de nuevos materiales micro y mesoporosos que son preparados a partir de ligantes orgánicos acomplejados con metales de transición, éstos materiales son polímeros de coordinación también conocidos como enrejados organometálicos por la traducción del inglés *Metal Organic Frameworks*, MOF's, siglas con las que más ampliamente se les asocia en cualquier lengua. Éste tipo de materiales han sido objeto de estudio por de investigación por su amplia variedad de aplicaciones que se les ha descubierto como adsorción física [1] catálisis heterogénea [2] e intercambio iónico [3] porque éstos materiales poseen propiedades fisicoquímicas relacionadas con su gran área superficial interna, según la literatura pueden ser mayores a $6000 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ [4] [5] [6] y porosidad de 2 a 50 nm. [1] [7].

Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos que se pueden emplear como ligantes en la formación de los polímeros de coordinación un ligante es un compuesto orgánico que tiene la función de unir dos o más compuestos para la formación de estructuras enrejadas [8]. Dentro de éstos encontramos los ligantes tipo Salen (ver Figura 1) que toma su nombre del ligante N,N bis saliciliden etilendiamina (ver Figura 1 E), [9] y que pertenece a la gran familia de las bases de Schiff, cuyo interés principal de exploración en la preparación de enrejados organometálicos radica en sus centros básicos de los grupos imino ($-\text{C}=\text{N}-$) e hidroxilo ($-\text{OH}$) los cuales tienen la facilidad de coordinarse con centros activos metálicos, formando así complejos tetradentados.

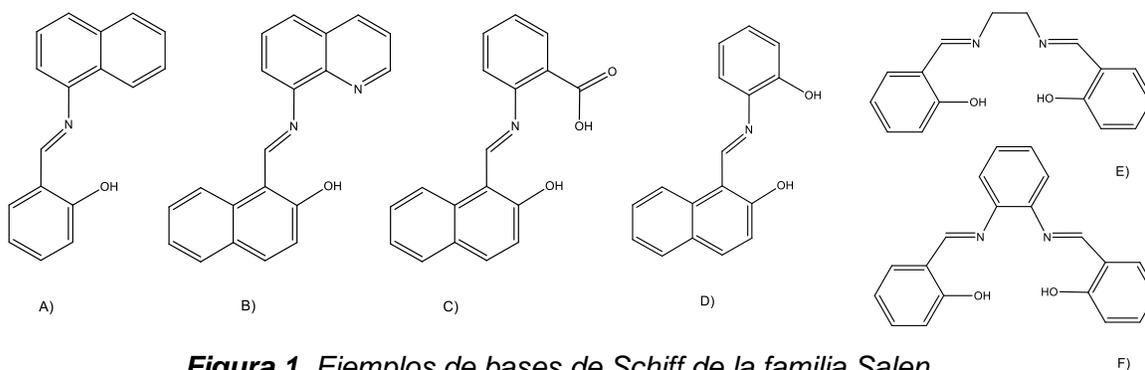


Figura 1. Ejemplos de bases de Schiff de la familia Salen.

Un catión metálico en el centro de un ligante equivale a tener un sitio activo dentro de la estructura, considerando el efecto de las interacciones fisicoquímicas en el seno de la una

estructura orgánica [10] y promoviendo su la unión a otras unidades orgánicas, conocidas como eslabones) es posible diseñar estructuras poliméricas. Ahora bien, debido a la facilidad de modificación estructural de las bases de Schiff resulta de gran interés su uso en la preparación de materiales enrejados micro y mesoporosos. Esta idea da el sustento para pensar en la elaboración de una serie de compuestos con áreas superficiales que pueden servir como receptáculos en el almacenamiento de hidrógeno gracias a las diversas interacciones físicas que pueden aprovecharse del catión metálico presente en el complejo de coordinación, buscando en todo momento la reversibilidad del proceso de almacenamiento del gas sin alterar sus propiedades físico-químicas.

En el presente trabajo, se sintetizaron diversos materiales mesoporosos cristalinos a partir de complejos metálicos M-(Salen) donde M= Co^{2+} o Ni^{2+} , para evaluar su capacidad en la adsorción de hidrógeno.

JUSTIFICACIÓN.

El aumento en el número de publicaciones que se interesan en la síntesis y formación de nuevos materiales porosos, los enrejados organometálicos o polímeros de coordinación constituyen una reciente línea de interés para su posible adsorción de hidrógeno debido a la alta porosidad que presentan y por sus sitios activos que en combinación con sus grandes áreas superficiales (mayor a 6000 m²) favorecen la adsorción de gases debido a las interacciones físicoquímicas que se llevan a cabo.

HIPÓTESIS.

A través de las estructuras organometálicas tipo M(Salen) donde M es Co²⁺ o Ni²⁺ y empleando Zn²⁺ como metal coordinante, es posible *diseñar* y *resolver* estructuras metal-orgánicas mesoporosas, con la posibilidad de adsorber hidrógeno debido a que las interacciones físicas que se presentan en ésta clase de materiales se ven favorecidas cuando se incluyen cationes metálicos.

OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar, caracterizar desde el punto de vista químico y *resolver* de acuerdo a un algoritmo apropiado para estructuras cristalinas diversos enrejados organometálicos formadas a partir de complejos del tipo M(Salen); M: Co²⁺ o Ni²⁺ y Zn²⁺, así como evaluar la posibilidad de almacenar hidrógeno en estos materiales.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

INTRODUCCIÓN.

En éste capítulo se expone un resumen de las investigaciones que hasta hoy han empleado ligantes tipo Salen en su estructura para los llamados enrejados organometálicos o MOF's, la importancia y las ventajas de las bases de Schiff en la formación de éstos polímeros de coordinación. Se abordará la problemática del uso de los combustibles fósiles, así como las alternativas que han surgido en el estudio del hidrógeno como combustible y finalmente las técnicas que se han estudiado para su almacenamiento y manejo.

I.1. BASES DE SCHIFF.

Es necesario conocer las propiedades químicas de éste tipo de compuestos orgánicos para la comprensión de la manera en que forman los polímeros de coordinación que son el objeto de estudio, al ser los precursores fundamentales que forman parte de las estructuras de los MOF's que se sintetizaron en éste trabajo y por aportar a éstos propiedades fisicoquímicas que serán abordadas más adelante.

Desde 1864 el alemán Hugo Schiff descubrió la condensación de grupos carbonilos con aminas primarias, para formar las bases de Schiff, que son ligantes polidentados acíclicos. [11] Este tipo de compuestos son sustancias insolubles en agua y solubles en disolventes inorgánicos, que dan productos conocidos como iminas, que contienen el doble enlace C=N (ver Figura 1.1). Las bases de Schiff representan modelos estereoquímicos estables tanto por su accesibilidad preparativa, como por su variabilidad estructural, dada la diversidad existente de aminas y compuestos con grupos carbonilo.

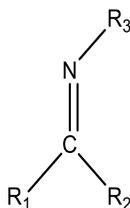


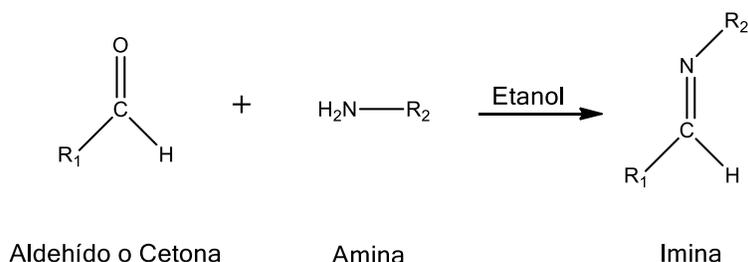
Figura 1.1. Estructura general de una base de Schiff.

En la actualidad, los compuestos del tipo base de Schiff coordinados con metales reciben gran atención, [7] [12] [13] ya que pueden servir como modelos para sistemas macrocíclicos en sistemas biológicos como metalporfirinas y antibióticos formando complejos con metales de tierras raras o de transición ya que poseen peculiares propiedades químicas que son promovidas por el par de átomos de nitrógeno y oxígeno que contienen, espectroscópicas y magnéticas y pueden funcionar como agentes de contraste en resonancia magnética nuclear y en sensores para terapia fotodinámica y diagnóstico biomédico [14].

Los ligantes tipo Salen también han sido estudiados por su capacidad catalítica [15] y por la capacidad de actuar como transportadores de oxígeno o de un gas que interacciona con ellos [16]. Dichas propiedades dependen del metal que se une al ligante, así como de la estructura de éste.

I.1.1. Mecanismo de síntesis de bases de Schiff.

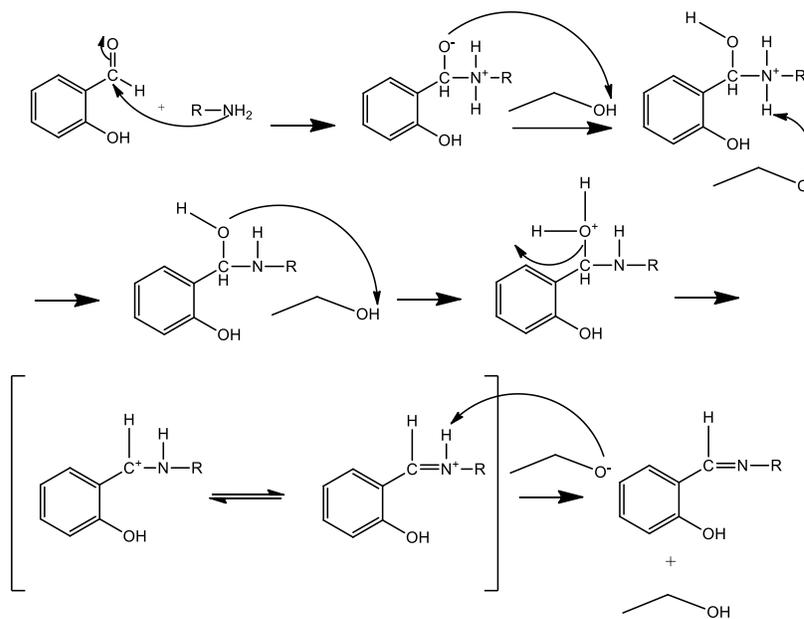
En condiciones adecuadas, el amoníaco o una amina primaria reaccionan con una cetona o un aldehído para formar una imina (Esquema 1.1). Las iminas son análogos nitrogenados de las cetonas y aldehídos, con un doble enlace entre carbono y nitrógeno en lugar del grupo carbonilo. Al igual que las aminas, las iminas son básicas, por lo que a las iminas sustituidas se las denomina bases de Schiff. La formación de una imina es un ejemplo de un tipo muy amplio de reacciones conocidas como condensaciones, reacciones en las que dos (o más) compuestos orgánicos se combinan, con pérdida de agua o de otra molécula pequeña.



Esquema 1.1. Obtención general de una imina.

El mecanismo de formación de iminas mostrado en el Esquema 1.2 comienza con la adición de un nucleófilo básico de la amina al grupo carbonilo. El ataque de la amina,

seguido de la protonación del átomo de oxígeno (y la desprotonación del átomo de nitrógeno), da lugar a un intermedio inestable denominado carbinolamina [17].



Esquema 1.2. Mecanismo general de obtención de una base de Schiff.

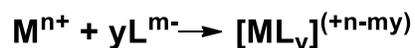
Una carbinolamina se transforma en una imina mediante la pérdida de agua y la formación de un doble enlace: deshidratación. Esta deshidratación sigue el mismo mecanismo que la deshidratación de un alcohol mediante catálisis ácida. La protonación del grupo hidroxilo transforma en un buen grupo saliente al agua. El catión resultante está estabilizado por una estructura de resonancia con todos los octetos completos y con la carga positiva localizada en el nitrógeno. La pérdida de un protón da lugar a la imina.

La formación de iminas es reversible y la mayoría de la iminas se pueden volver a hidrolizar para obtener la amina y la cetona o aldehído iniciales. El principio de reversibilidad microscópica establece que la reacción inversa que se produce en las mismas condiciones debería seguir el mismo camino pero en orden inverso, por lo tanto, el mecanismo para la hidrólisis de una imina es el mecanismo inverso al de su formación. [11].

I.1.2. Compuestos de coordinación a partir de bases de Schiff.

Un compuesto de coordinación es el conjunto formado por un átomo o ion metálico central, rodeado por un número de iones, átomos o moléculas, que reciben el nombre de ligantes.

La formación de un compuesto de coordinación se puede interpretar como una reacción entre un ácido de Lewis y una base de Lewis, entre los que se establece un enlace covalente coordinado o dativo (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Reacción general de obtención de complejos organometálicos.

Las bases de Schiff, que son ligantes tetradentados forman enlaces de coordinación con los metales a través de los nitrógenos de los grupos imino y los oxígenos de los grupos hidroxilos. La gran versatilidad de éstos compuestos proviene de la capacidad que tiene de acomodar diferentes metales con diversos estados de oxidación en un entorno fácilmente alterable. Sin embargo, existe una escasez de estudios sobre la formación de complejos en solución, lo que puede atribuirse tanto a la insolubilidad en agua de las bases de Schiff y de sus complejos metálicos, como la inestabilidad generalmente observada de las bases en solución acuosa a causa de su descomposición hidrolítica para dar lugar a los fragmentos orgánicos de partida [18] .

I.1.2.1. Número de coordinación.

El número de coordinación es el número de pares de electrones que son aceptados por un átomo central, el cual en su gran mayoría es un átomo de los elementos pertenecientes al bloque *d* o elemento de transición y éste es determinado por el número de ligantes unidos directamente al átomo metálico central. La esfera de coordinación interna contiene a los ligantes unidos al metal central.

I.1.2.2. Clasificación de los ligantes.

Los ligantes se clasifican en dos tipos, por el número de átomos directamente unidos al metal o por los tipos de enlaces unidos al metal y se describen a continuación:

- 1)** En base al número de átomos directamente unidos al átomo central, pudiendo ser monodentados, bidentados, tridentados y en general polidentados (limitado por la capacidad de coordinación del átomo central). Los ligantes polidentados se denominan ligantes quelatos, porque al unirse al átomo central actúan como una

pinza que forma un anillo, llamado anillo “quelato”. Así ocurre con la etilendiamina (en): $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

- 2) En base al tipo de enlace que establecen con el átomo metálico.
 - a) Ligantes que no tienen disponibles electrones π y tampoco orbitales vacantes, de tal forma que se coordinan sólo a través del enlace σ . Ejemplos son: H^- , NH_3 , $(\text{SO}_3)^{2-}$, RNH_2 .
 - b) Ligantes con dos o tres pares de electrones libres que pueden desdoblarse en un par de energía menor y formar un enlace σ , y los otros se convierten en pares electrónicos π , con una energía mayor. Ejemplos son: $(\text{N}_3)^-$, O_2 , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{OH})^-$, $(\text{S}_2)^-$.
 - c) Ligantes que tienen pares de electrones de enlace σ y orbitales π de antienlace vacíos de baja energía, los cuales pueden aceptar electrones de orbitales d del metal, que están orientados de forma adecuada. Ejemplos son: CO , R_3P , R_3As , Br^- , I^- , CN^- , piridina, donde R es un grupo alquilo.
 - d) Ligantes que carecen de pares de electrones libres, pero que tienen electrones π de enlaces insaturados. Ejemplos son los alquenos, alquinos, bencenos.
 - e) Ligantes que pueden formar dos enlaces σ con dos átomos metálicos separados y, en consecuencia, actúan como puentes. Ejemplos son $(\text{OH})^-$, Cl^- , F^- , $(\text{NH}_2)^-$, O_2 , CO .

I.2. ANTECEDENTES DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CON BASES DE SCHIFF.

Un complejo con características similares al de las bases de Schiff por ser tetradentado y tener sitios básicos en los que existe una capacidad de coordinación equivalente, fue empleado en el año 2004 para preparar enrejados organometálicos: $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$, donde cyclam es el 1, 4, 8,11- tetraazaciclotetradecano, el cuál es un compuesto de coordinación donde los cuatro átomos de nitrógeno están coordinados a un átomo central de níquel Su estructura se representa en la Figura 1.2. [7].

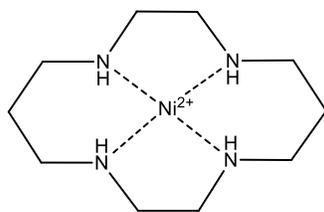


Figura 1.2. Estructura general del 1, 4, 8,11- tetraazaciclotetradecano.

Con esta los autores [19] reportaron la síntesis de un MOF denominado $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{bpydc})]5\text{H}_2\text{O}$, conformando la unidad monomérica señalada. Figura 1.3

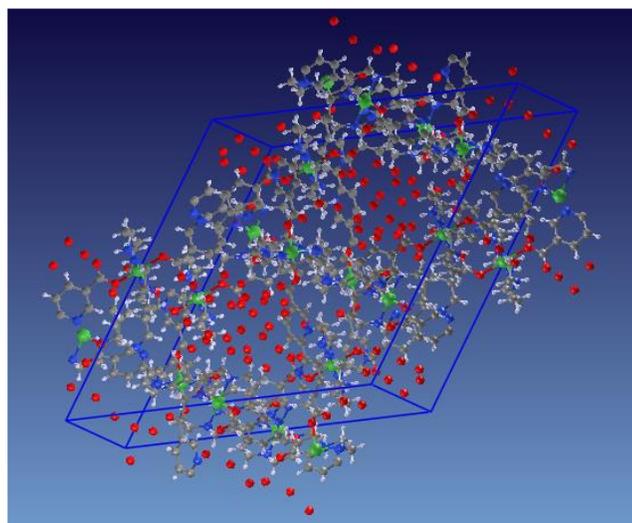


Figura 1.3. Estructura del MOF $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{bpydc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, donde las esferas verdes representan un átomo de Ni, las rojas O, las azules N, las grises C y las blancas H.

Los datos cristalográficos reportados para esta estructura son:

Grupo espacial R -3 (148) - trigonal Celda $a=26.019(1) \text{ \AA}$ $c=11.3009(4) \text{ \AA}$ $c/a=0.4343$,
 $V=6625.59(40) \text{ \AA}^3$ $Z=9$

Para la obtención del polímero de coordinación se utilizó el compuesto mostrado en la Figura 1.3 con un ácido dicarboxílico (2,2-bipiridil, 5,5-dicarboxilato de sodio) formándose así la unidad monomérica que se coordina a otro equivalente, por el átomo metálico. En las pruebas de adsorción de hidrógeno reportadas se observa un rendimiento de 1.1%w a 77 K y 1 atm siendo térmicamente estable a 300 °C.

Dong, Tai Wei. *et al* en el año 2011 reportaron la síntesis de un nuevo material a partir de un complejo tipo Salen acomplejado con níquel, la unidad monomérica se muestra en la Figura 1.4.

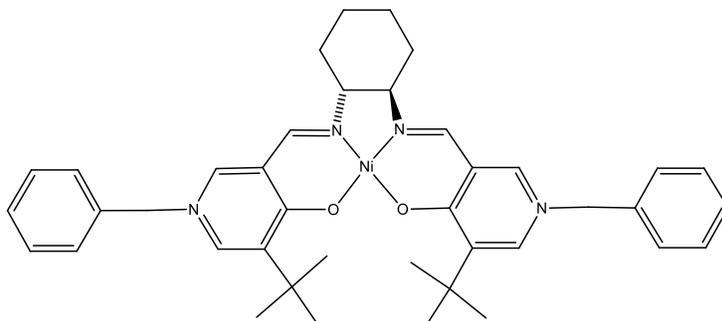


Figura 1.4. Estructura del ligante (*R, R*)-(-)-*N, N'*-bis (3-*tert*-butil-5-(4-etinil-piridil) saliciliden)-1,2-diamino ciclohexano.

A través de la caracterización termogravimétrica se confirmó que el material resulta estable hasta los 420 °C, en la Figura 1.5 se muestra el empaquetamiento atómico dentro de la celda unitaria del material.

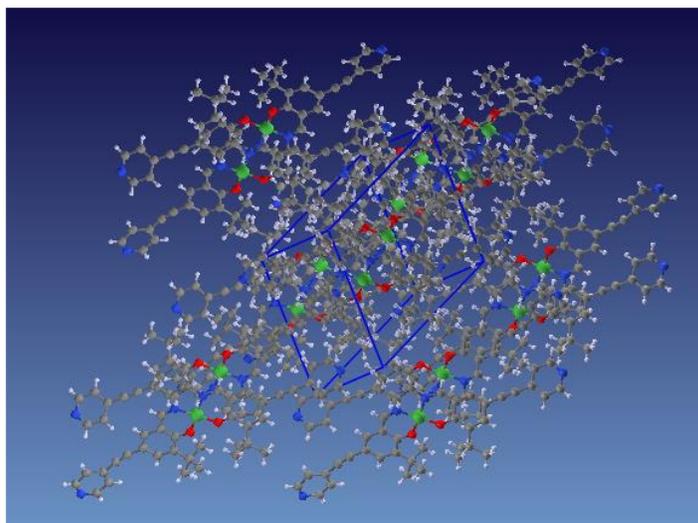


Figura 1.5. Polímero de coordinación del (*R, R*)-(-)-*N, N'*-bis (3-*tert*-butil-5-(4-etinil-piridil) saliciliden)-1,2-diamino ciclohexano, donde las esferas verdes representan un átomo de Ni, las rojas O, las azules N, las grises C y las blancas H.

Los datos cristalográficos reportados para esta estructura son:

Grupo espacial P 1 – triclínica; Celda; $a=11.896(2)$ Å $b=12.571(3)$ Å $c=13.197(3)$ Å
 $\alpha=65.61(3)^\circ$ $\beta=73.90(3)^\circ$ $\gamma=75.87(3)^\circ$, $V=1707.87(60)$ Å³ $Z=2$

Banglin Chen, *et al* en el año 2011 reportaron la síntesis de dos nuevos materiales porosos a partir de un compuesto tipo base de Schiff coordinado con cobre cuya unidad monomérica es mostrada en la Figura 1.6.

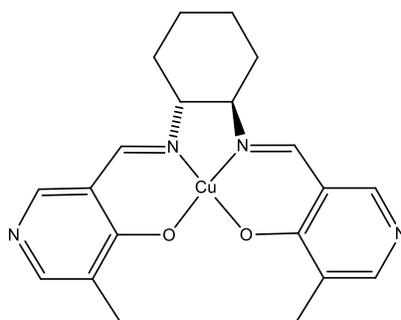


Figura 1.6. Complejo organometálico de cobre $Cu(\text{piridil})\text{-}1,2$ diamino-ciclohexano

Éstos materiales poseen una excelente área superficial de $817 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [9] dicha propiedad hace que éstos materiales sean considerados para la adsorción de gases. La unidad polimérica del material es mostrada en la Figura 1.7.

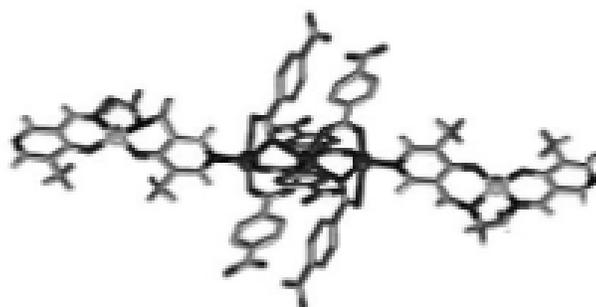


Figura 1.7. Estructura del MOF ($[Zn_3(\text{bdc})_3Cu(\text{Pyen})]$)

Das, M. *et al*. en el año 2012 reportaron la síntesis de cuatro nuevos materiales porosos, a partir de dos complejos organometálicos de cobre mostrados en las Figuras 1.8 y 1.9,

los cuales se hicieron reaccionar con dos diferentes eslabones (linkers) de ácidos dicarboxílicos y se adicionó a la estructura metales de transición Cd^{2+} y Zn^{2+} para que en conjunto con el ácido dicarboxílico correspondiente se coordinara al complejo de cobre y de ésta manera lograr formarse el compuesto enrejado deseado (ver Figura 1.10). [20]

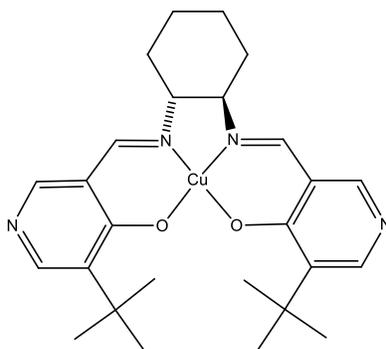


Figura 1.8. Complejo Cu (Salicil Piridil tert-Butil) 1,2 diamino ciclohexano

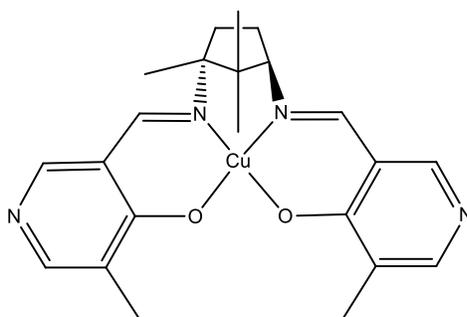


Figura 1.9. Complejo Cu (Salicil Piridil Metil) 1,3 diamino 1, 2,2 trimetil ciclopentano.

Éstos materiales se utilizaron para la separación de alcoholes, mostrando una eficiencia de 82.4% en su separación.

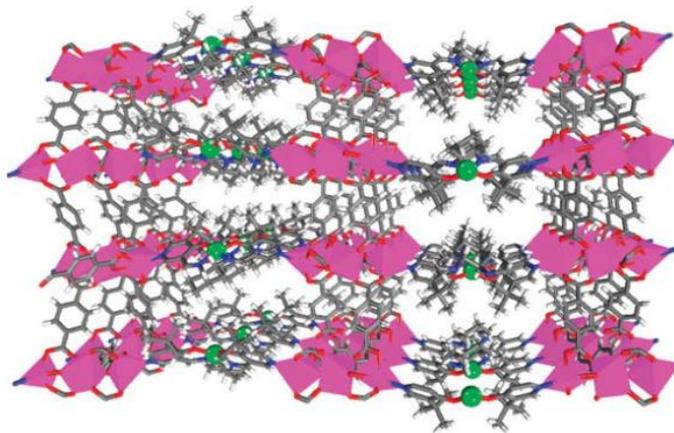


Figura 1.10. Estructura del MOF $Cd_3(bdc)_3[Cu(SalPytBuCy)](G)_x$.

I.3. PROBLEMÁTICA DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.

Entre los aspectos que favorecen el uso de los derivados del petróleo (ver Figura 1.12) destacan su gran capacidad calorífica de 191 KJ/mol, y su fácil transportación. Los combustibles fósiles son cruciales para la economía mundial. En particular, la gasolina es una mezcla de hidrocarburos derivada del petróleo y en la actualidad es el combustible más utilizado. La gasolina es un combustible líquido cuyo poder calorífico es de 46.8 kJ/kg, a una densidad de 700 kg/m³ a 20 °C y 1 atm, para mejorar su capacidad antidetonante y hacerla menos corrosiva, la gasolina contiene aditivos como el tetraetilo de plomo que es contaminante atmosférico [21]. Sin embargo, en aproximadamente 200 años la sociedad humana habrá consumido todas las reservas del petróleo [22]. Además, que el uso constante y desmedido de combustibles fósiles está podría estar contribuyendo al calentamiento global, debido a las altas emisiones de dióxido de carbono que produce la combustión de los mismos [22].

La Tabla 1.1 nos muestra una comparación de algunas propiedades del hidrógeno con la gasolina destacando la capacidad calorífica del hidrógeno que es aproximadamente tres veces mayor que la gasolina [23].

Tabla 1.1. Comparación entre el hidrógeno y la gasolina [5].

	Poder calorífico (KJ/mol)	Productos de combustión	Punto de ebullición (°C)
Hidrógeno	572	H ₂ O	-252.85
Gasolina	191	CO, CO ₂ , NO _x , SO _x	76.85

I.3.1. La teoría de Hubbert.

Hubbert [24] creó el modelo matemático que predice el nivel de extracción del petróleo a lo largo del tiempo. Según su teoría, la extracción de un pozo cualquiera sigue una curva con un máximo, cenit de producción en su centro. Llegados a ese punto cada barril de petróleo se hace, progresivamente, más caro de extraer hasta que la producción deja de ser rentable al necesitarse gastar más cantidad de crudo, que el que se obtiene de extraerlo, es decir cuando se necesita consumir el equivalente a un barril de petróleo, o más para obtener ese mismo barril de crudo del subsuelo. Observó también que, si la curva de producción de un pozo seguía esa simple función gaussiana, la curva de producción de países enteros y, por extensión, la curva mundial seguirían patrones similares.

En 1956, Hubbert predijo que la producción de crudo de los Estados Unidos debería alcanzar su pico entre 1965 y 1970. Y lo cierto es que el pico se alcanzó el año 1971, año a partir del cual la producción ha seguido un progresivo descenso hasta tal punto que, actualmente, se extrae al mismo nivel que durante la década de los cuarenta [25].

En los siguientes párrafos se discutirá acerca del uso del hidrógeno como combustible, sus propiedades físico-químicas y su uso en celdas de combustible.

I.4. EL HIDRÓGENO.

El hidrógeno es un elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico 1, el átomo de hidrógeno contiene un protón y un electrón, su arreglo es un electrón orbitando alrededor de un núcleo, por ésta razón los átomos de hidrógeno se combinan naturalmente para formar moléculas diatómicas las cuales son más estables como se muestra en la Figura 1.11.

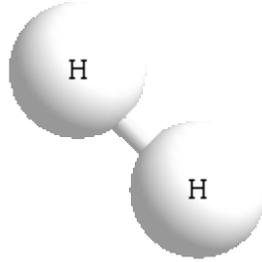


Figura 1.11. Estructura molecular del hidrógeno.

El hidrógeno molecular existe en dos formas, orto hidrógeno y para hidrógeno. El estado orto es aquel en el cual los dos protones de los núcleos tienen sus espines paralelos, conformando un estado triplete ($l = 1$), mientras que en el para los protones tienen sus espines antiparalelos para dar lugar a un estado singlete ($l = 0$). A temperatura y presión normales el 75 % del hidrógeno se encuentra en configuración orto y el 25 % restante en estado para. Esta proporción entre orto y para no es estable, a muy bajas temperaturas la forma más estable es la configuración para y el proceso de conversión de orto a para es exotérmico. La configuración orto corresponde a un estado excitado de esta molécula. La energía liberada durante la transición de orto a para resulta suficiente para contribuir al proceso de evaporación durante la licuefacción del hidrógeno (≈ 1 kJ/mol).

El hidrógeno molecular tiene una temperatura crítica baja (32.97 K) lo que no permite su fácil manipulación en estado líquido a temperatura ambiente para aplicaciones prácticas como combustible. De este modo, uno de los retos para el desarrollo de una tecnología energética basada en el hidrógeno es la disponibilidad de un método adecuado para el almacenamiento de hidrógeno. Una de las opciones que se están estudiando en ese sentido es su almacenamiento en nanoporos de materiales ligeros a través de mecanismos de fisiorción [10] [26].

Además de que el volumen del hidrógeno en estado gaseoso es 848 veces mayor que el volumen en estado líquido lo que impide almacenarlo en condiciones similares a las que se almacena la gasolina.

I.4.1. El hidrógeno como combustible.

El hidrógeno es un combustible en el que se están depositando muchas esperanzas. Sin embargo, el hidrógeno no es un combustible más, ya que por una parte tiene propiedades físicas y químicas bastante diferenciadas de los demás combustibles, además de que no

es un recurso natural, es decir, no se encuentra de forma aislada en la naturaleza, sino que se encuentra combinado en otros compuestos, como los hidrocarburos o el agua.

Dentro de las ventajas que trae consigo el hidrógeno es que tiene un alto poder calorífico, 142 kJ/kg, que es tres veces mayor al de la gasolina, a una densidad de 0.084 kg/m³ a 20 °C y 1 atm y el producto de su combustión es agua, compuesto que no produce ningún impacto negativo en el medio ambiente al ser empleado en una celda decombustible [27] [28].

La energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia, esta conversión directa se lleva a cabo en las llamadas pilas de combustible, capaces de convertir por medios electroquímicos la energía química del hidrógeno en energía eléctrica.

I.4.2. Celda de combustible.

Para poder usar el hidrógeno como combustible es necesario implementarlo en una celda de combustible el cual es un dispositivo de conversión directa de energía, capaz de transformar en energía eléctrica la energía química de un combustible. Uno de los tipos de celdas de combustible más comunes son las pilas de membrana de intercambio protónico y por sus siglas en inglés: PEMFC. La Figura 1.12 ilustra de forma esquemática el comportamiento de ésta pila. En ella las irreversibilidades asociadas a la reacción química de combustión se han sustituido por un proceso electroquímico, de manera que el combustible se reduce en la superficie del ánodo, fluyendo los iones de hidrógeno (H⁺) hacia el cátodo a través del electrolito, donde reaccionan con el comburente (oxidante) produciendo agua. Como parte de la reacción anódica mostrada en el esquema 1.4, se producen electrones, que a través de un circuito externo (carga) son suministrados al cátodo, dando lugar a la reacción catódica mostrada en el esquema 1.5, el electrolito tiene como misión impedir el paso de los electrones y separar el combustible y el comburente, de modo que la reacción de combustión se reemplaza por reacciones redox en los electrodos.

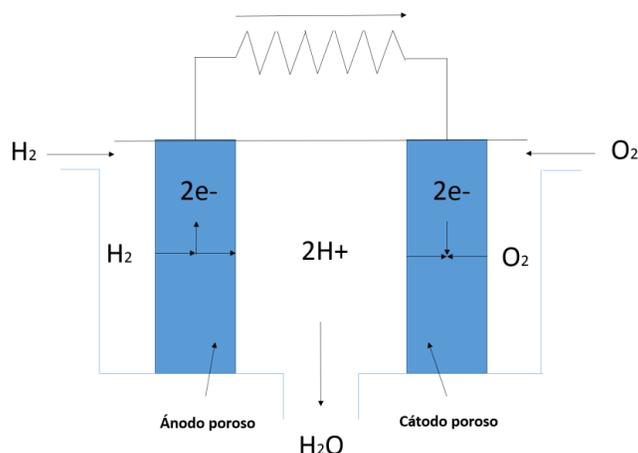
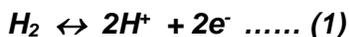
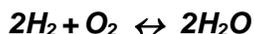


Figura 1.12. Operación de una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno.



Esquema 1.4. (1) Reacción anódica y (2) reacción catódica en una celda de combustible.

La reacción de combustión del hidrógeno se muestra en el esquema 1.5 obteniéndose como producto secundario agua, además del nitrógeno del aire el cual es inerte.



Esquema 1.5. Reacción de combustión general del hidrógeno.

I.5.3 Formas de almacenamiento del hidrógeno.

I.4.3.1. Tanques criogénicos.

El hidrógeno se puede almacenar en estado líquido mediante el uso de tanques criogénicos (Figura 1.13), sin embargo el proceso de la licuefacción del hidrógeno es complejo y consume el 15% de la energía producida, ya que se requiere alcanzar temperaturas menores de 33 K, además de que la pérdida de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido es inevitable ya que alrededor del 2% se pierde por evaporación [29].



Figura 1.13. Ejemplos de tanques criogénicos [29].

La temperatura de condensación del hidrógeno a 1 atm es de unos 20 K (-253 °C). Esa es la máxima temperatura a la que el hidrógeno existe como líquido a presión ambiente, y que por tanto debe ser mantenida para poder almacenarlo en ese estado. Esto presenta dos problemas: alcanzar esa temperatura y mantenerla. Pese a que el calor necesario para condensar hidrógeno a presión ambiente e inicialmente a 20 °C representa sólo el 3.2% de la energía química contenida en él este procedimiento no es viable, pues exigiría disponer de un foco térmico de temperatura inferior a 20 K, para lo que habría que disponer de un sistema frigorífico que como mínimo demandase $(293-20)/20$ kWh de energía por cada kWh de frío producido, es decir, que en el mejor de los casos se estaría consumiendo casi un 44% del poder calorífico interior del hidrógeno almacenado. El proceso de condensación empleado más frecuentemente es el método Linde que requiere suministrar hidrógeno gaseoso a baja temperatura (como máximo a 183 K para que el sistema comience a funcionar). Esta baja temperatura se puede suministrar a partir de nitrógeno líquido (77 K a presión atmosférica). Existen diversas variaciones sobre el proceso Linde, entre ellas la de Claude y Heylandt. Con carácter general puede decirse que el proceso de licuefacción demanda un 30% de la energía química del hidrógeno almacenada.

Otro inconveniente del hidrógeno líquido es la necesidad de mantener el recipiente a 20 K, además de que el consumo energético demandado por este sistema se cifra entre el 1 y el 2% de la energía almacenada [29].

I.4.3.2. Tanques a alta presión.

El almacenamiento y transporte del gas comprimido ha sido extensamente usado durante más de cien años. Pero el inconveniente de almacenar el hidrógeno como gas

comprimido es que requiere el uso de cilindros contenedores a alta presión muy caros, por lo que sólo suele ser práctico para pequeñas cantidades y las presiones de almacenamiento van de 3.000 a 10.000psi (es decir aproximadamente entre 20 y 69 MPa). Un tanque de acero presurizado, por ejemplo, puede llegar a soportar presiones de 350bar (es decir, 35MPa o 5075 psig).

Para el caso específico del hidrógeno su proporción de expansión es de 1:848, lo que significa que el hidrógeno gaseoso ocupa 848 veces más el volumen del que ocupa en estado líquido, por esta razón se requiere utilizar presiones muy elevadas de 266,000 a 532,000 bar [5].

I.4.3.3. Hidruros metálicos.

Los hidruros son compuestos binarios formados por hidrógeno y un metal donde el hidrógeno siempre tiene valencia de -1. Estos materiales han sido muy investigados debido a que su densidad de protones excede incluso al H(l), propiedad que los hace muy interesantes por la posibilidad de usarlos para para el almacenamiento del hidrógeno, su esquema es mostrado en la Figura 1.14.

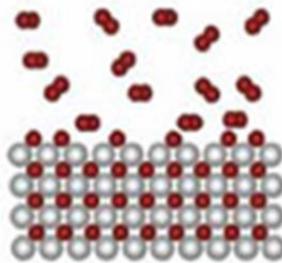


Figura 1.14. Esquema de un hidruro metálico, donde las esferas rojas representan el adsorbato y las blancas el hidruro adsorbente.

En éstos materiales el hidrógeno está adsorbido químicamente, estableciéndose un proceso de “carga” del hidruro (adsorción) y otro de “descarga” (desorción).

En el proceso de adsorción se reduce la temperatura y se retira el calor del hidruro, favoreciéndose así el proceso de carga de hidrógeno en el hidruro. Por el contrario, en el proceso de desorción es preciso calentar el hidruro y operarlo a una temperatura elevada, de modo que se favorece el proceso de liberación del hidrógeno contenido en el hidruro. Se habla de hidruros de alta temperatura cuando la desorción se realiza entre 150 y 300 °C; por el contrario, en los hidruros de baja temperatura la desorción se realiza entre 20 y

90 °C. En cuanto a las presiones, la adsorción se lleva a cabo entre 30 y 55 bar y la desorción

En éste tipo de materiales se logran capacidades de almacenamiento por encima del 9% en peso de hidrógeno, sin embargo el proceso de descarga requiere de temperaturas superiores a 500 K. [23] [29] [30].

I.4.3.4. Zeolitas.

El almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción física en zeolitas es otra de las alternativas más estudiadas, pero muestran una capacidad baja de almacenamiento de hidrógeno, no mayor al 1 % en peso de hidrógeno con respecto al peso total de la zeolita. Las zeolitas con Cu como la mostrada en la Figura 1.15 son las que presentan mejores capacidades de retención de hidrógeno [31]. La interacción del hidrógeno con el Cu^+ ha sido ampliamente estudiada en la chabazita intercambiada con Cu^+ . Los calores de adsorción reportados para la interacción Cu^+-H_2 varían desde -73 hasta -39 kJ/mol. Esto se debe a la retrodonación de carga del Cu^+ al orbital σ^* del hidrógeno. En zeolitas donde no se forman enlaces σ lateral como por ejemplo, en la zeolita Li-ZSM- 5, en la cual solamente hay una interacción electrostática débil, el calor de adsorción disminuye hasta 6.5 kJ/mol [32]



Figura 1.15. Ejemplo de una zeolita.

1.4.3.5. Carbón activado.

El carbón activado es una forma porosa del carbón (ver Figura 1.16) que puede ser sintetizada por dos vías de activación química o física. En ambos dependiendo de la materia prima y el método de activación y condiciones, el carbón resultante tendrá cierta especificación, aunque no necesariamente una estructura de poro claramente definida. Los carbones activados pueden ser predominantemente macro, meso o microporosos,

pero los últimos son los principalmente usados para el almacenamiento de hidrógeno. Los carbones activados tienden a tener poros en forma de hendidura, pero también exhiben una distribución relativamente amplia del tamaño de poro. Esto en contraste a los absorbentes cristalinos, tales como zeolitas o los MOF's, que tiene bien definida la geometría y el tamaño de poro. Ha habido diversos estudios de la adsorción de hidrógeno por medio de carbones activados, ya que pueden alcanzar capacidades de almacenamiento gravimétrico del 5.5% peso a 77 K. Sin embargo, la estructura de poro puede tomar diferentes formas, dependiendo de cuál método de activación y materia prima usaron para su síntesis y por lo que en la literatura se ha reportado un rango amplio de capacidades; asimismo presentan cierta dificultad para caracterizarlos, por las limitaciones del conocimiento respecto a sus microestructuras, que es fundamentalmente diferente para los adsorbentes cristalinos microporosos [33].



Figura 1.16. Carbón activado.

I.4.3.6. Polímeros de coordinación.

El termino polímero de coordinación ya se introdujo desde la introducción en este trabajo por lo que se hará a una reseña de este tipo de materiales respecto a otros materiales porosos descritos en párrafos anteriores.

Éste tipo de materiales presentan un volumen de poro relativamente grande comparado con otros materiales pero la capacidad de retención de hidrógeno es en general pequeña lo cual sugiere que el volumen de poro por sí solo no determina la cantidad adsorbida. Recientemente, se encontró que los MOF's que tienen sitios metálicos insaturados presentan calores de adsorción de aproximadamente 10 kJ/mol que los MOF's clásicos (con sitios metálicos saturados), que están alrededor de 5 kJ/mol. El record de almacenamiento en esta familia le corresponde al MOF-177 el cual a 70 bar y 77 K retiene

el 7.5 % en peso [34] [35]. Los materiales tipo MOF pueden ser capaces de replicar algunas de las características clave de catalizadores zeolíticos (destacando, la reactividad de un solo sitio, el tamaño de poro definido por el sustrato y selectividad de forma, la separación fácil del catalizador y la recuperación, y capacidad de reciclaje del catalizador) además de la incorporación de la reactividad y propiedades únicas a los catalizadores moleculares.

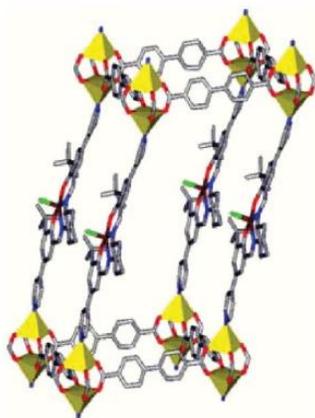


Figura 1.17. Estructura de un enrejado organometálico [12] donde las esferas rojas representan los átomos de Zn, las azules los átomos de N las rojas los átomos de O y las grises los átomos de C.

Un polímero de coordinación que contiene un ligante tipo base de Schiff acomplejado con un metal de transición como se observa en la Figura 1.17 ha mostrado ser altamente eficaz como un material adsorbente de gases, lo que los coloca como una clase de materiales de rápido crecimiento que se investigan por la facilidad de su diseño [36] y por su extraordinaria porosidad permanente [37], el estudio de éstas propiedades se ha intensificado para la síntesis de éste tipo de materiales [38] [39].

I.4.3.7. Datos para el almacenamiento de hidrógeno en polímeros de coordinación.

Respecto al almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones en transporte automotor, el Departamento de Energía de los Estados Unidos de Norteamérica, (DOE), ha establecido un conjunto de metas que hoy en día son mundialmente aceptadas como metas de referencia [40], las cuales son mostradas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Metas de referencia para el almacenamiento de hidrógeno [41]

Parámetro	2010	2015
Energía disponible (KW.h/kg)	2	3
Cap. Gravimétrica (% en peso)	6	9
Densidad Volumétrica (kg/m³)	60	80
Costo (USD/KW.h)	4	2
Ciclo de Vida	1,000	1,500
Tiempo de Recarga (kg H₂/min)	1.5	2
Temperatura de Operación (K)	243/323	233/333

De estas metas la más notable se refiere a lograr una densidad gravimétrica de hidrógeno almacenado del 9% en peso para el 2015. Hasta la fecha ninguno de los materiales que han sido estudiados satisface la totalidad de los requerimientos tecnológicos contenidos en esas metas, incluyendo a los hidruros metálicos donde el hidrógeno se almacena en forma atómica [42]. Para varios hidruros se logran capacidades de almacenamiento por encima de la meta del 9 % en peso, pero con el inconveniente de una baja reversibilidad para el proceso de adsorción-desorción [43]. Para el almacenamiento de hidrógeno a través de adsorción física un parámetro crítico a tomar en consideración es el calor de adsorción (ΔH_{ads}), puesto que la energía liberada en el proceso de adsorción es la que determina si la molécula de hidrógeno puede permanecer como especie adsorbida a una temperatura dada. Para estimar esa energía a partir de datos de adsorción debe asumirse un modelo que pueda describir el proceso de adsorción de las moléculas de hidrógeno. Por simplicidad, suponiendo que ese modelo corresponde a la adsorción localizada descrita por la isoterma de Langmuir, dada por la siguiente ecuación:

$$n = \frac{(K)(P)}{1 + KP}$$

donde n es la cantidad de material adsorbido en moles/g a una presión P en mmHg y K es una constante. Las interacciones físicas garantizan la reversibilidad del proceso, un requisito para el proceso de almacenamiento. Dos variables aparecen como relevantes para el almacenamiento de hidrógeno en sólidos porosos para este tipo de aplicaciones: una densidad gravimétrica en el rango de 6-9% y los calores de adsorción (ΔH_{ads}) de 20-30 KJ /mol, con el fin de mantener la molécula de hidrógeno como especies adsorbidas cercanos a las condiciones atmosféricas (298 K y 1 atm).

I.5. FACTORES A CONSIDERAR PARA LA ADSORCIÓN DEL HIDRÓGENO.

El hidrógeno es la molécula más simple de la naturaleza, con solo dos electrones, los cuales forman un enlace σ . Ello explica que el hidrógeno sea relativamente poco polarizable y que las interacciones dispersivas (van der Waals) en las que participa resulten débiles. Esta molécula, dada su forma elipsoidal, posee un momento cuadrupolar Q (ver Figura 1.18) y, por consiguiente, es susceptible de interactuar con un gradiente de campo eléctrico (ΔE) [10].

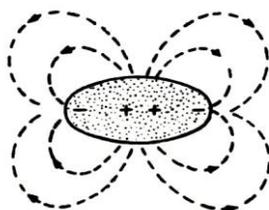


Figura 1.18. Momento cuadrupolar del hidrógeno.

I.5.1. Interacciones electrostáticas.

De éste tipo de interacciones se consideran las siguientes dos como las de mayor importancia:

I.5.1.1. Polarización en presencia de un campo eléctrico local fuerte (E).

Ésta interacción resulta una energía de estabilización dada por $\Delta H = \alpha E^2/2$ donde α es la polarizabilidad del hidrógeno. La dependencia de E^2 para la energía de interacción determina que la misma sea función de r^{-4} siendo r la distancia de interacción y, por consiguiente, su contribución al potencial de adsorción resultará significativa sólo cuando

la molécula del hidrógeno pueda acercarse mucho al centro de carga; por ejemplo, en presencia de iones muy pequeños como Mg^{2+} , Li^+ , y Na^+ [10].

I.5.1.1. Interacción entre el momento cuadrupolar del hidrógeno y el gradiente de campo eléctrico local.

El hidrógeno tiene un momento cuadrupolar (Q) electrónico positivo de $0.4926 e (a_0)^2$ siendo e la carga del electrón y a_0 el radio de Bohr, que si bien es pequeño, no lo es tanto cuando se compara con el reportado para nitrógeno ($-1.052 e(a_0)^2$) o el dióxido de carbono ($-2.987 e(a_0)^2$). Su signo positivo nos indica que frente a un gradiente de campo eléctrico dado, la orientación será muy diferente, porque las moléculas de N_2 y CO_2 , al tener momento cuadrupolar negativo, se orientarán con el eje mayor del elipsoide según la dirección del gradiente de campo, mientras que el H_2 lo hará en disposición transversal, formando un complejo adsorbido en forma de "T", este hecho puede tener implicaciones en los procesos de transporte y adsorción del hidrógeno en enrejados porosos [41]. Ésta interacción tiene una energía de estabilización dada por $\Delta H = (Q \times \nabla E)/3$. Esta interacción depende de r^{-3} y se manifestará a distancias mayores que la de polarización.

I.5.2. Interacciones dispersivas.

En la ausencia de interacciones de tipo electrostático y de coordinación de la molécula de hidrógeno, ésta puede ser adsorbida por las fuerzas de tipo dispersivo o también llamadas de Van der Waals. La baja temperatura crítica del hidrógeno de 32.97 K nos dice que estas fuerzas entre las moléculas vecinas del hidrógeno son relativamente débiles. Las fuerzas de dispersión no sólo dependen de la distancia entre las especies que interactúan, sino también de la cantidad de electrones disponibles para participar en las fluctuaciones resonantes de las nubes de electrones.

La fuerza de la interacción hidrógeno-superficie implicados en la adsorción de hidrógeno a través de fuerzas de dispersión depende de la naturaleza de la superficie sólida. Materiales basados en carbono han sido estudiados más intensivamente para el almacenamiento de hidrógeno, donde se reportan valores de ΔH_{ads} cercanos a 5 kJ/mol [44]. Este valor es significativamente mayor que la entalpía de sublimación del hidrógeno de 1.028 kJ/mol [45], lo que sugiere la presencia de una interacción hidrógeno-superficie más fuerte que la que corresponde a la interacción hidrógeno-hidrógeno en estado líquido.

Para los MOF's libres de los centros de carga en la superficie de la cavidad, se han reportado valores de ΔH_{ads} de 6 kJ/mol [46] lo cual se atribuye a la interacción dispersiva del hidrógeno con la superficie.

Para superficies con una gran densidad electrónica (materiales que contienen metales de transición en su estructura) se podrían observar valores de calor de adsorción más altos pero limitando la posibilidad de obtener la densidad gravimétrica de hidrógeno almacenado entre 6 y 9 %. El confinamiento de hidrógeno en una pequeña región también contribuye a una interacción dispersiva fuerte. El diámetro de la cavidad ideal corresponde a aproximadamente dos veces el diámetro cinético de hidrógeno (2.9 Å) que es aproximadamente tres veces el diámetro del átomo de hidrógeno, el tamaño ideal para su adsorción [45]. El valor de 6 kJ/mol se puede tomar como la contribución de energía típico de las fuerzas de dispersión a la adsorción de hidrógeno en sólidos porosos pero se mantiene muy por debajo del límite inferior del rango ΔH_{ads} ideal (20 a 30 kJ / mol) [25]. Para un proceso de adsorción-desorción que operan en el rango de presión de 1.5 y 30 bar y ΔH_{ads} de 6 kJ/mol, corresponde una temperatura de funcionamiento de 118 K [44] . Esta temperatura es muy baja para aplicaciones prácticas, por lo que se entiende que las fuerzas de dispersión por sí solas no son suficientes para satisfacer las necesidades tecnológicas para el almacenamiento de hidrógeno [10].

I.5.3. Interacciones de coordinación.

La coordinación del hidrógeno a un metal de transición supone la disponibilidad por este último de llenar parcialmente el orbital $d\sigma$ para recibir la carga de la molécula de hidrógeno, (Figura 1.19). Esta interacción se ve favorecida si el metal retrozona carga en el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno. La interacción es particularmente favorable para bajos estados de valencia del metal. Para Cu^+ dentro de la cavidad de la zeolita ZSM-5, se han reportado calores de adsorción para hidrógeno de 39 y 73 kJ/mol. [6]

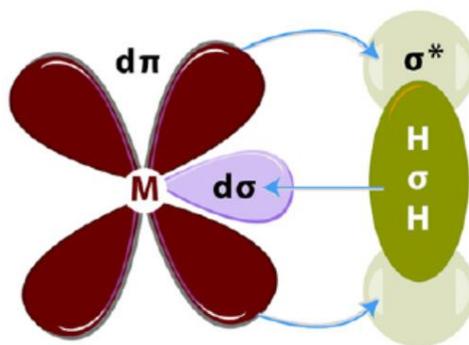


Figura 1.19. Interacción de la molécula del hidrógeno con un centro metálico.

La interacción del hidrógeno con los sitios metálicos expuestos ha servido para el desarrollo y evaluación de una gran variedad de marcos porosos de tipo MOF [47]. Estos son materiales de peso ligero donde se pueden obtener superficies específicas elevadas. Sin embargo, los valores reportados ΔH_{ads} se mantienen por debajo de 13.5 kJ / mol [46]. En esta familia de marcos porosos el metal está usualmente ligado a grupos carboxilato, que tienen una baja capacidad para reducir la valencia del metal, y esta característica probablemente explica estos valores bajos para ΔH_{ads} . El valor más alto de ΔH_{ads} para materiales que contienen sitios de metal expuestos en la superficie es de 22 kJ/mol, para el Ti^{3+} en sólidos a base de sílice [48]. Sin embargo, la energía de estabilización involucrada en el almacenamiento de hidrógeno en sólidos porosos que contienen metal de transición con la esfera de coordinación abierta sigue siendo corta respecto a los calores de adsorción tecnológicamente necesarios (20-30 kJ/mol), la interacción de coordinación parece ser el elemento a resolver para un proceso de almacenamiento reversible debido a que .

1.6. POROSIDAD.

La porosidad de un material representa la existencia de algún volumen libre dentro de la estructura, el cual no está ocupado por elementos estructurales de éste material. De acuerdo a la IUPAC, los materiales porosos se nombran de acuerdo a sus tamaños de poro característicos: microporosos (0.4 - 2 nm), mesoporosos (2 – 50 nm) y macroporosos (50 nm en adelante).

El fenómeno de la adsorción física de gases y vapores por un sólido constituye una técnica de caracterización de materiales porosos de gran importancia tecnológica para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro de materiales porosos.

La adsorción ocurre cuando una superficie sólida está expuesta a un fluido y se define como el enriquecimiento de uno o varios componentes en la región entre el seno de dos fases (interfase) siendo una de las fases un sólido y la otra un fluido [49].

La adsorción física del nitrógeno a 77 K es el método general más ampliamente utilizado para medir las áreas superficiales, asociando la captación de gases con parámetros termodinámicos, las isothermas de adsorción son curvas que miden los cambios de la presión de equilibrio en función de las cantidades dosificadas de gas en un volumen que contiene la muestra. La cantidad de gas admitida se calcula a través de las presiones de equilibrio resultantes. Esa cantidad depende de la estructura física y química interna del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato [50].

Éstas isothermas de adsorción pueden ser agrupadas en seis grandes clases de acuerdo al esquema de clasificación de IUPAC por sus siglas en inglés (International Union of Pure and Applied Chemistry) [51] mostrado en la Figura 1.20.

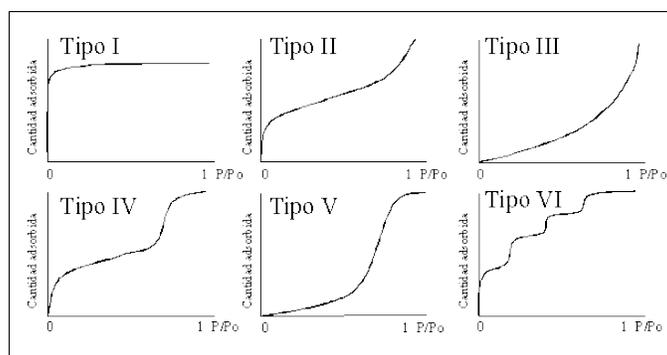


Figura 1.20. Clasificación de las isothermas según la IUPAC.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato con adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativamente intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la tipo III es característica de interacciones adsorbato con adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que su tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Éste tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

INTRODUCCIÓN.

A lo largo de éste capítulo se explica la metodología empleada y las técnicas utilizadas para poder llevar a cabo la síntesis de los materiales tipo MOF.

Las bases de Schiff sintetizadas son el N,N-bis(saliciliden)etilendiamina llamado comúnmente Salen y el N,N-bis(saliciliden)o-fenilendiamina llamada comúnmente Saloph,.

Se explicará la metodología a seguir en la síntesis de los complejos organometálicos Co-Salen y Co-Saloph a partir de las bases de Schiff sintetizadas en atmósfera inerte, con la técnica del Schlenk, para evitar la oxidación del metal que se incorpora a la estructura. En el esquema 2.1 se detalla la metodología experimental que se siguió hasta la obtención de los MOF's.



Esquema 2.1. Metodología experimental del trabajo.

Para todas las reacciones llevadas a cabo, los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y el etanol, grado técnico, utilizado como disolvente se destiló dos veces para asegurar la pureza del medio de reacción

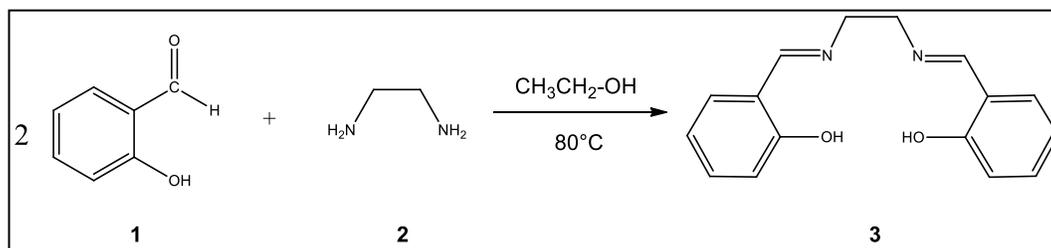
Los análisis de ^1H RMN se realizaron en un equipo marca Bruker modelo Ascend de 750 MHz, utilizando como disolvente dimetilsulfóxido deuterado. Los análisis de IR se realizaron en un espectrómetro marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 65. Los análisis de masas (MS/MS) y el de masas por electrospray fueron realizados en un equipo marca Bruker modelo micrOTOF-Q II en un rango de 50 a 3000 m/z con una energía de colisión de 10.0 eV usando cloroformo como disolvente.

II.1. SÍNTESIS DE LIGANTES ORGÁNICOS.

A continuación se describe el procedimiento empleado en cada caso y sus respectivos datos de caracterización.

II.1.1. Síntesis del ligante Salen.

El procedimiento de la obtención del ligante Salen (3) se realizó como se muestra en el esquema 2.2



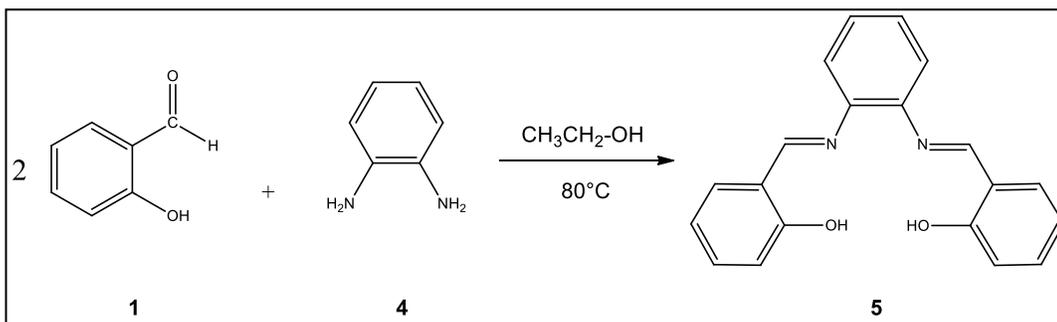
Esquema 2.2. Reacción de síntesis del ligante Salen.

Para la síntesis de (3) se colocaron 9.1 g (74.5 mmol) de salicilaldehído (1) a un matraz bola y se agregó lentamente 2.5 mL (37.25 mmol) de etilendiamina (2). El sistema se mantuvo a una temperatura de 80 °C con agitación magnética y reflujo por 1.5 horas. Al término de la reacción se obtuvo un sólido color amarillo en forma de hojuelas el cual se lavó con etanol, obteniendo 9.56 g de (3) con un rendimiento de 95.6%.

Análisis de (3) ^1H RMN: δ : 3.92 (s, 4H, CH₂); 6.91-6.85 (m, 4H, Ar-H); 7.43-7.32 (m, 4H, Ar-H); 8.59 (s, 2H, N=CH); 13.38 (s, 2H, OH); IR (KBr): ν = 600-700 cm⁻¹ (C-H); 1280 cm⁻¹ (C-O); 1451.3 cm⁻¹ (C-H); 1636.6 cm⁻¹ (C=N); 3057 cm⁻¹ (C-H). MS (m/z): (C₁₆H₁₆N₂O₂)⁺ 269.12 (C₁₃H₁₁N₂Co)⁺ 254, (C₉H₉N)⁺ 131.05.

II.1.2. Síntesis del ligante Saloph.

El procedimiento de la obtención del ligante Saloph (5) se realizó como se muestra en el esquema 2.3.



Esquema 2.3. Reacción de síntesis del ligante Saloph.

Para la síntesis de (5) se colocaron 7.7 g (63.2 mmol) de (1) a un matraz bola y se agregó lentamente 3.4 g (31.6 mmol) de o-fenilendiamina (4). El sistema se mantuvo a una temperatura de 80 °C con agitación magnética y reflujo por 1.5 horas. Al término de la reacción se obtuvo un sólido color anaranjado en forma de hojuelas el cual se lavó con etanol, obteniendo 8.84 g de (5) con un rendimiento de 88.5%.

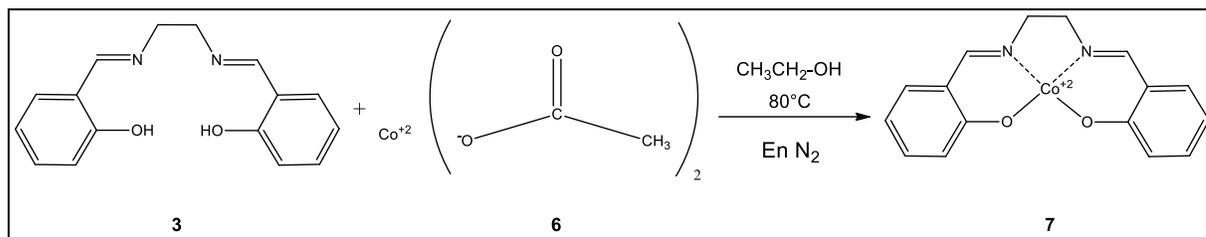
Análisis de (5) $^1\text{H RMN}$: δ : 6.91-6.85 (m, 4H, Ar-H); 7.61-7.43 (m, 8H, Ar-H); 8.90 (s, 2H, N=CH); 13.02 (s, 2H, OH); **IR (KBr):** ν = 760 cm^{-1} (C-H); 1277 cm^{-1} (C-O); 1615 cm^{-1} (C=N); 1679-1952 cm^{-1} (C-H); 3054 cm^{-1} (C-H), **MS (m/z):** ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$)⁺ 339.1, ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$)⁺ 297.74, ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$)⁺ 264.34, ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$) 234.06, ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$)⁺ 145.14, ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NNa}$)⁺ 115.49.

II.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS.

En cada caso, para la obtener el complejo organometálico deseado, la síntesis se realizó en condiciones de atmosfera inerte con la técnica se Schlenk, detalles de esta se dan en el Anexo A.

II.2.1. Síntesis del complejo Co-Salen.

El procedimiento para la obtención del complejo Co-Salen (7) se realizó como se muestra en el esquema 2.4.



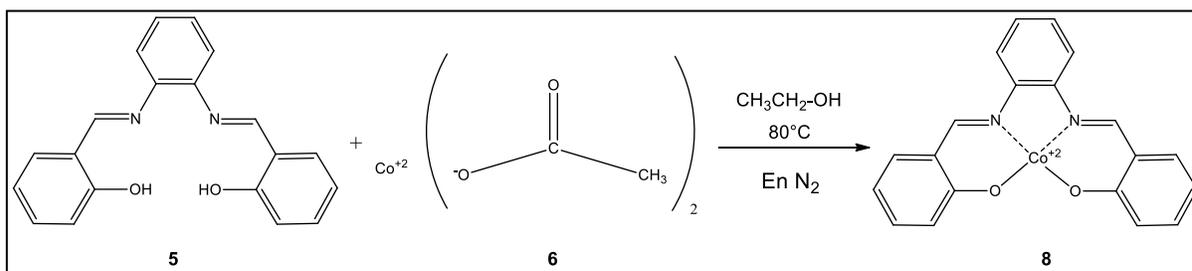
Esquema 2.4. Reacción de síntesis del complejo Co-Salen.

Para la síntesis de (7) se colocaron 4.12 g (15.4 mmol) de (3) a un matraz de tres bocas, y 2.7 g (15.37 mmol) de acetato de cobalto (6) previamente disuelto en agua y adicionado lentamente. El sistema se mantuvo a una temperatura de 80 °C en etanol con agitación magnética, reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno por 2.0 horas. Al término de la reacción se obtuvo un sólido color rojo ladrillo, el cual fue lavado con etanol, obteniéndose 3.30 g de (7) con un rendimiento de 66 %.

Análisis de (7) ¹H RMN: δ: 3.20 (s, 4H, CH₂); 6.50-6.00 (m, 4H, Ar-H); 7.00-7.26 (m, 4H, Ar-H); 7.41 (s, 1H, N=CH); 8.28 (s, 1H, CH=N). **IR (KBr):** ν = 467.11 cm⁻¹ (Co-O); 513.16 cm⁻¹ (Co-N); 1125 cm⁻¹ (C-O); 1450.7 cm⁻¹ (C-H); 1542.8 cm⁻¹ (Ar-H); 1605.3 cm⁻¹ (C=N). **MS (m/z):** (C₁₆H₁₄N₂O₂Co)⁺ 325.04, (C₁₄H₁₀N₂O₂Co)⁺ 297.03, (C₁₄H₁₀O₂NCo)⁺ 283.01, (C₇H₇NOCO)⁺ 180, (C₆H₇NOCO)⁺ 168.

II.2.2. Síntesis del complejo Co-Saloph.

El procedimiento de la obtención del complejo Co-Saloph (8) se realizó como se muestra en el esquema 2.5.



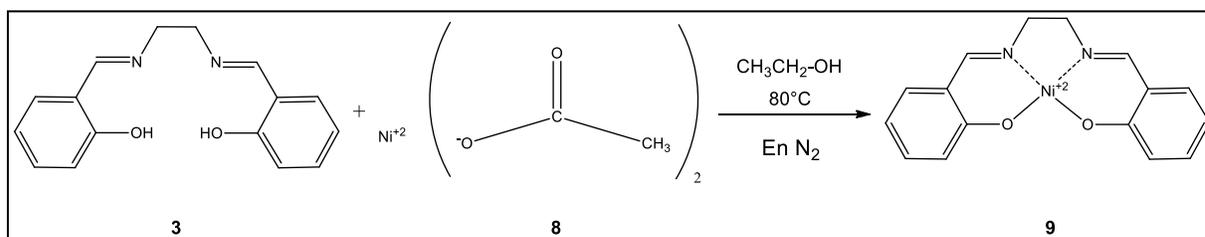
Esquema 2.5. Reacción de síntesis del complejo Co-Saloph.

Para la síntesis de (8) se colocaron 4.21 g (13.3 mmol) de (5) a un matraz de tres bocas, y 2.7 g (13.3 mmol) de acetato de cobalto (6) previamente disuelto en agua y adicionado lentamente. El sistema se mantuvo a una temperatura de 80 °C en etanol con agitación magnética, reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno por 2.0 horas. Al término de la reacción se obtuvo un sólido color rojo ladrillo, el cual fue lavado con etanol, obteniéndose 3.80 g de (8) con un rendimiento de 76 %.

Análisis de (8) ¹H RMN: δ: 6.68 (s, 1H, Ar-H); 7.26-7.31 (m, 3H, Ar-H); 7.73-7.74 (m, 4H, Ar-H); 8.28 (s, 1H, CH=N); 8.59 (s, 1H, N=CH). **IR (KBr):** ν = 453.95 cm⁻¹ (Co-O); 546.5 cm⁻¹ (Co-N); 805-904 cm⁻¹ (C-H); 1184.2 cm⁻¹ (C-O); 1611.8 cm⁻¹ (C=N); 1727-1944 cm⁻¹ (Ar-H). **MS (m/z):** (C₂₀H₁₄N₂O₂Co)⁺ 373.04, (C₁₄H₁₀N₂O₂Co)⁺ 297.03, (C₇H₈OCo)⁺ 283.01.

II.2.3. Síntesis del complejo Ni-Salen.

El procedimiento de la obtención del complejo Ni-Salen (9) se realizó como se muestra en el esquema 2.6.



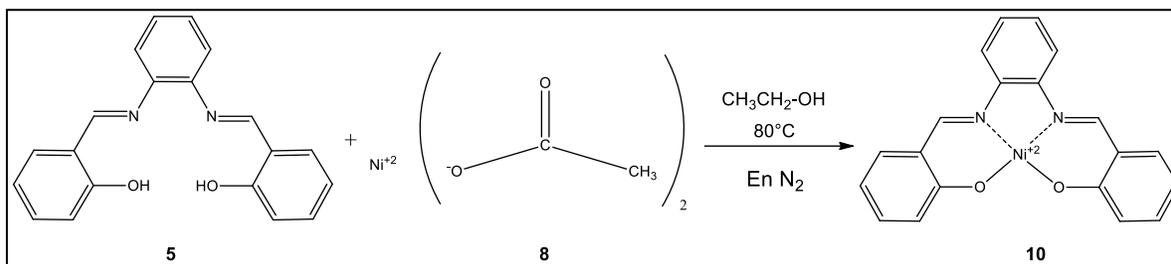
Esquema 2.6. Reacción de síntesis del complejo Ni-Salen.

Para la síntesis de (9) se colocaron 4.12 g (15.4 mmol) de (3) a un matraz de tres bocas, y 2.7 g (15.37 mmol) de acetato de níquel (8) previamente disuelto en agua y adicionado lentamente. El sistema se mantuvo a una temperatura de 80 °C en etanol con agitación magnética, reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno por 2.0 horas. Al término de la reacción se obtuvo un sólido color rojo ladrillo, el cual fue lavado con etanol, obteniéndose 4.11 g de (9) con un rendimiento de 82.16 %.

Análisis de (9) IR (KBr): ν = 426.7 cm⁻¹ (Ni-O); 520 cm⁻¹ (Ni-N); 1125.4 cm⁻¹ (C-O); 1449 cm⁻¹ (C-H); 1594.4 cm⁻¹ (Ar-H); 1622.5 cm⁻¹ (C=N). **MS (m/z):** (C₁₆H₁₄N₂O₂Co)⁺ 325.04, (C₁₄H₁₀N₂O₂Co)⁺ 297.03, (C₁₄H₁₀O₂NCo)⁺ 283.01, (C₇H₇NOCO)⁺ 180, (C₆H₇NOCO)⁺ 168.

II.2.4. Síntesis del complejo Ni-Saloph.

El procedimiento de la obtención del complejo Ni-Saloph (10) se realizó como se muestra en el esquema 2.7.



Esquema 2.7. Reacción de síntesis del complejo Co-Saloph.

Para la síntesis de (8) se colocaron 4.21 g (13.3 mmol) de (5) a un matraz de tres bocas, enseguida el matraz fue degasificado y puesto en atmósfera de nitrógeno para evitar que el metal se oxide, posteriormente con la línea de nitrógeno abierta, se colocaron 2.7 g (13.3 mmol) de acetato de cobalto (6) que previamente fue disuelto en agua cual fue adicionada lentamente, posteriormente se añadieron tres porciones de 50 mL cada una de etanol, el sistema se mantuvo a una temperatura de 80 °C con agitación magnética, reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno por 2.0 horas. Al término de la reacción se obtuvieron sólidos uniformes color rojo ladrillo, para separarlos del disolvente se filtraron dos veces y se hicieron tres lavados de 50 mL con etanol. La muestra se dejó secar y el producto se colocó en un desecador, finalmente fue pesado obteniéndose 3.95 g de (8) con un rendimiento de 79.19 %.

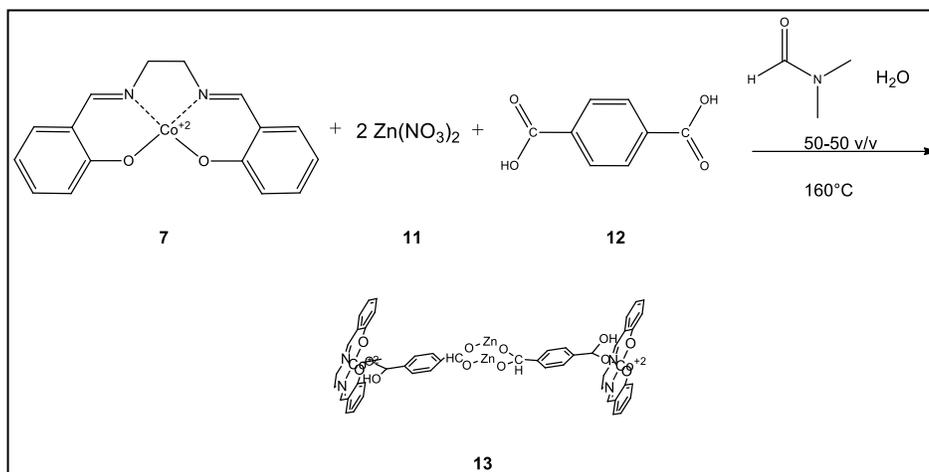
Análisis de (10) IR (KBr): $\nu = 459 \text{ cm}^{-1}$ (Ni-O); 544 cm^{-1} (Ni-N); 756 cm^{-1} (C-H); 1195 cm^{-1} (C-O); $1457\text{-}1521 \text{ cm}^{-1}$ (Ar-H); 1606 cm^{-1} (C=N). **MS (m/z):** $(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co})^+$ 373.04, $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co})^+$ 297.03, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{OC}_2\text{O})^+$ 283.01.

II.3. SÍNTESIS DEL MOF's.

El método de síntesis empleado en cada caso para la obtención del material polimérico, MOF's, se conoce como solvotermal, detalles de esta técnica se dan en el Anexo 2

II.3.1. Síntesis del MOF Co-Salen empleando como disolvente H₂O/Dimetilformamida (DMF).

El procedimiento de la obtención de la unidad repetitiva espacial del MOF Co-Salen en agua-DMF (13) se realizó como se muestra en el esquema 2.8.



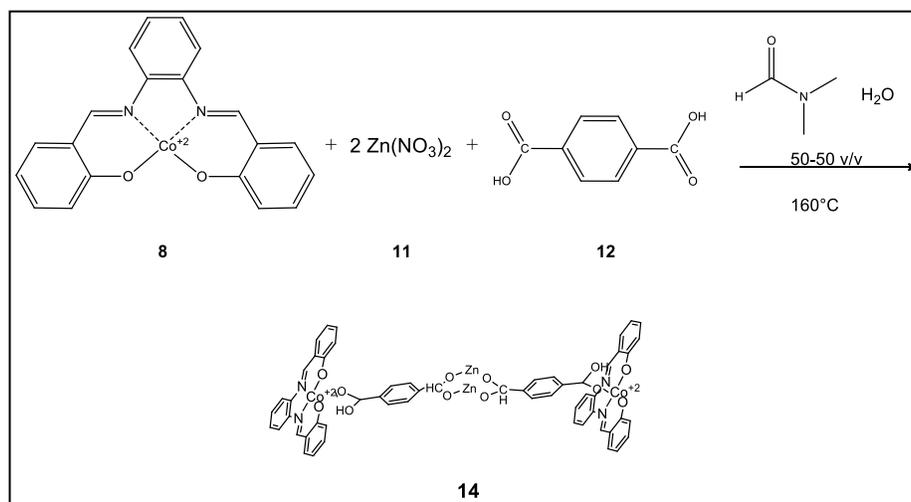
Esquema 2.8. Reacción de síntesis del MOF Co-Salen en H₂O/DMF.

La reacción se llevó a cabo con 0.195 g (30 mmol) del complejo (7), 0.36 g (60 mmol) de Zn(NO₃)₂·6H₂O (11) y 0.1 g (30 mmol) de ácido tereftálico (12), como disolvente se empleó 20 ml de una mezcla H₂O/DMF 50/50 v/v. El producto final se separó por centrifugación, obteniendo 5 g de (13) con un rendimiento de 15%.

Análisis de (13) IR (KBr): $\nu = 743 \text{ cm}^{-1}$ (Zn-O); $812\text{-}865 \text{ cm}^{-1}$ (Co-O); 1490 cm^{-1} (C=N).

II.3.2. Síntesis del MOF Co-Saloph empleando como disolvente H₂O/DMF.

El procedimiento de la obtención de la unidad repetitiva espacial del MOF Co-Saloph en agua-DMF (14) se realizó como se muestra en el esquema 2.9.



Esquema 2.9. Reacción de síntesis del MOF Co-Saloph en H₂O/DMF.

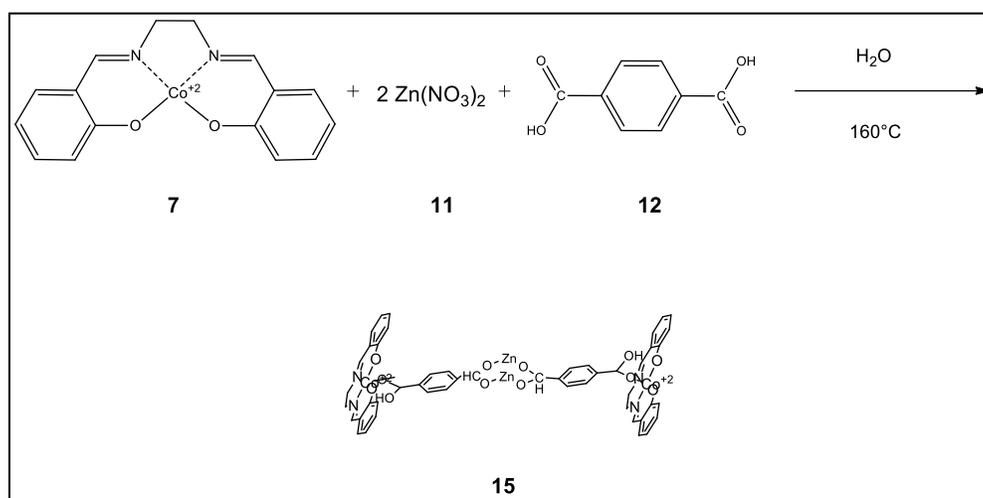
La reacción se llevó a cabo con 0.224 g (30 mmol) del complejo (8), 0.36 g (60 mmol) de (11) y 0.1 g (30 mmol) de (12), como disolvente se empleó 20 ml de una mezcla H₂O/DMF

50/50 v/v la reacción fue llevada a cabo en una autoclave de acero inoxidable perfectamente cerrada y puesta en una mufla a 160°C durante 72 horas, el producto final se separó por centrifugación, obteniendo 5 g de (14) con un rendimiento de 15%.

Análisis de (14) IR (KBr): $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), $467\text{-}552 \text{ cm}^{-1}$ (Co-O), 743.42 cm^{-1} (Zn-O).

II.3.3. Síntesis del MOF Co-Salen en H₂O.

El procedimiento de la obtención de la unidad repetitiva espacial del MOF Co-Salen en agua (15) se realizó como se muestra en el esquema 2.10.



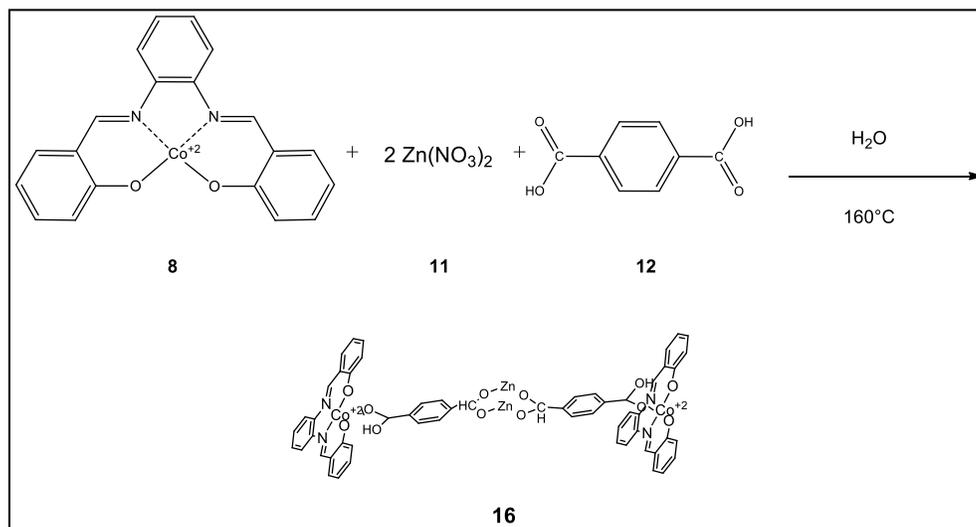
Esquema 2.10. Reacción de síntesis del MOF Co-Salen en H₂O.

La reacción se llevó a cabo con 0.36 g (30 mmol) del complejo (7), 0.36 g (60 mmol) de (11) y 0.1 g (30 mmol) de (12), como disolvente se empleó 20 ml de una mezcla H₂O/DMF 50/50 v/v la reacción fue llevada a cabo en una autoclave de acero inoxidable perfectamente cerrada y puesta en una mufla a 160°C durante 72 horas, el producto final se separó por centrifugación, obteniendo 5 g de (15) con un rendimiento de 15.7%.

Análisis de (15) IR (KBr): $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 661 cm^{-1} (Co-O) $746\text{-}822 \text{ cm}^{-1}$ (Zn-O).

II.3.4. Síntesis del MOF Co-Saloph en H₂O.

El procedimiento de la obtención de la unidad repetitiva espacial del MOF Co-Saloph en agua (16) se realizó como se muestra en el esquema 2.11.



Esquema 2.11. Reacción de síntesis del MOF Co-Saloph en H₂O.

La reacción se llevó a cabo con 0.36 g (30 mmol) del complejo (8), 0.36 g (60 mmol) de (11) y 0.1 g (30 mmol) de (12), como disolvente se empleó 20 ml de una mezcla H₂O/DMF 50/50 v/v la reacción fue llevada a cabo en una autoclave de acero inoxidable perfectamente cerrada y puesta en una mufla a 160°C durante 72 horas, el producto final se separó por centrifugación, obteniendo 5 g de (16) con un rendimiento de 15.55%.

Análisis de (16) IR (KBr): $\nu = 1687.5 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), $526\text{-}565 \text{ cm}^{-1}$ (Co-O) 743.42 cm^{-1} (Zn-O).

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

INTRODUCCIÓN.

En éste capítulo se analizarán y discutirán las caracterizaciones realizadas a los productos de síntesis obtenidos. Ligantes, complejos organometálicos y enrejados organometálicos serán analizados con diversas técnicas de acuerdo a la lista de la Tabla 3.1. Adicionalmente se discutirá las propiedades de adsorción de H₂ en los materiales sintetizados.

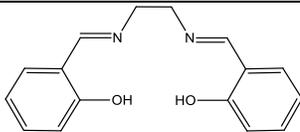
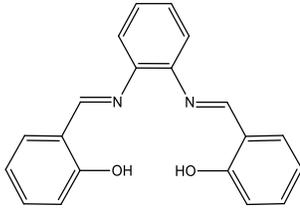
Tabla 3.1. Técnicas de caracterización empleadas.

Ligantes y complejos organometálicos	Enrejados organometálicos
Espectrometría de masas MS/MS.	Espectrometría de Infrarrojo
Espectrometría de masas Electrospray.	Análisis Termogravimétrico
Espectrometría de Infrarrojo.	Difracción de rayos X.
Espectrometría de ¹ H RMN.	Pruebas de adsorción de hidrógeno

III.1. Ligantes.

En la Tabla 3.2 se muestran los rendimientos de reacción de los ligantes orgánicos sintetizados

Tabla 3.2 Rendimientos de reacción y características de los ligantes orgánicos.

Id	Ligante	Rendimiento (%)	Apariencia física	Estructura
	Salen	95.65		
	Saloph	88.50		

III.1.1. Ligante Salen.

En la Figura 3.1 se muestra el espectro de masas MS/MS, el ion molecular es $m/z=269.12$.

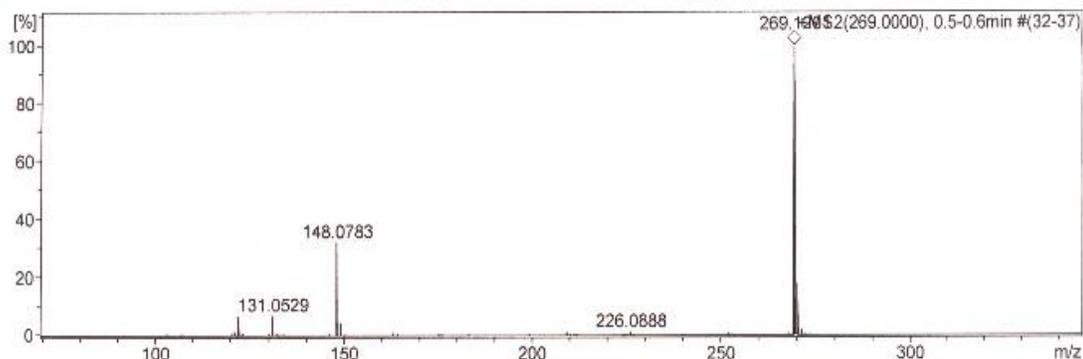
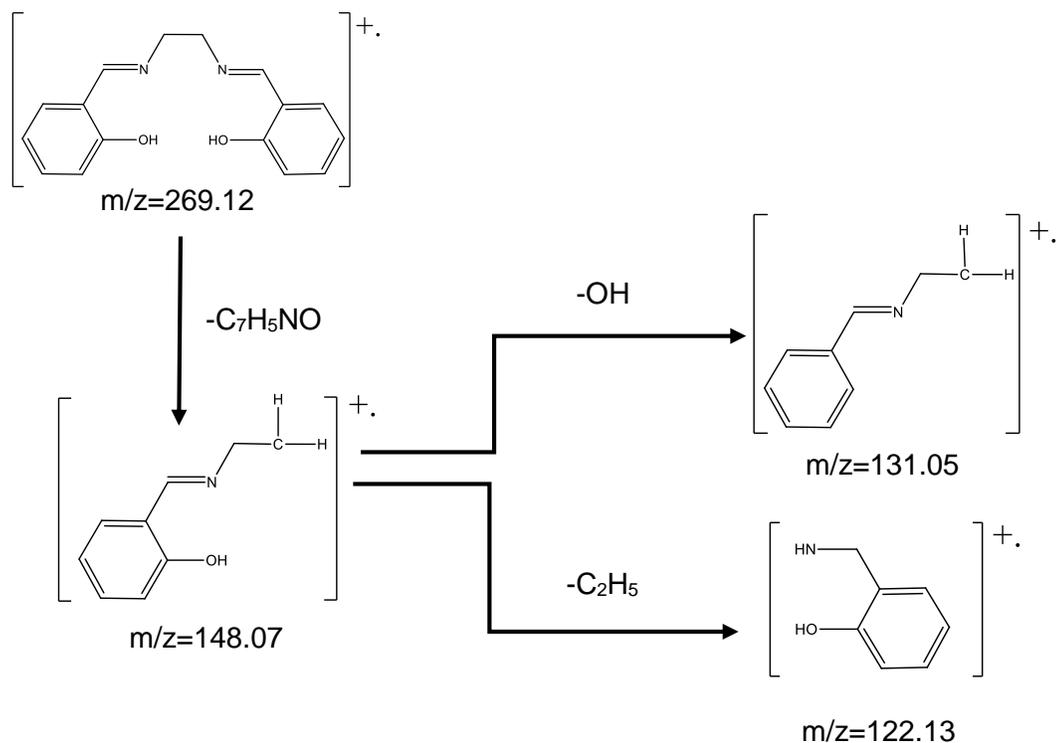


Figura 3.1. Espectro de masas MS/MS del ligante Salen.

El ion molecular corresponde a $m/z=269$ que pertenece a la molécula $[C_{16}H_{16}N_2O_2]^+$ que es el ligando Salen protonado, a partir de éste se va fragmentando obteniendo tres fragmentos estables, en el Esquema 3.1 se muestra la justificación de los fragmentos más importantes de la molécula.



Esquema 3.1. Fragmentación del ligante Salen.

Después de la fragmentación de masas, se debe confirmar el peso molecular del ligando por lo que fue caracterizado por la técnica de masas por electrospray. Ésta técnica consiste en la ionización de la muestra con protones (H^+) (en algunas ocasiones puede haber ionización con Na^+ presente en la matriz líquida) con el objetivo de corroborar el peso molecular del analito, en la Figura 3.2 se muestra el espectro del ligante Salen.

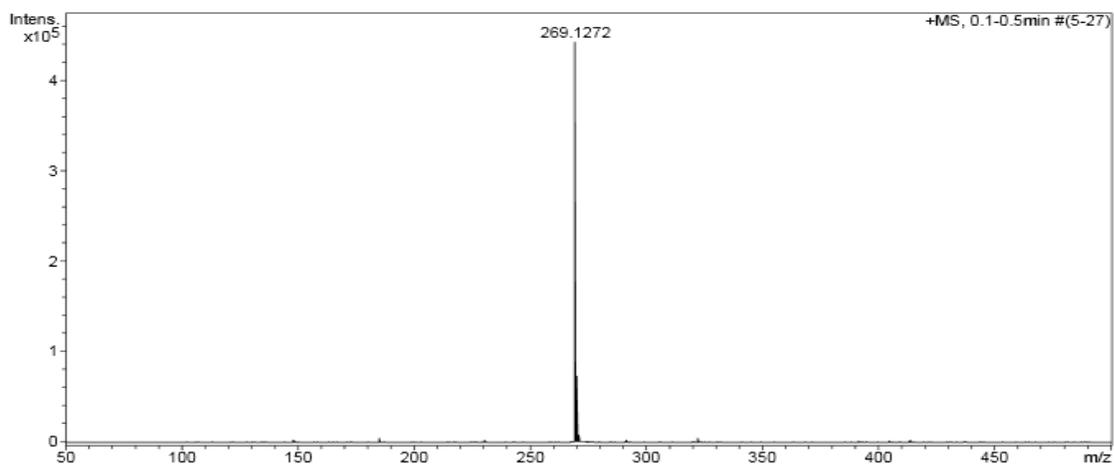


Figura 3.2. Espectro de masas por electrospray del ligante Salen.

El pico se encuentra en $m/z = 269.12$ correspondiente a la molécula protonada, el peso molecular del ligando Salen $C_{16}H_{14}N_2O_2$ es de 268. Este primer análisis comprueba que se obtuvo el producto esperado.

Para la caracterización de los diferentes enlaces que se encuentran dentro del compuesto se realizó la caracterización de espectrometría de infrarrojo. En la Figura 3.3 se muestra el espectro correspondiente al ligante Salen elaborado en pastilla de bromuro de potasio, las bandas más importantes son señaladas en la Tabla 3.3 con la correspondiente asignación al grupo funcional.

El grupo funcional que define al ligando como una base de Schiff es el grupo imina, este grupo presenta como característica la banda $C=N$ en la zona de las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces, con una intensidad fuerte en 1636 cm^{-1} .



Figura 3.3. Espectro IR del ligante Salen.

Tabla 3.3. Bandas características del ligante Salen.

Tipo de enlace		Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
Grupo imino (C=N)		0.7836	1636.6
Grupo hidroxilo (C-O)		0.7332	1280
Deformación C-H ₂		0.8459	1451.3
Aromaticidad	Resonancia	0.7932	1575.6
		0.7877	1495.9
	Posición	0.5559	736.23
	C-H	0.95	3057

Otro grupo que es muy representativo es el correspondiente al enlace C-O mostrando bandas con fuerte intensidad en un intervalo de 1050-1200 cm⁻¹, identificando en nuestro espectro esta banda corresponde a la absorción en 1280 cm⁻¹ presenciando un desplazamiento. Una característica del ligando Salen y que lo diferencia del Saloph es la deformación del enlace C-H₂ que en base a la literatura se encuentra entre 1451 y 1465 cm⁻¹ y que en el espectro la encontramos a 1451.3 cm⁻¹.

Para los grupos aromáticos presentes en la molécula, se encontró que tienen un estiramiento para el enlace C-H, con intensidades débiles en un intervalo de 3050-3070 cm⁻¹, esta banda se encuentra en una posición de 3057 cm⁻¹. además de que se observan

una serie de bandas débiles que se presentan en un intervalo de $1660-2000\text{ cm}^{-1}$, las cuales se pueden identificar ligeramente en el espectro. Adicionalmente, la presencia de dos bandas en la región de $1450-1600\text{ cm}^{-1}$, identificables para la resonancia del anillo aromático. Dentro del espectro las podemos encontrar con una absorbancia de 1575.6 y 1481 cm^{-1} . Y otro aspecto en los anillos bencénicos es que están di sustituidos en la posición orto, de acuerdo a la literatura se hallan en un rango $770-725\text{ cm}^{-1}$. Para lo cual se observa este pico con alta intensidad en 736.23 cm^{-1} .

Cabe señalar que la banda correspondiente a la vibración de OH fenólica que debería aparecer en 3000 cm^{-1} no se observa probablemente a que la muestra es sólida, esto hace que no haya interacciones de puentes de hidrógeno a diferencia de las muestras líquidas.

Para obtener información acerca de los desplazamientos de los protones del compuesto se hizo la caracterización de resonancia magnética nuclear de protón. En la Figura 3.4 se presenta dicho espectro del ligante Salen donde se identifican cinco diferentes tipos de protones donde los principales que caracterizan a la base de Schiff son los protones pertenecientes al grupo imino ($-\text{CH}=\text{N}$) y al grupo hidroxilo ($-\text{OH}$).

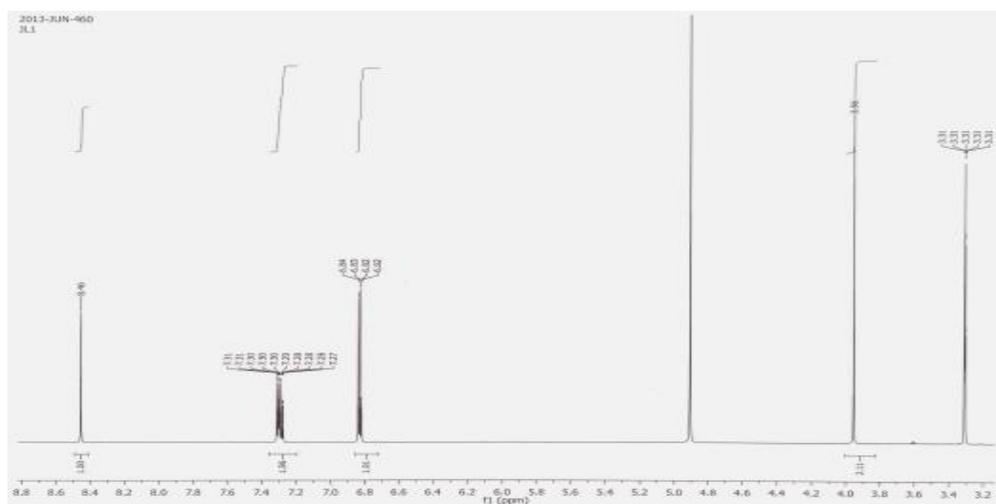


Figura 3.4. Espectro de ^1H RMN del ligante Salen.

En la Tabla 3.4 se muestran los desplazamientos más importantes del ligante Salen, en la molécula se tienen 16 protones.

Desplazamiento (ppm)	Integración	Protón ¹H
13.39	2	C-OH
8.46	2	N=CH
7.27-7.31	4	Ar-H
6.82-6.84	4	Ar-H
3.96	4	N-CH ₂

Tabla 3.4. Desplazamientos característicos del ligante Salen.

En 13.39 ppm se observa un desplazamiento de dos protones correspondientes a los grupos hidroxilos, en 8.46 ppm existe un desplazamiento que integra para dos protones que son característicos de los protones enlazados al átomo de carbón del grupo imino, los siguientes dos desplazamientos corresponden a protones aromáticos, entre 7.27 y 7.31 ppm se observa un desplazamiento que integra para cuatro protones, entre 6.82 y 6.84 ppm integra para cuatro protones y finalmente se observa un desplazamiento en 3.96 ppm que integra para cuatro protones que es característico de dos grupos metilenos consecutivos.

III.1.2 Ligante Saloph.

En la Figura 3.5 se muestra el espectro de masas MS/MS del ligante Saloph, el ion molecular es $m/z=339.1$, en el esquema 3.2 se muestran los fragmentos principales de la molécula, en éste caso hubo un protonamiento de un sodio en la muestra (Na^+) que es debido a la ionización realizada.

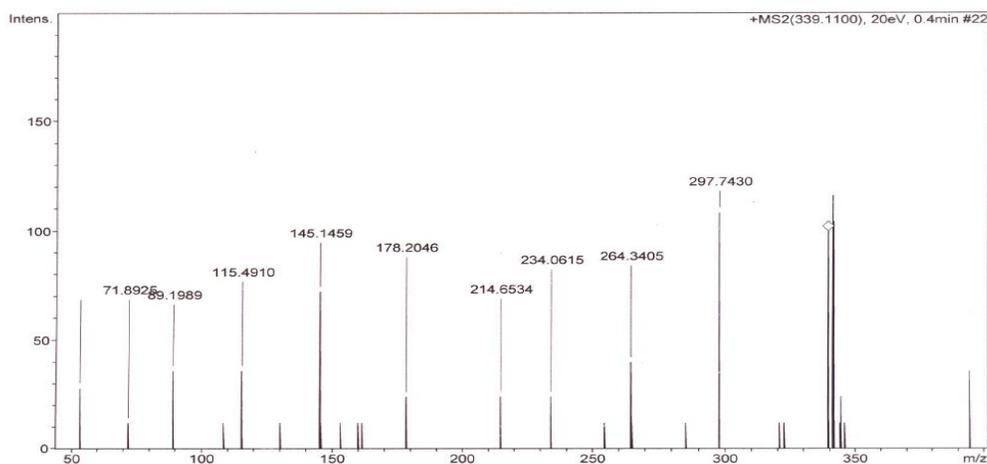
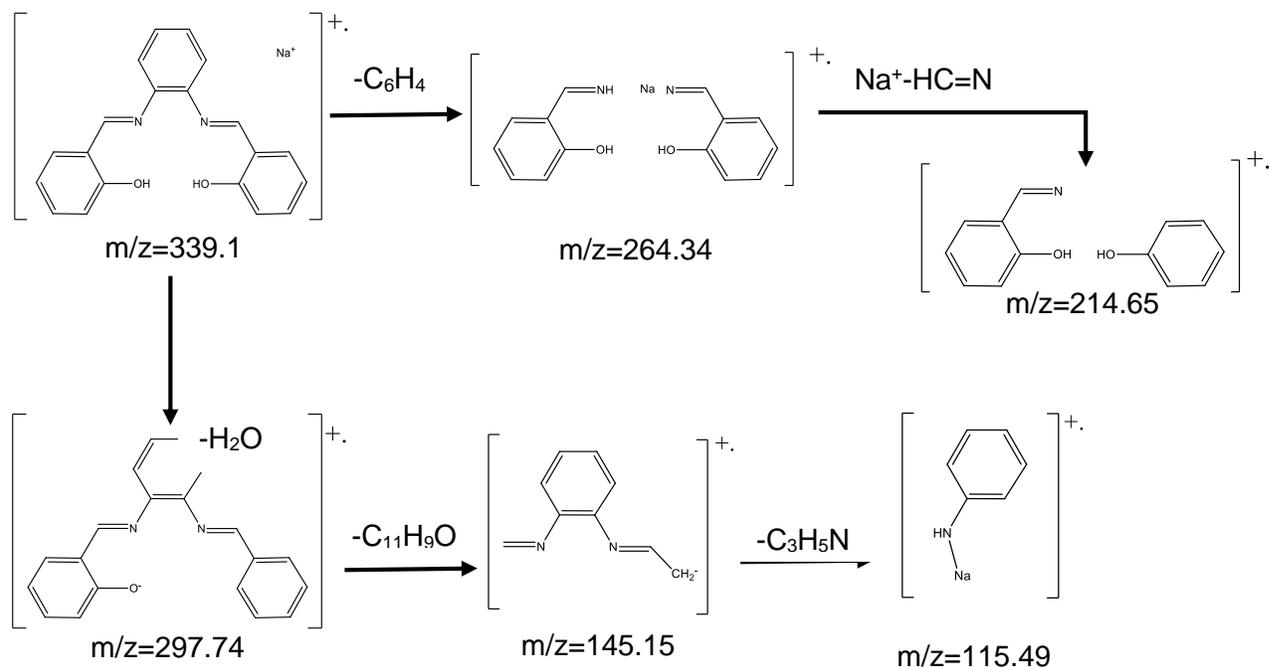


Figura 3.5. Espectro de masas MS/MS del ligante Salen.



Esquema 3.2. Fragmentación del ligante Saloph.

Como se muestra en el espectro se tiene el pico del ion molecular a $m/z = 339$ que pertenece a la molécula $C_{20}H_{16}N_2O_2Na$; es decir el ligando Saloph con un catión de sodio, a partir de esta molécula se dio la fragmentación, obteniéndose cinco fragmentos estables, y como se esperaba los grupos que se fueron rompiendo en la molécula fueron el grupo imino y los anillos aromáticos.

Con el apoyo de la espectrometría de masas por la técnica de electrospray se confirmó el peso molecular de la muestra. En la Figura 3.6 se muestra el espectro del ligante Saloph que es de un peso molecular de 317.13, pero por la adición de cationes de sodio (Na^+) el fragmento mayor es el correspondiente a 339.11.

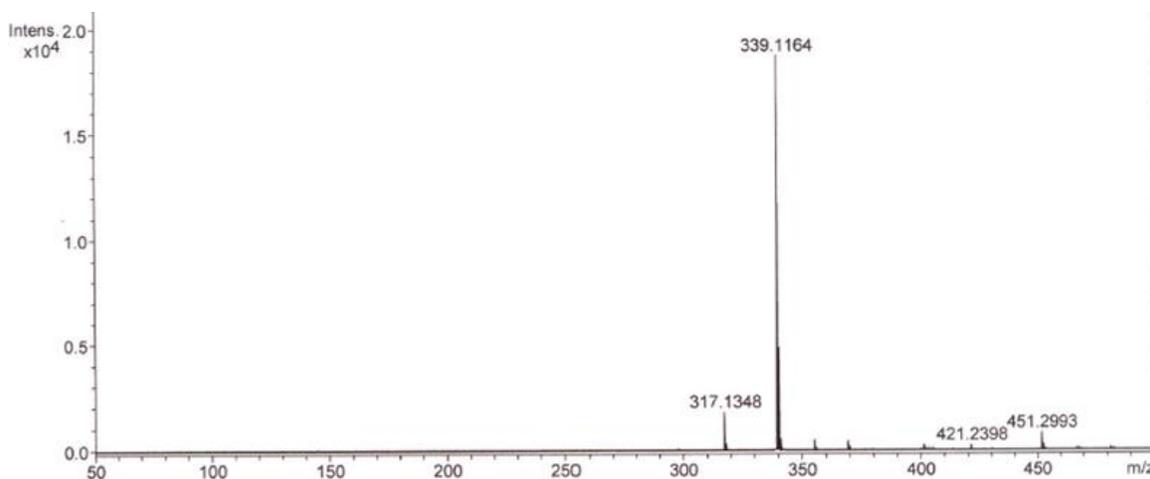


Figura 3.6. Espectro de masas por electrospray del ligante Saloph.

En la Figura 3.7 se muestra el espectro de infrarrojo del ligante Saloph elaborado en pastilla de bromuro de potasio. En la Tabla 3.5 se presenta el resumen de las bandas identificadas más importantes.

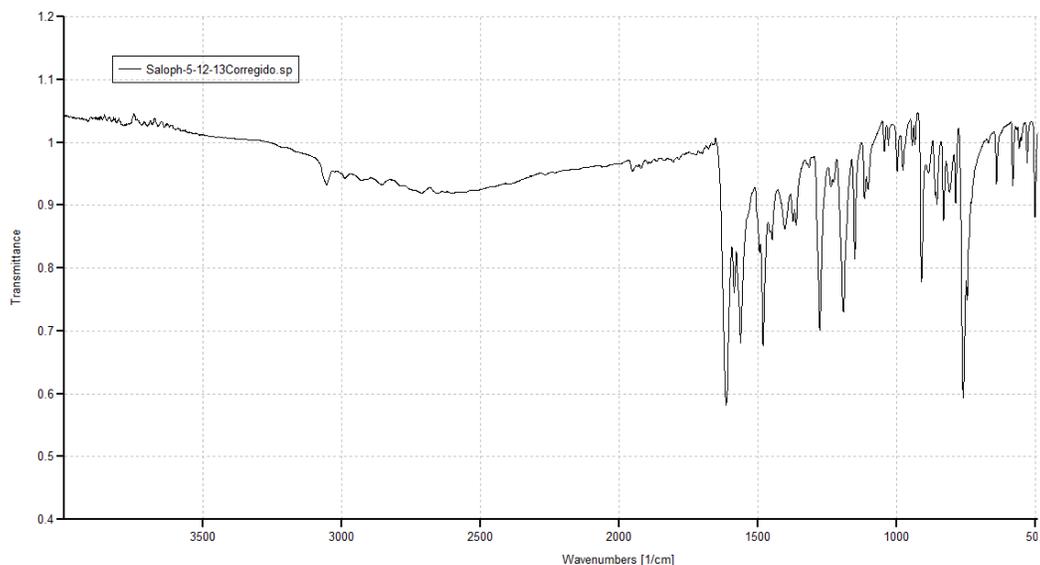


Figura 3.7. Espectro IR del ligante Saloph.

Tipo de enlace		Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
Grupo imino (C=N)		0.1000	1615
Grupo hidroxilo (C-O)		0.2076	1277
Aromaticidad	C-H	0.6347	3054
	Aromaticidad	0.6939-0.8016	1952-1679
	Resonancia	0.1838	1563. 1495.9
		0.1805	1481
Posición	0.1076	760	

Tabla 3.5. Bandas características del ligante Saloph.

Los grupos funcionales más representativos es el que define al ligando como una base de Schiff que es el grupo imino, este grupo presenta como característica la banda ν C=N en la zona de las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces, con una intensidad

fuerte dentro del intervalo de 1690-1520 cm^{-1} , por lo que dentro del espectro la observamos en 1615 cm^{-1} .

Otro grupo que es muy representativo en nuestra molécula es el grupo hidroxilo, el cual en la literatura se encuentra que las interacciones entre el enlace C-O se tienen bandas con fuerte intensidad en un rango de 1050-1200 cm^{-1} , es así como podemos identificar que en nuestro espectro esta banda corresponde a la absorción en 1277 cm^{-1} .

Para los grupos aromáticos presentes en la molécula, se observa un estiramiento para el enlace C-H, con intensidades débiles en un intervalo de 3050-3070 cm^{-1} , esta banda es muy clara dentro del espectro y se encuentra en una posición de 3054 cm^{-1} . Otra forma de identificar los aromáticos presentes en el ligando, es que existe una serie de bandas débiles que se presentan en un intervalo de 1660-2000 cm^{-1} , las cuales se pueden identificar perfectamente en el espectro.

Se presentan 2 bandas en la región de 1450-1600 cm^{-1} , estas bandas indican la presencia de la resonancia del anillo aromático. Dentro del espectro se encuentran con una absorbancia de 1563 y 1495.9 cm^{-1} .

Otro aspecto que presenta el ligando Saloph es que los anillos bencénicos están disustituídos en la posición orto, para lo cual hay específicamente una banda que indica esta sustitución, en la literatura se encuentra que presenta una absorbancia entre 770 y 725 cm^{-1} . Para lo cual se observa este pico con alta intensidad en 760 cm^{-1} .

Cabe señalar que la banda correspondiente a la vibración de OH fenólica que normalmente es evidente en 3000 cm^{-1} no se observa probablemente a que la muestra es sólida, esto hace que no haya interacciones fuertes de puentes de hidrógeno a diferencia de otros alcoholes líquidos.

En la Figura 3.8 se presenta el espectro del ligante Saloph donde se identifican ocho diferentes tipos de protones donde los principales que caracterizan a la base de Schiff son los protones pertenecientes al grupo imino (-CH=N) y al grupo hidroxilo (-OH).

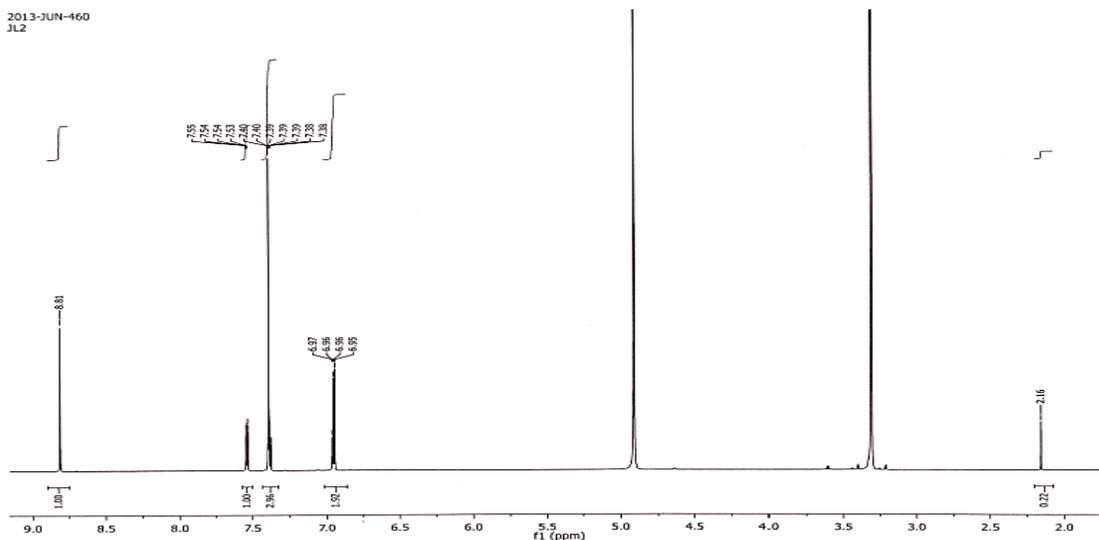


Figura 3.8. Espectro de ^1H RMN del ligante Saloph.

En la Tabla 3.6 se muestran los desplazamientos más importantes del ligante Saloph, en la molécula se tienen 16 protones.

Tabla 3.6. Desplazamientos característicos del ligante Saloph.

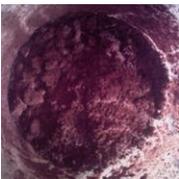
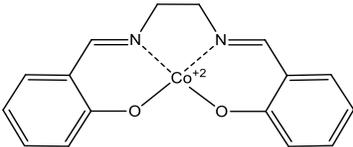
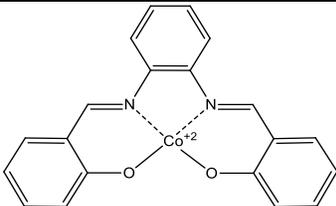
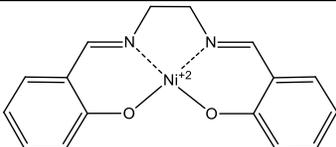
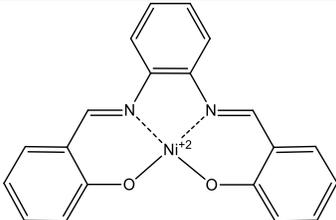
Desplazamiento (ppm)	Integración	Protón ^1H
13.02	2	C-OH
8.81	2	CH=N
7.40-7.55	4	Ar-H
7.38-7.39	4	Ar-H
6.95-6.97	4	Ar-H

Se observa un desplazamiento en 13.02 ppm de dos protones fenólicos un desplazamiento en 8.81 ppm de dos protones enlazados al átomo de carbono del grupo imino, también se aprecia un desplazamiento que integra para cuatro protones entre 7.40 y 7.55 ppm correspondientes a protones aromáticos, entre 7.38 y 7.39 ppm se observa un desplazamiento característico que integra para cuatro protones aromáticos y finalmente entre 6.95 y 6.97 existe un desplazamiento que integra para cuatro protones también aromáticos.

III.2. Complejos organometálicos.

En la Tabla 3.7 se muestran los rendimientos de reacción de los ligantes orgánicos sintetizados.

Tabla 3.7. Rendimientos de reacción y estructuras de los complejos organometálicos sintetizados.

Id	Complejo	Rendimiento (%)	Apariencia física	Estructura
7	Co-Salen	66.12		
8	Co-Saloph	76.0		
9	Ni-Salen	82.16		
10	Ni-Saloph	79.19		

Las cuatro reacciones de obtención de complejos organometálicos mostraron en general buenos rendimientos, todas fueron sintetizadas con la ayuda de atmósfera inerte para evitar que el metal de transición se oxide de +2 a +3, para más detalles de ésta técnica, consultar el anexo A.

III.2.1. Complejo Co-Salen.

En la Figura 3.9 se muestra el espectro de masas MS/MS del complejo CoSalen, esta técnica tiene la función de corroborar el peso molecular de la molécula esperada y su fragmentación al ionizarla, en el Esquema 3.3 se muestran los fragmentos principales de la molécula.

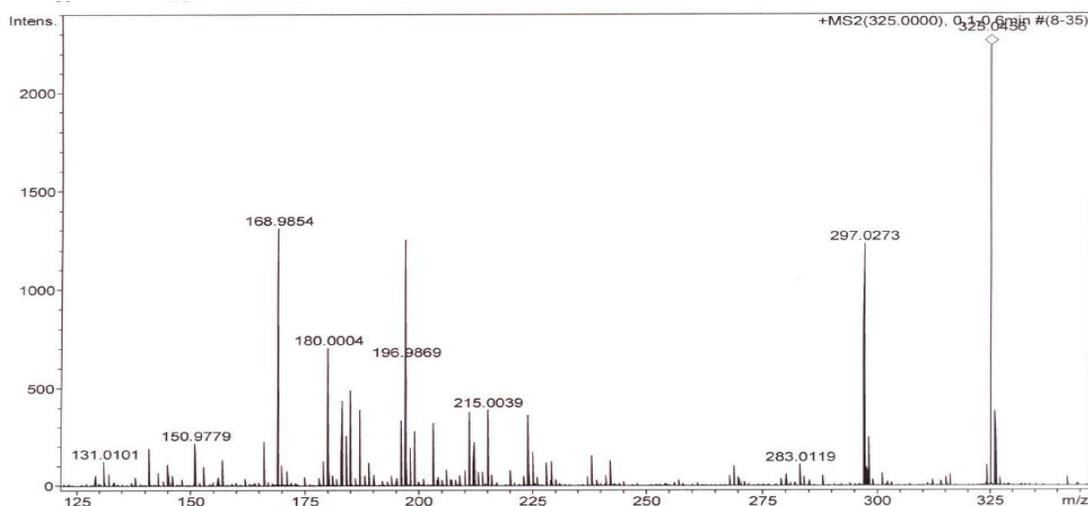
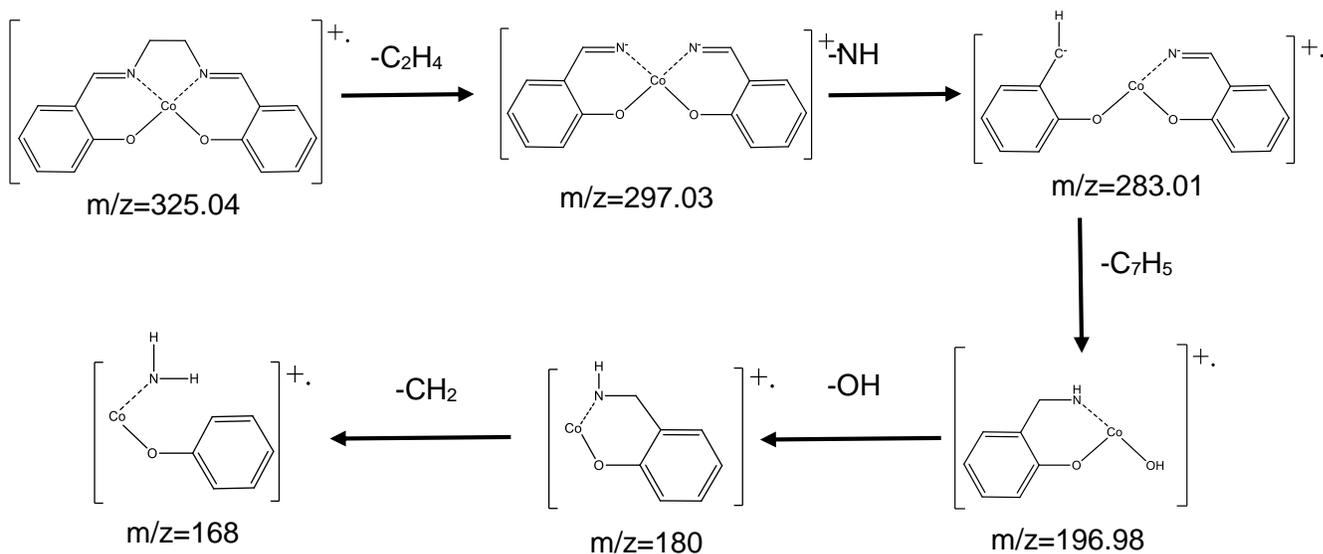


Figura 3.9. Espectro MS/MS del complejo Co-Salen.



Esquema 3.3. Fragmentos del complejo Co-Salen.

El ion molecular se encuentra en con $m/z= 325.04$ que pertenece a la molécula $C_{16}H_{14}N_2CoO_2$; correspondiente al complejo Co-Salen, a partir de esta molécula se propició la fragmentación.

Se realizó la caracterización de masas por técnica de electrospray del complejo para confirmar su peso molecular En la Figura 3.10 se muestra el espectro del complejo Co-Salen que es de un peso molecular de 325.04, que coincide con su peso molecular, pero se obtiene un fragmento relativamente importante en 348.03 que se debe a la adición de un catión de sodio (Na^+) en la estructura.

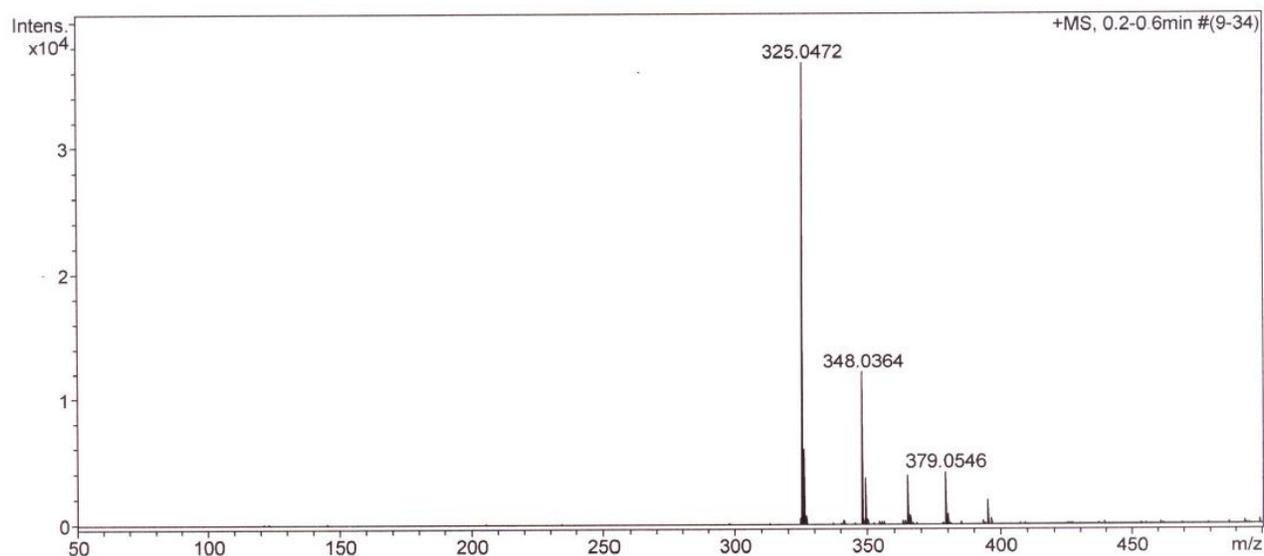


Figura 3.10. Espectro de masas por electrospray del complejo Co-Salen.

En la Figura 3.11 se muestra el espectro de infrarrojo del complejo Co-Salen elaborado en pastilla de bromuro de potasio. En la Tabla 3.8 se presenta el resumen de las bandas identificadas más importantes.

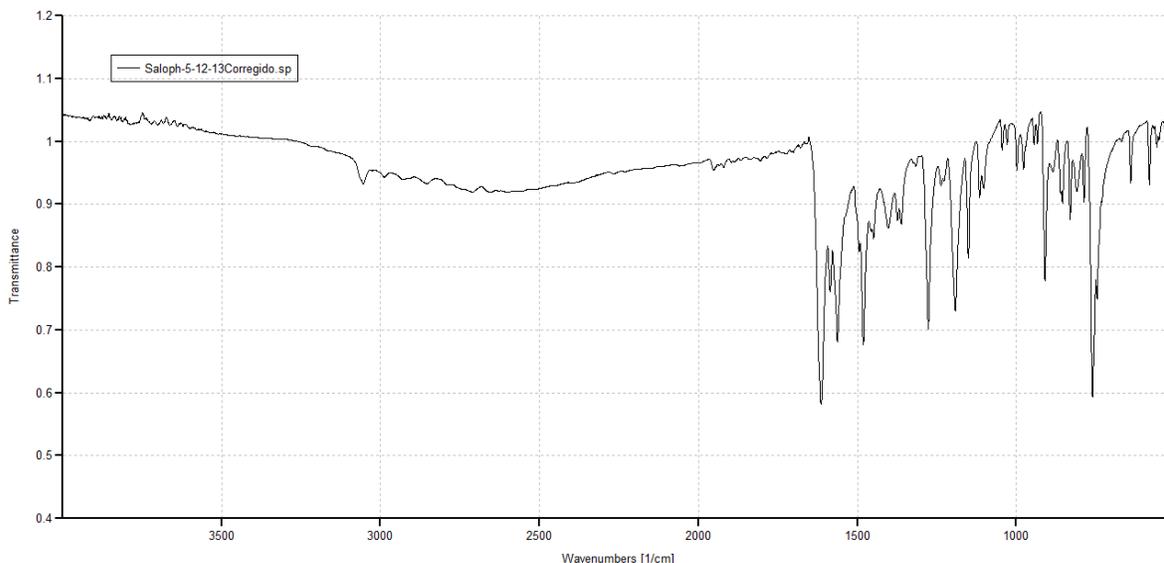


Figura 3.11. Espectro IR del complejo Co-Salen.

Tabla 3.8. Bandas características del complejo Co-Salen.

Tipo de enlace		Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
Grupo imino C=N		0.362	1605.3
Grupo hidroxilo C-O		0.552	1125
Deformación C-H ₂		0.370	1450.7
Aromaticidad	Resonancia	0.586	1542.8
		0.396	1529.6
	Posición C-H	0.442	733.55
		0.808	3052.6
Co-N		0.888	513.16
Co-O		0.746	467.11
Co-Anillo Quelato		0.79-0.84	585-661

En el análisis IR para los complejos organometálicos se observa la similitud que tienen con sus respectivos ligantes, sin embargo existe una notoria diferencia en la coordinación del metal y en la espectrometría de infrarrojo se tienen bandas exclusivas para los enlaces Co-N y Co-O en las regiones de 505-515 cm⁻¹ y de 410-470 cm⁻¹ respectivamente. Al interpretar el espectro de IR del Co-Salen se observa cierta equivalencia al ligando Salen y por ende las bandas encontradas son las mismas con cierto desplazamiento debido a la coordinación del cobalto, las características principales de las nuevas bandas de los metales es que son débiles y que se encuentran en una absorbancia desde 410 hasta 670 cm⁻¹, y la interacción del cobalto con el anillo quelato que son tres bandas

secuenciales en un intervalo de 550-670 cm^{-1} en la literatura y para éste complejo están de 585-661 cm^{-1} .

III.2.2. Complejo Co-Saloph.

En la Figura 3.12 se muestra el espectro de masas MS/MS del complejo Co-Saloph, esta técnica tiene la función de corroborar el peso molecular de la molécula esperada y su fragmentación al ionizarla, en el Esquema 3.4 se muestran los fragmentos principales de la molécula.

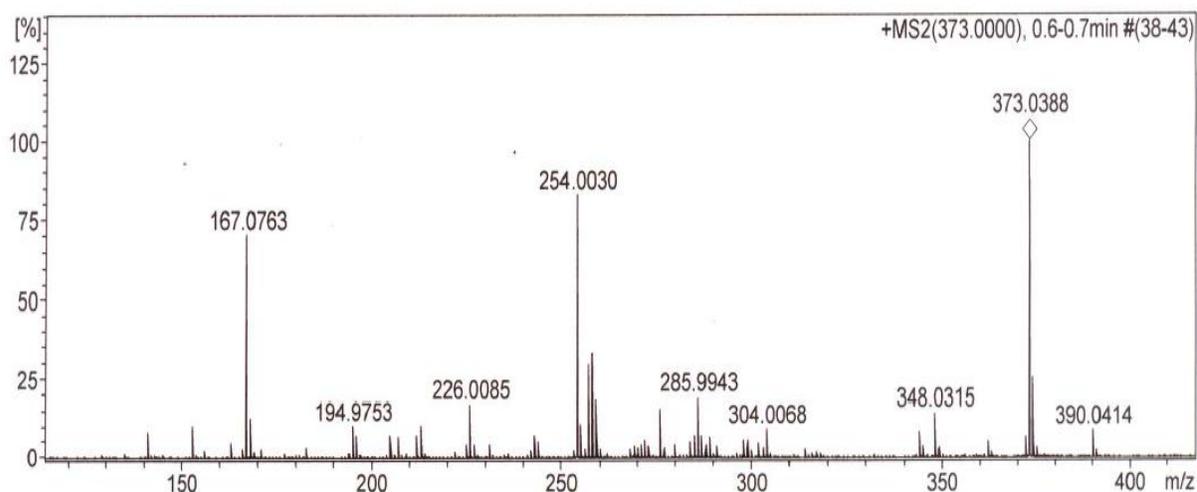
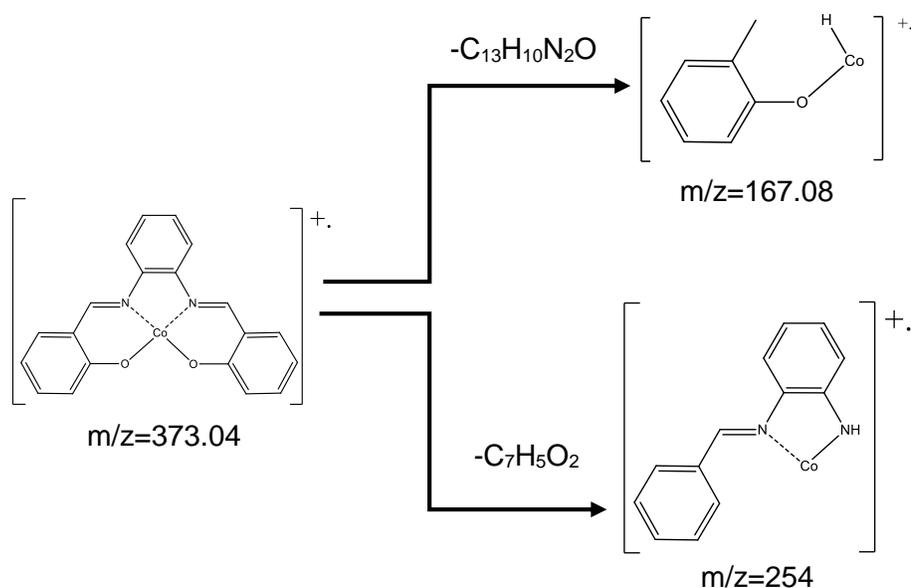


Figura 3.12. Espectro MS/MS del complejo Co-Saloph.



Esquema 3.4. Fragmentos del complejo Co-Saloph.

El ion molecular se encuentra en con $m/z= 373.04$ que pertenece a la molécula $C_{20}H_{16}N_2CoO_2$; correspondiente al complejo Co-Saloph, a partir de esta molécula se propició la fragmentación, obteniéndose dos fragmentos estables. En la Figura 3.13 se muestra el espectro del complejo Co-Saloph el cual se realizó para la confirmación del peso molecular del complejo, el cual da un valor de 373.32.

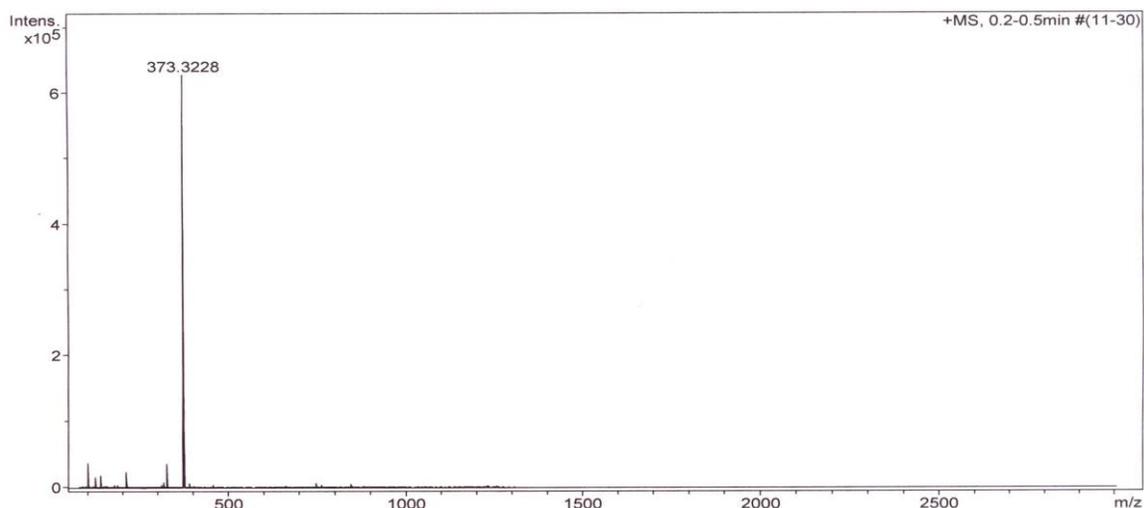


Figura 3.13. Espectro de masas por electrospray del complejo Co-Saloph.

En la Figura 3.14 se muestra el espectro de IR del complejo Co-Saloph, el cual se realizó para conocer los enlaces que contiene el complejo, en la Tabla 3.9 se muestran la asignación de bandas características de éste complejo.

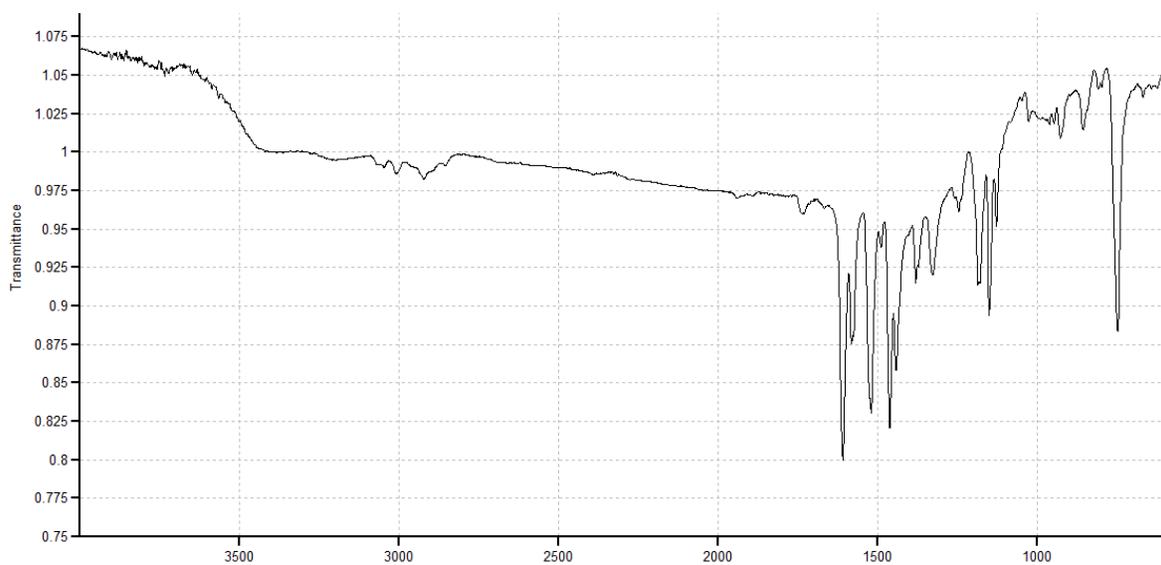


Figura 3.14. Espectro IR del complejo Co-Saloph.

Tabla 3.9. Bandas características del complejo Co-Saloph.

Tipo de enlace	Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
Grupo imino (C=N)	0.7991	1611.8
Grupo (C-O)	0.9136	1184.2
Aromaticidad	C-H	0.9842
	Aromaticidad	0.95-0.96
	Resonancia	0.8298
		0.8189
Posición	0.8823	
Co-N	1.021	546.5
Co-O	1.029	453.95
Co-Anillo Quelato	0.8517-0.8578	800-900

La identificación del grupo imino presenta como característica la banda C=N en la zona de las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces, con una intensidad fuerte y dentro del intervalo de 1690-1520 cm⁻¹, por lo que dentro del espectro la observamos en 1611.8 cm⁻¹.

De la misma manera que en el complejo Co-Salen, se observa la similitud que tienen con sus respectivos ligantes, sin embargo existe una notoria diferencia con el IR del ligando en la coordinación del metal entre Co-N y Co-O.

Dentro de la literatura revisada se reporta que en el rango de 410-470 cm⁻¹ se presenta el enlace Co-O y en la región de 505-515 cm⁻¹ se presenta el enlace Co-N, para lo cual se observa en el espectro del complejo Co-Saloph que la banda para el enlace Co-O absorbe en 453.95 cm⁻¹ y para el enlace Co-N absorbe en 546.5 cm⁻¹

III.3.3. Complejo Ni-Salen.

En la Figura 3.15 se muestra el espectro de masas MS/MS del complejo Co-Saloph, esta técnica tiene la función de corroborar el peso molecular de la molécula esperada y su fragmentación al ionizarla, en el Esquema 3.5 se muestran los fragmentos principales de la molécula.

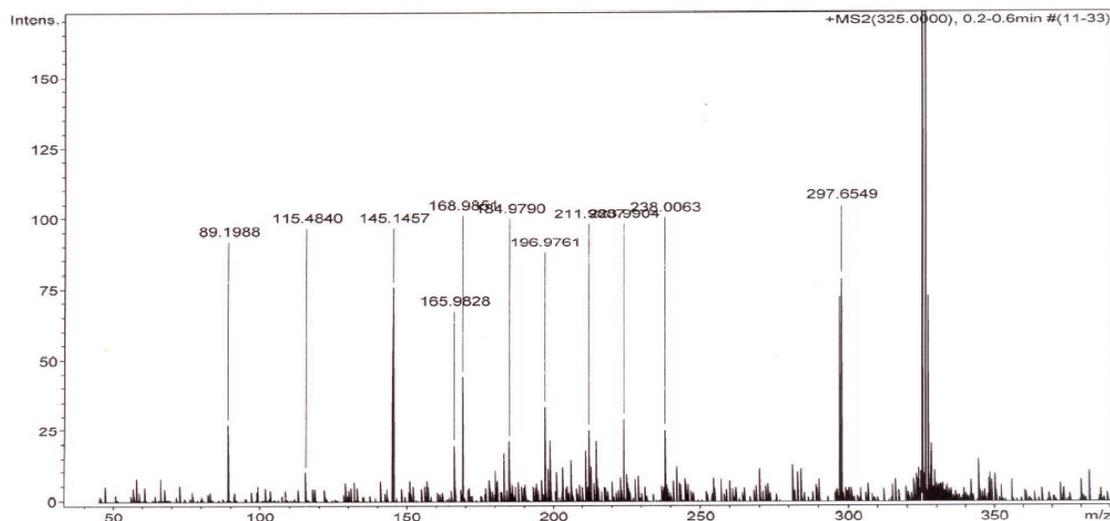
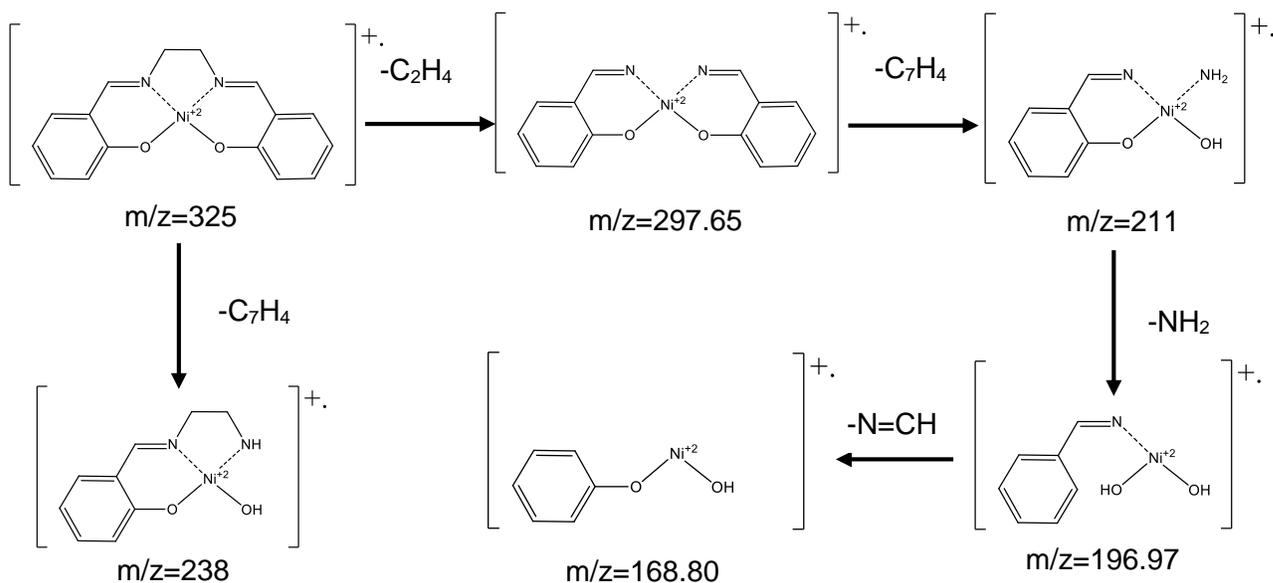


Figura 3.15. Espectro MS/MS del complejo Ni-Salen.



Esquema 3.5. Fragmentos del complejo Ni-Salen.

El ion molecular se encuentra en con $m/z= 325$ que pertenece a la molécula $C_{16}H_{14}N_2NiO_2$; correspondiente al complejo Co-Saloph, a partir de esta molécula se propició la fragmentación, obteniéndose cinco fragmentos estables, de igual manera que en los complejos reportados anteriormente, se debe caracterizar mediante espectrometría de masas por electrospray, en la Figura 3.16 se muestra el espectro del complejo Ni-Salen, el ion molecular es $m/z=325.04$ que coincide con su peso molecular.

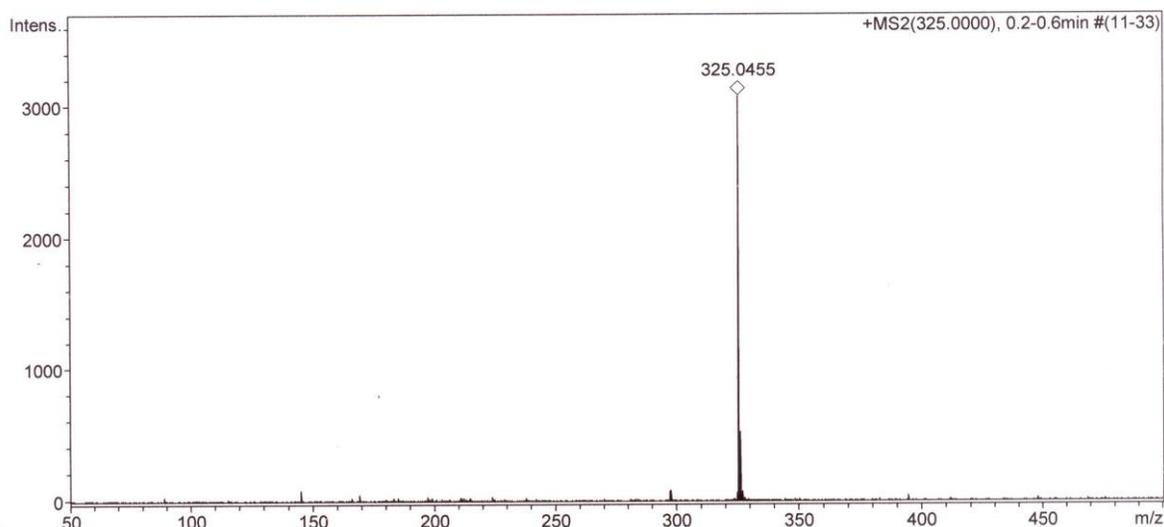


Figura 3.16. Espectro de masas por electrospray del complejo Ni-Salen.

En la Figura 3.17 se muestra el espectro de IR del complejo Ni-Salen elaborado en pastilla de bromuro de potasio, en la Tabla 3.10 se muestran las bandas características de éste complejo.

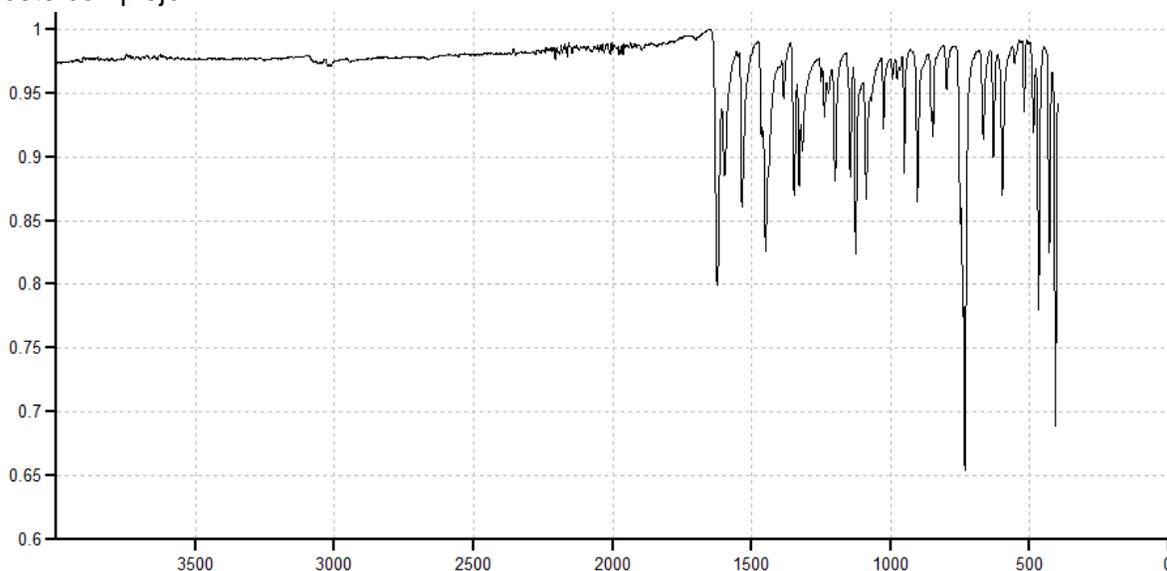


Figura 3.17. Espectro IR del complejo Ni-Salen.

Tipo de enlace		Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
Grupo imino C=N		0.7994	1622.5
Grupo hidroxilo C-O		0.824	1125.4
Deformación C-H ₂		0.8227	1449
Aromaticidad	Resonancia	0.8853	1594.4
		0.8618	1533.6
	Posición	0.6542	731.54
	C-H	0.9723	3062.1
Ni-N		0.9355	520
Ni-O		0.824	426.7
Ni-Anillo Quelato		0.8702-0.9149	600-670

Tabla 3.10. Bandas características del complejo Ni-Salen.

La identificación del grupo imino presenta como característica la banda C=N en la zona de las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces, con una intensidad fuerte y dentro del intervalo de 1690-1520 cm⁻¹, por lo que dentro del espectro la observamos en 1622.5 cm⁻¹. Se observa la similitud que tiene con su ligante precursor, sin embargo existe una notoria diferencia con el IR del ligando en la coordinación del metal entre Ni-N y Ni-O.

Dentro de la literatura revisada se reporta que en el rango de 410-470 cm⁻¹ se presenta el enlace Co-O y en la región de 505-515 cm⁻¹ se presenta el enlace Co-N, para lo cual se observa en el espectro del complejo Co-Saloph que la banda para el enlace Ni-O absorbe en 426.7 cm⁻¹ y para el enlace Ni-N absorbe en 520 cm⁻¹

La Figura 3.18 muestra el espectro de ¹H RMN del complejo Ni-Salen, para observar a que corresponden los picos en la Tabla 3.10 se muestran los desplazamientos.

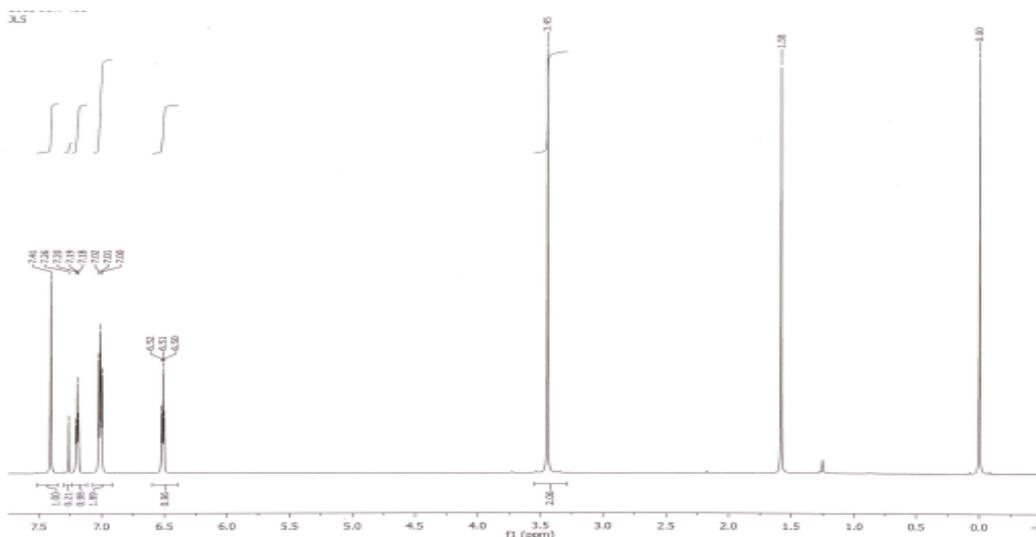


Figura 3.18. Espectro de ^1H RMN del complejo Ni-Salen.

Tabla 3.11. Desplazamientos característicos del complejo Ni-Salen.

Desplazamiento (ppm)	Integración	Protón ^1H
7.41	2	N=CH
7.00-7.26	6	Ar-H
6.50-6.52	2	Ar-H
3.45	4	N-CH ₂

En el espectro se aprecia un desplazamiento de 7.41 ppm que es correspondiente a dos protones enlazados al átomo de carbón del grupo imino, entre 7 y 7.26 ppm se observa un desplazamiento y entre 6.5 y 6.52 se observa otro desplazamiento que integra para dos protones, todos correspondientes a protones aromáticos y finalmente existe un desplazamiento a campo alto en 3.45 ppm que al integrar par cuatro protones corresponde a los que se encuentran en los dos grupos metileno consecutivos.

III.2.4. Complejo Ni-Saloph.

En la Figura 3.19 se muestra el espectro de masas MS/MS del complejo Ni-Saloph, el ion molecular es $m/z=395.02$, en el Esquema 3.6 se muestran los fragmentos principales de la molécula.

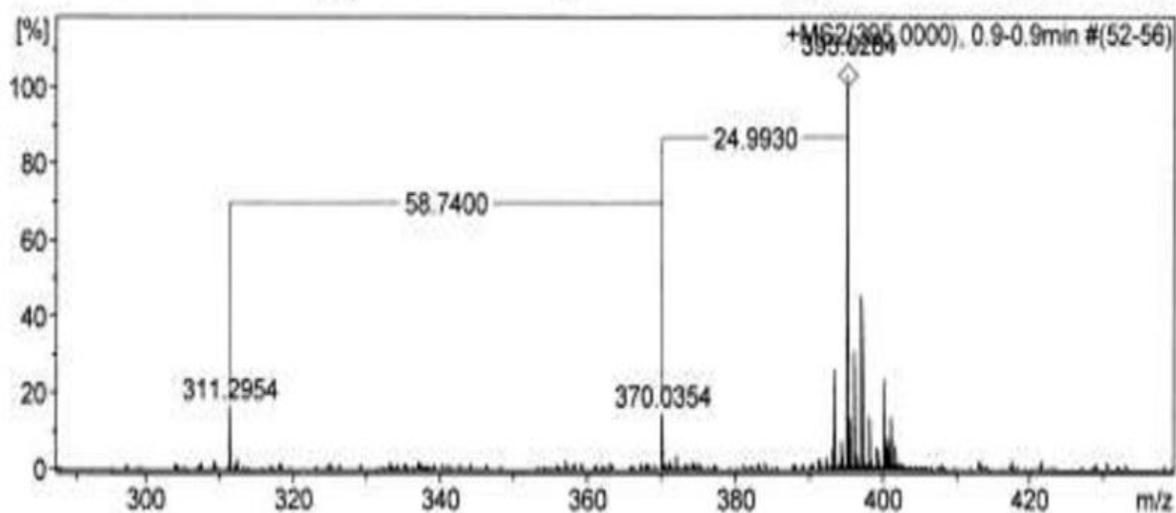
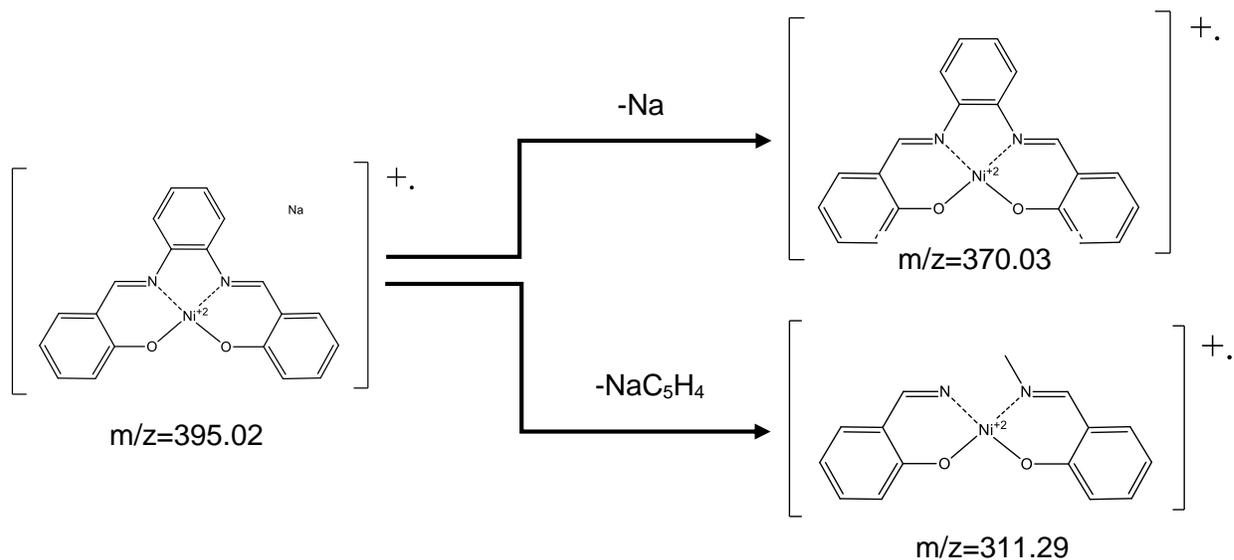


Figura 3.19. Espectro MS/MS del complejo Ni-Saloph.



Esquema 3.6. Fragmentos del complejo Ni-Saloph.

En la Figura 3.20 se muestra el espectro del complejo Ni-Saloph que es de un peso molecular de 373.04, que coincide con su peso molecular, pero se obtiene un fragmento relativamente importante en 395.02 que se debe a la adición de un catión de sodio (Na^+) en la estructura.

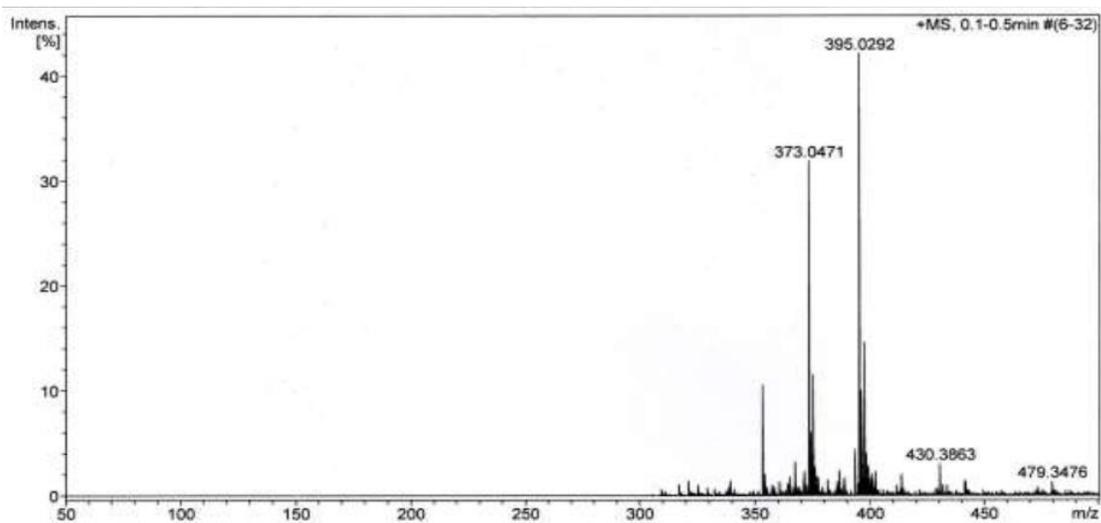


Figura 3.20. Espectro de masas por electrospray del complejo Ni-Saloph.

En la Figura 3.21 se muestra el espectro de IR del complejo Ni-Saloph en el cual se observa la similitud que tienen con el ligante Saloph, sin embargo existe una notoria diferencia en la coordinación del metal y en la espectrometría de infrarrojo se tienen bandas exclusivas para los enlaces Metal-Nitrógeno y Metal-Oxígeno en las regiones de $505\text{-}515\text{ cm}^{-1}$ y de $410\text{-}438\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, en la Tabla 3.12 se muestran las bandas características de éste complejo.

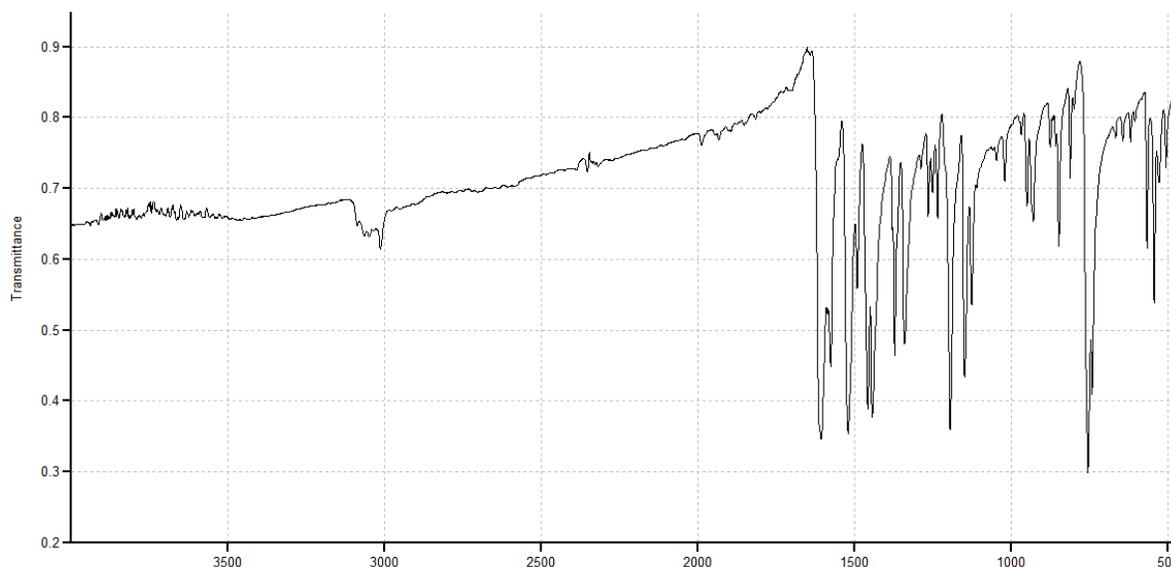


Figura 3.21. Espectro IR del complejo Ni-Saloph.

Tabla 3.12. Bandas características del complejo Ni-Saloph.

Tipo de enlace		Intensidad (Transmitancia)	Adorbancia (cm⁻¹)
Grupo imino (C=N)		0.3853	1606
Grupo fenólico (C-O)		0.4000	1195
Aromaticidad	C-H	0.6835	3013
	Aromaticidad	0.9321-0.8472	1701- 1988
	Resonancia	0.3943	1521
		0.4331	1457
	Posición	0.3328	756
Ni-N		0.5986	544
Ni-O		0.6220	459
Ni-Anillo Quelato		0.8517-0.8578	619-667

La identificación del grupo imino presenta como característica la banda C=N en la zona de las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces, con una intensidad fuerte y dentro del intervalo de 1690-1520 cm⁻¹, por lo que dentro del espectro la observamos en 1606 cm⁻¹.

Se observa la similitud que tiene con su ligante precursor, sin embargo existe una notoria diferencia con el IR del ligando en la coordinación del metal entre Ni-N y Ni-O.

Dentro de la literatura revisada se reporta que en el rango de 410-470 cm⁻¹ se presenta el enlace Co-O y en la región de 505-515 cm⁻¹ se presenta el enlace Co-N, para lo cual se

observa en el espectro del complejo Co-Saloph que la banda para el enlace Ni-O absorbe en 459 cm^{-1} y para el enlace Ni-N absorbe en 544 cm^{-1}

Para la caracterización de los diferentes protones se empleó la técnica de ^1H RMN del complejo Co-Saloph. En la Figura 3.22 se muestra el espectro de dicho complejo donde se identifican cinco diferentes tipos de protones cuyos desplazamientos son mostrados en la Tabla 3.13.

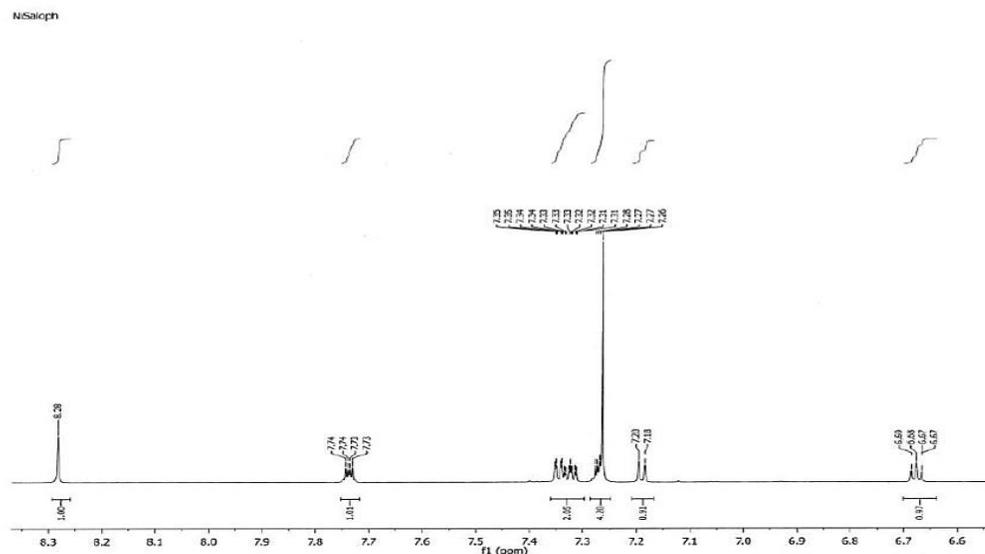


Figura 3.22. Espectro de ^1H RMN del complejo Ni-Saloph.

Tabla 3.13. Desplazamientos característicos del complejo Ni-Saloph.

Desplazamiento (ppm)	Integración	Protón ^1H
8.28	2	CH=N
7.73-7.74	2	Ar-H
7.26-7.31	6	Ar-H
7.18-7.20	2	Ar-H
6.68	2	Ar-H

Se identificaron cinco diferentes tipos para un total de 14 protones, de los cuales 2 corresponden a protones enlazados al átomo de carbono del grupo imino, los 12 restantes corresponden a protones aromáticos, sus desplazamientos se encuentran entre 7.73 y 7.74 ppm para dos protones, entre 7.26 y 7.31 para seis protones, entre 7.18 y 7.20 para dos protones y finalmente en 6.68 ppm para dos protones

Revisando todas las caracterizaciones se puede confirmar que los ligandos Salen y Saloph y los complejos Co-Salen, Co-Saloph, Ni-Salen y Ni-Saloph corresponden de manera adecuada a las estructuras propuestas.

III.3. MOF's.

La reacción se realizó primeramente en un disolvente polar (H₂O), sin llegar a obtener un material cristalino. En seguida se hicieron diversas pruebas en las cuales se fue variando la proporción de disolventes (H₂O/DMF) y tiempos de reacción, hasta obtener los materiales cristalinos deseados.

El disolvente en el que se formó de manera adecuada el MOF (cristalino), fue una mezcla de agua/DMF (50/50 v/v).

Resulta que esta mezcla es adecuada debido a que el H₂O disuelve muy bien las sustancias iónicas. Sin embargo, las sustancias orgánicas no son solubles; el uso de disolventes polares apróticos tales como DMF o el DMSO, durante la síntesis solvotermal, se pueden emplear en proporciones adecuadas que van desde un solo disolvente hasta una proporción de 50/50 v/v para solubilizar mezclas complejas. Los rendimientos de las reacciones para los diversos materiales sintetizados (MOF's) y su propiedad cristalina se detallan en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Resultados de sistemas de reacción de MOF's.

<i>Id</i>	<i>MOF</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Rendimiento de la reacción (%)</i>	<i>Propiedad cristalina</i>
15	{Co(Salen)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}	Agua	15.04	Cristalino
16	{Co(Saloph)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}		15.13	Cristalino
-	{Ni(Salen)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}		*	*
-	{Ni(Saloph)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}		*	*
13	{Co(Salen)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}	Agua-DMF	15.70	Cristalino
14	{Co(Saloph)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}		15.55	Cristalino
-	{Ni(Salen)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}		10.04	Cristalino
-	{Ni(Saloph)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}		10.37	Cristalino

* Sistema en donde no se formó el producto.

Para la familia de MOF's sintetizados se le asignó la nomenclatura siguiente:



Donde MII es el ion metálico Co^{2+} , Schiff corresponde ya sea al ligante Salen: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ o Saloph: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ y bdc corresponde a ácido tereftálico.

Es de hacer notar que en las reacciones donde se emplea Ni^{2+} como metal coordinante, los productos obtenidos no son equivalentes a los obtenidos con Co^{2+} . En cada caso, cuando se emplea Co^{2+} , se obtienen materiales cristalinos, ya sea el medio agua o una mezcla agua/DMF. Cuando se emplea Ni^{2+} como metal coordinante, podemos observar de la Tabla 3.13 que en los sistemas donde el disolvente es agua, el producto no se obtiene, es decir los reactivos permanecieron intactos, esto se comprobó con las técnicas analíticas de IR y DRX. Cuando se empleó una mezcla de disolventes $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$, con el mismo catión los productos resultaron ser cristalinos. Esto puede explicarse probablemente al hecho de que el catión Ni^{2+} tiene un electrón adicional respecto al Co^{2+} , haciéndolo menos reactivo frente a los aniones del grupo carboxílico del eslabón, cuando el disolvente carece de una propiedad solubilizante. Esto queda claro pues en una mezcla de disolventes prótico y aprótico ($\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$) un producto cristalino se forma.

A partir de las experimentaciones es posible deducir que el catión Ni^{2+} es mucho más estable que el Co^{2+} , esto puede explicarse debido a que el níquel cuenta con una configuración d^8 y forma generalmente complejos plano-cuadrados, el modelo que lo representa es un orbital $3d$, uno $4s$ y dos $4p$ (Figura 3.23), estos de acuerdo a la teoría orbital molecular se mezclan y forman cuatro orbitales híbridos sp^2 (Figura 3.24), los cuales apuntan a los vértices de un cuadrado y aceptan un par de electrones de cada uno de los cuatro centros activos.

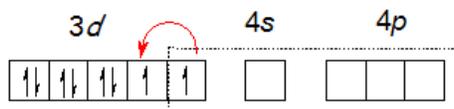


Figura 3.23. Orbitales de un complejo d^8 .

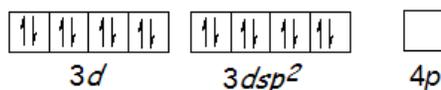


Figura 3.24. Hibridación de orbitales del complejo d^8 .

Los orbitales parcialmente llenos se aparean, dejando un orbital $3d$ vacío. Esta explicación es consistente con el hecho de que el complejo es diamagnético, lo que significa sin electrones desapareados, además, se requiere que la energía necesaria al usar un orbital $3d$ para la formación de los orbitales híbridos, sea mayor que la energía requerida para vencer las repulsiones generadas al aparear los mismos electrones. En la estructura del complejo de níquel la carga va hacia el eje axial del metal, y el ácido tereftálico (que es el eslabón en la estructura) al entrar por éste eje y enlazarse con el níquel evita formar un enlace. Esto explica porqué no es posible sintetizar los MOF's con níquel como metal coordinante.

III.3.1. CARACTERIZACIONES DE MOF's.

MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la Figura 3.25 se muestra el espectro de IR del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en agua-DMF. En la Tabla 3.15 se muestran las bandas características de MOF.

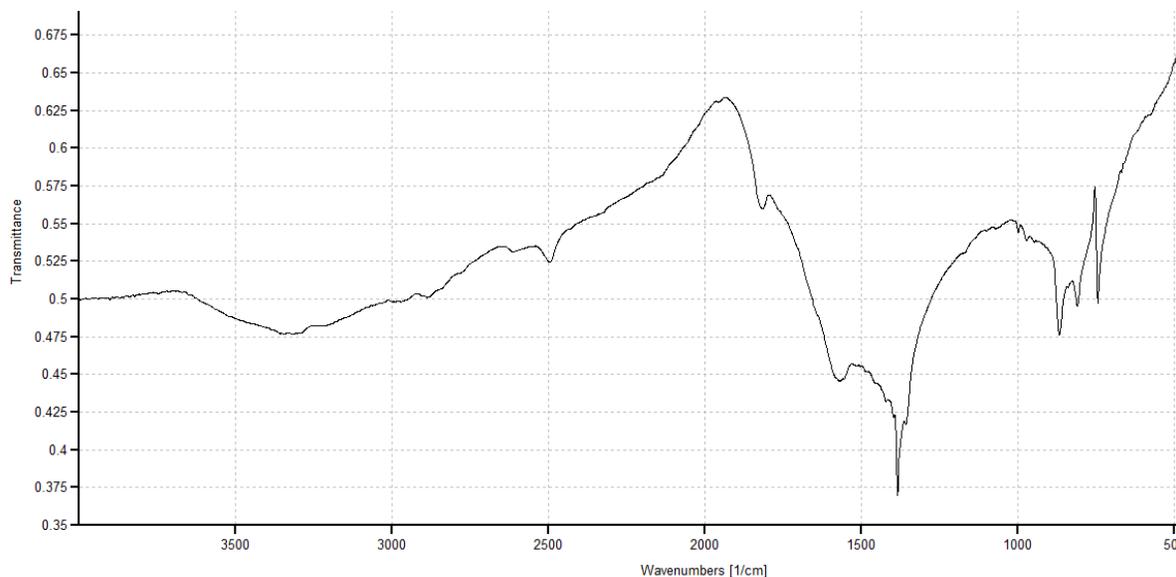


Figura 3.25. Espectro de IR del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Tabla 3.15. Bandas identificadas del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en agua-DMF.

Tipo de enlace	Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
Zn-O	0.50	743
Co-O	0.47-0.50	812-865
C=N	0.375	1490

El espectro de infrarrojo muestra que la banda muy fuerte correspondiente al grupo imino (C=N) la cual se sigue conservando y se encuentra en 1490 cm⁻¹, la banda correspondiente al enlace Co-O se desplaza entre 812 y 865 cm⁻¹ finalmente aparece una nueva banda en 743 cm⁻¹ que corresponde al enlace correspondiente al zinc con oxígeno.

MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la Figura 3.26 se muestra el espectro de IR del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF. En la Tabla 3.16 se muestran las bandas características del MOF.

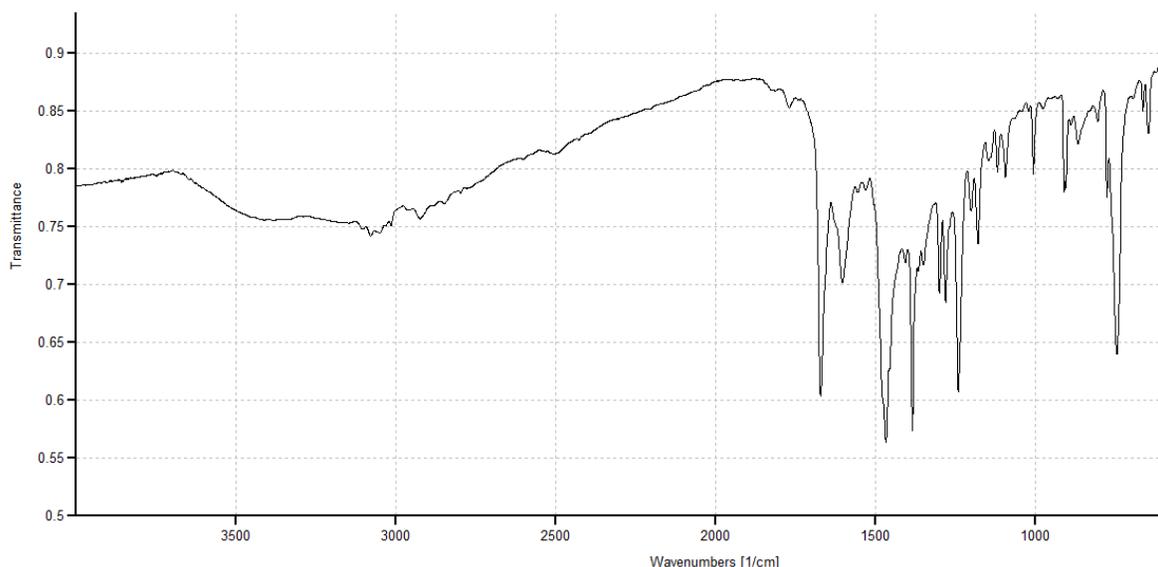


Figura 3.26. Espectro de IR del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Tabla 3.16. Bandas identificadas del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Tipo de enlace	Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
C=N	0.60	1671.1
Co-O	0.47-0.50	800-852
Zn-O	0.63	743.42

El espectro de infrarrojo muestra que la banda muy fuerte correspondiente al grupo imino (C=N) la cual se sigue conservando y se encuentra en 1671.1 cm⁻¹, la banda correspondiente al enlace Co-O se desplaza entre 800 y 852 cm⁻¹ finalmente aparece una nueva banda en 743.42 cm⁻¹ que corresponde al enlace correspondiente al zinc con oxígeno.

{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

En la Figura 3.27 se muestra el espectro de IR del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O. En la Tabla 3.17 se muestran las bandas características del MOF.

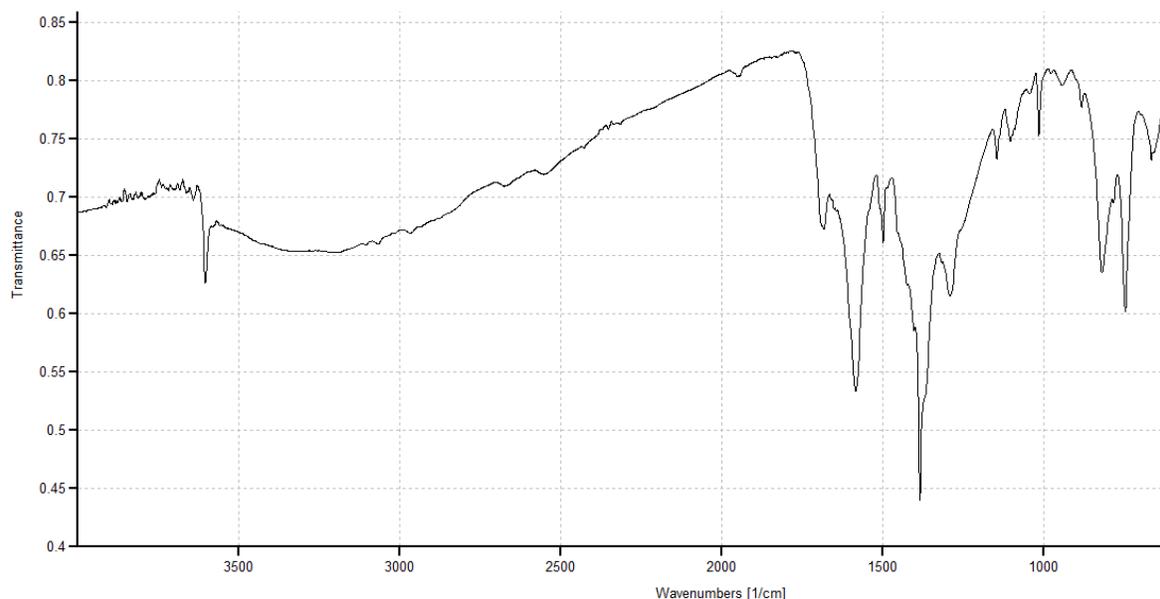


Figura 3.27. Espectro de IR del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Tipo de enlace	Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
C=N	0.53	1582
Co-O	0.74	661
Zn-O	0.60-0.64	746-822

Tabla 3.17. Bandas identificadas del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

El espectro de infrarrojo muestra que la banda muy fuerte correspondiente al grupo imino (C=N) la cual se sigue conservando y se encuentra en 1582 cm⁻¹, la banda correspondiente al enlace Co-O se desplaza entre 661 cm⁻¹ finalmente aparece una nueva banda en 746-822 cm⁻¹ que corresponde al enlace correspondiente al zinc con oxígeno, Para tener conocimiento de cuánta cantidad de Zn y Co existe en el MOF, se debe realizar una caracterización de análisis elemental, donde se conoce el porcentaje exacto de cada elemento que forma el compuesto, por cuestiones de tiempo dicha prueba no pudo ser realizada.

{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

En la Figura 3.28 se muestra el espectro de IR del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O. En la Tabla 3.18 se muestran las bandas características del MOF.

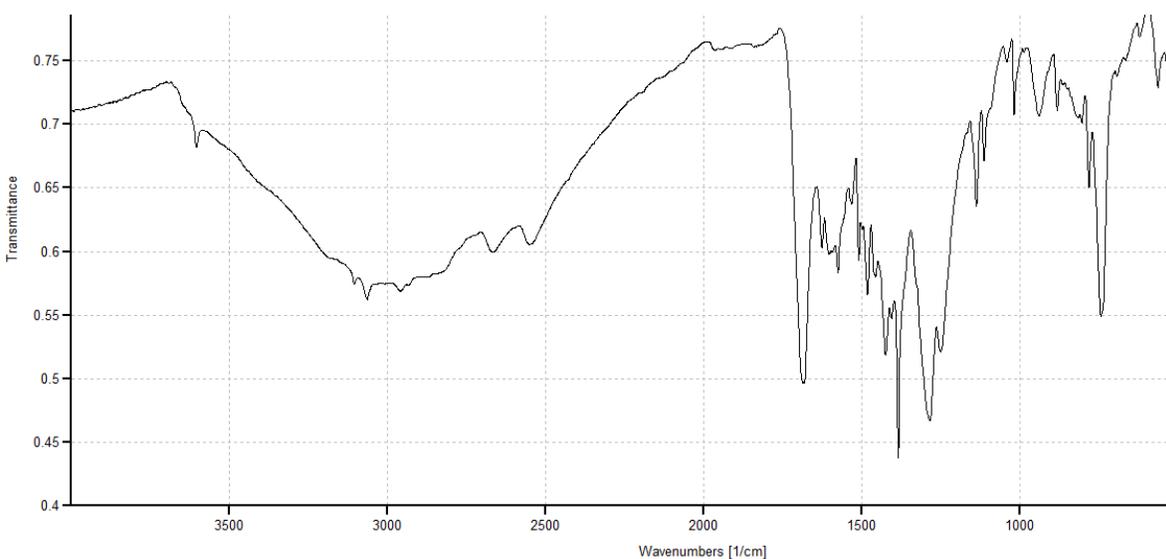


Figura 3.28. Espectro de IR del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Tabla 3.18. Bandas identificadas del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Tipo de enlace	Intensidad (Transmitancia)	Adsorbancia (cm⁻¹)
C=N	0.50	1687.5
Co-O	0.72-0.73	526-565
Zn-O	0.55	743.42

El espectro de infrarrojo muestra que la banda muy fuerte correspondiente al grupo imino (C=N) la cual se sigue conservando y se encuentra en 1687 cm⁻¹, la banda correspondiente al enlace Co-O se desplaza entre 526-565 cm⁻¹ finalmente aparece una nueva banda en 743.42 cm⁻¹ que corresponde al enlace correspondiente al zinc con oxígeno.

III.3.1.2. Curvas termogravimétricas.

El análisis termogravimétrico es necesario para comprobar la estabilidad de los materiales sintetizados a medida que hay un incremento de temperatura, éste análisis permite

conocer el porcentaje en peso de disolvente que hay en la muestra conforme va incrementando la temperatura. Los materiales sintetizados con cobalto como catión de coordinación fueron analizadas hasta los 500 °C con un incremento de temperatura de 5°C min⁻¹.

{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la Figura 3.29 se muestra la curva termogravimétrica del MOF CoSalen(bdc)Zn en H₂O/DMF, a partir de la temperatura de 200 °C hay una pérdida del peso de la muestra, estabilizándose en 450 °C con una pérdida de 36%w la cual puede atribuirse a fragmentos orgánicos.

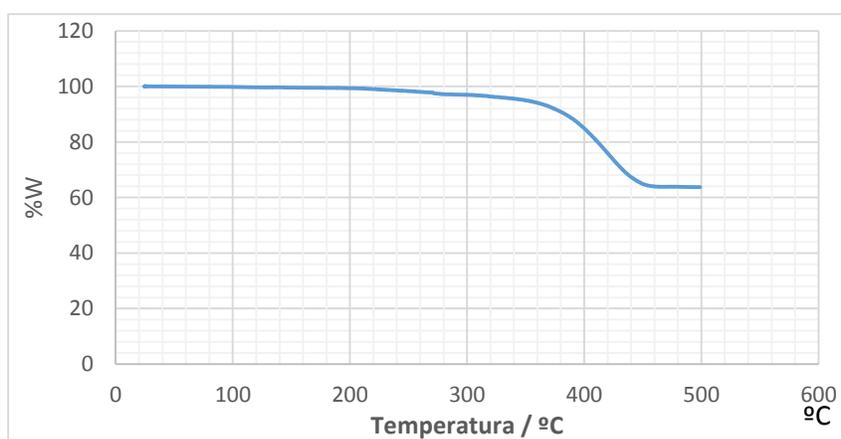


Figura 3.29. Curva termogravimétrica del MOF {Co (Salen) (bdc) [Zn (NO₃)₂]} en agua-DMF.

Cabe señalar que ésta caracterización se considera como destructiva debido a que no se puede recuperar el analito, por lo que para las siguientes caracterizaciones se empleó más cantidad de la misma muestra.

{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la Figura 3.30 se muestra la curva termogravimétrica del MOF Co-Salen(bdc)Zn(NO₃)₂ en H₂O/DMF, a partir de la temperatura de 22°C hay una pérdida constante la cual se puede atribuir a las moléculas de agua y DMF atrapadas en la estructura y posteriormente a partir de los 200 °C, cuando hay una pérdida aproximada del 68% se puede pensar en

una ruptura molecular, posiblemente de fragmentos orgánicos, es necesario mencionar que si se dejaran las muestras a una mayor temperatura se calcinarían completamente

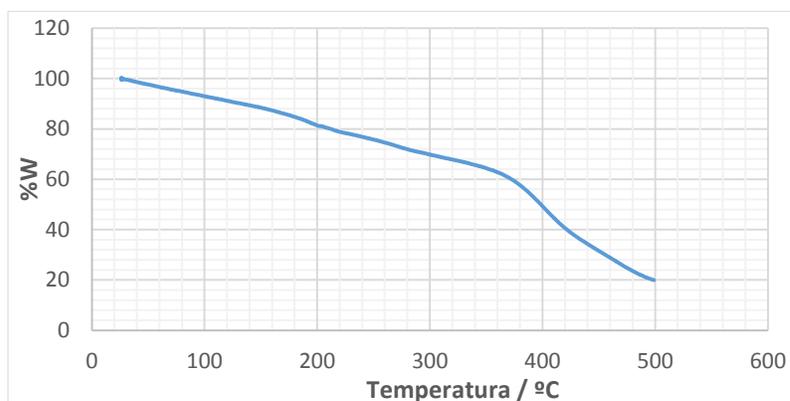


Figura 3.30. Curva termogravimétrica del MOF {Co (Saloph) (bdc) [Zn (NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

En la Figura 3.31 se muestra la curva termogravimétrica del MOF Co-Salen(bdc)Zn en agua, a partir de la temperatura de 35 °C hay una pérdida del peso de la muestra del 4% que se atribuye a moléculas de agua y DMF que quedaron atrapadas en la estructura de la molécula, una pérdida de 4% adicional en los 380°C que se debe a la ruptura de la coordinación del metal con la base de Schiff y finalmente otra pérdida de 60% que se debe a fragmentos orgánicos.

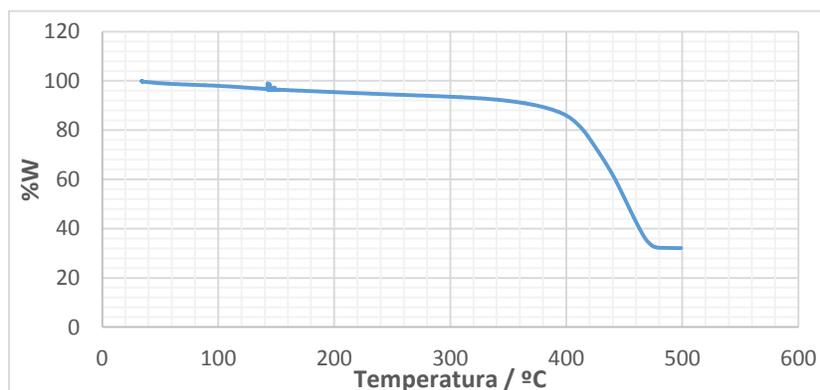


Figura 3.31. Curva termogravimétrica del MOF {Co (Salen)(bdc)[Zn (NO₃)₂]} en H₂O.

{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

En la Figura 3.32 se muestra la curva termogravimétrica del MOF CoSaloph(bdc)Zn(NO₃)₂ en H₂O, a partir de la temperatura de 35 °C hay una pérdida del peso de la muestra, estabilizándose en 250 °C con una pérdida de 17%w la cual se atribuye a moléculas de agua que quedaron atrapadas en la estructura, volviendo a observarse una caída de peso en los 500 °C con una pérdida de 41%w.

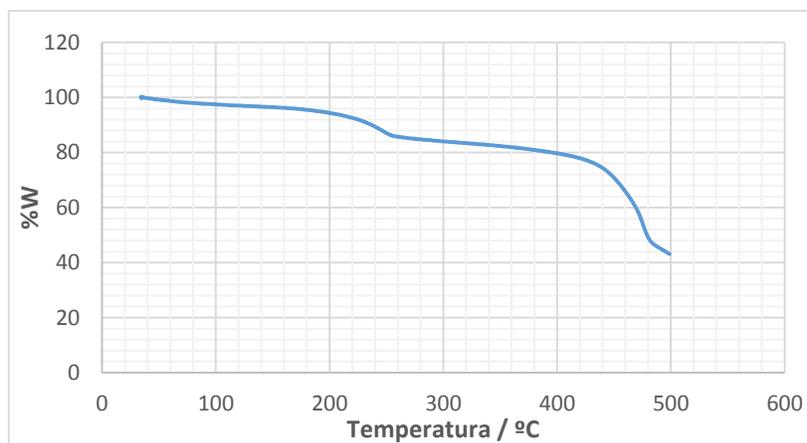


Figura 3.32. Curva termogravimétrica del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

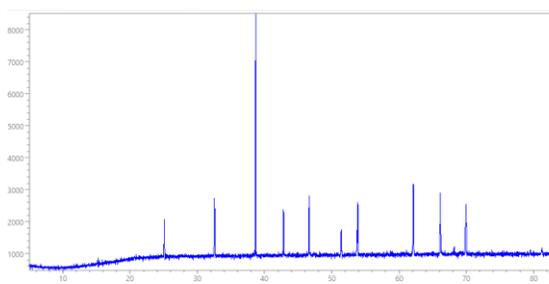
Analizando las curvas termogravimétricas correspondientes a los diferentes MOFs obtenidos a partir del complejo Co-Salen (Figuras 3.30 y 3.32) se observa una considerable similitud. En ambas puede apreciarse una pérdida de peso a partir de 300 °C, mientras que en las figuras correspondientes a los MOFs obtenidos con el complejo Co-Saloph como precursor (Figuras 3.31 y 3.33) existe una pérdida constante de peso que puede ser atribuida a una menor estabilidad de la estructura del complejo Co-Saloph, que conforma el MOF.

Estas caracterizaciones al ser de carácter destructivo ya no es posible utilizarlas de nuevo debido a que la cristalinidad se ve afectada al calcinarse la muestra.

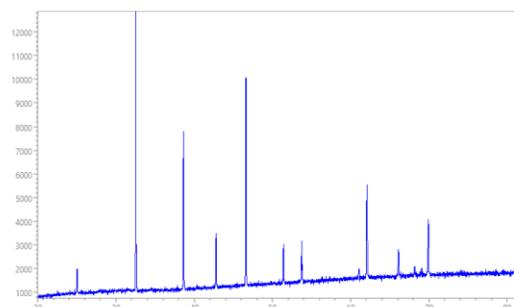
III.3.1.3. Difracción de rayos X.

Todas las muestras fueron analizadas en un equipo modelo D-8 Advance, marca Bruker. Con un ángulo 2 θ de 5 a 130°, un paso angular de 0.001 cada 2.5 segundos. En este apartado se detalla la caracterización por difracción de rayos X. Es importante señalar, antes de entrar de lleno a la técnica útil en la resolución de estructuras cristalinas,

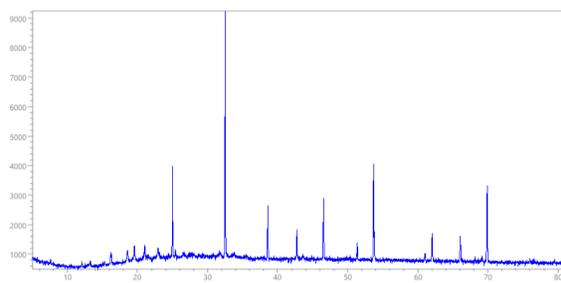
que a la par de los productos cristalinos obtenidos a partir de los complejos organometálicos sintetizados de Co^{2+} y Ni^{2+} , también, se realizaron simultáneamente reacciones equivalente, en cuanto a precursores y concentraciones, *in-situ*, es decir en lugar de adicionar un complejo organometálico sintetizado previamente, se adicionaron sus precursores (ligante + acetato de metal) para estudiar el efecto en la formación de los materiales cristalinos. Los patrones de difracción de rayos X de los MOF's con complejo, así como los obtenidos al hacer la reacción *in-situ* son mostrados en la Figura 3.33.



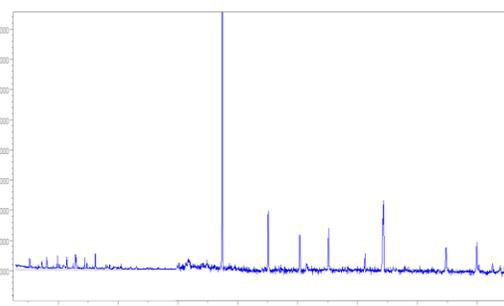
a) MOF Co-Salen en agua-DMF con complejo previamente



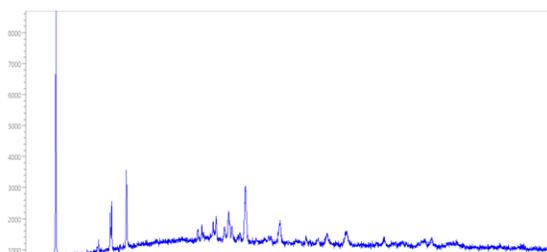
e) MOF Co-Salen en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ *in-situ*



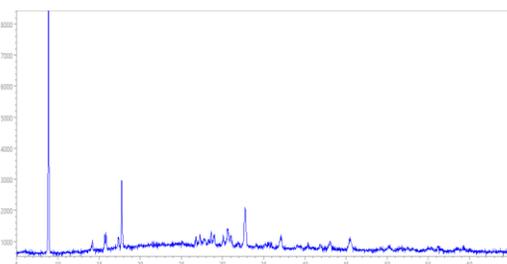
b) MOF Co-Saloph en agua-DMF con complejo previamente



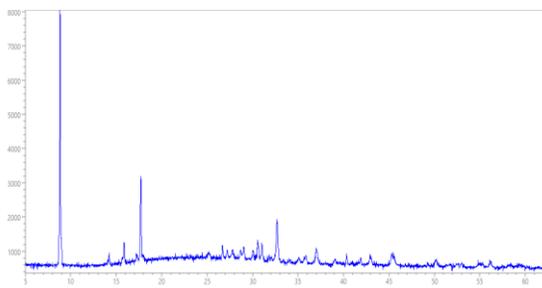
f) MOF Co-Saloph en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ *in-situ*.



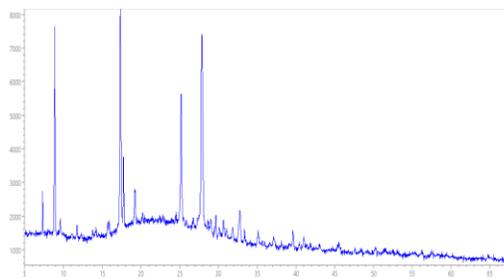
c) MOF Co-Salen en agua con complejo previamente sintetizado.



g) MOF Co-Salen en H_2O *in-situ*



d) MOF Co-Saloph en agua con complejo previamente sintetizado.



h) MOF Co-Saloph en H₂O *in-situ*

Figura 3.33. Comparación en los patrones de difracción de rayos X.

De los patrones de difracción de rayos X se puede apreciar que existe una diferencia notoria de los patrones correspondientes a los MOF's sintetizados con el complejo previamente sintetizado (a,b,c y d) a los que se realizaron *in-situ* (e,f,g y h).

Ésta diferencia en los patrones de difracción de rayos X se debe probablemente, a que al no sintetizar el complejo, es probable que el catión de Co^{2+} no sea el metal que se esté coordinando a la estructura del MOF, porque existe la competencia del segundo metal, Zn^{2+} , en la reacción. De ésta manera se justifica la diferencia en los patrones de difracción de rayos X de los diferentes materiales obtenidos aun con los mismos reactivos.

Entre los patrones de difracción a,b,c y d existen notables diferencias debido a que en todos hay un cambio de eslabón orgánico y/o disolvente empleado.

En los cuatro sistemas teniendo agua como disolvente entre (b y f) y (d y h) los máximos de difracción se encuentran en la misma posición angular (2θ) pero hay una notoria diferencia en el tamaño de estos, lo que se puede atribuir también a la distinta técnica de síntesis y a que hay una competencia entre dos metales de transición (Co^{2+} y Zn^{2+}) y al no haber selectividad del metal, hay una afectación directa a la estructura cristalina.

III.3.2. Resolución y refinamiento de las estructuras de los MOF's sintetizados.

Grosso modo la resolución de las estructuras cristalinas de polvos, se realizó con un ajuste del patrón experimental mediante el método de mínimos cuadrados con el software Expo 2013 a través del método de Simulated Annealing, el cual tienen un nivel de significancia de 0.05 con dos grados de libertad. Una vez que la mayoría de los máximos de difracción coinciden se realiza el refinamiento por el método Rietveld, en el que los

máximos de difracción ajustados, son modificados hasta tener el mejor arreglo (minima energía). Detalles poco más profundos del método empleado se dan en el anexo C y las posiciones atómicas se detallan en el anexo D.

III.3.2.1. Resolución de la estructura cristalina del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la imagen 3.34 se muestra el ajuste del patrón de difracción de rayos X para el MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF, en donde se puede apreciar el ajuste teórico (línea roja), respecto al experimental (línea azul).

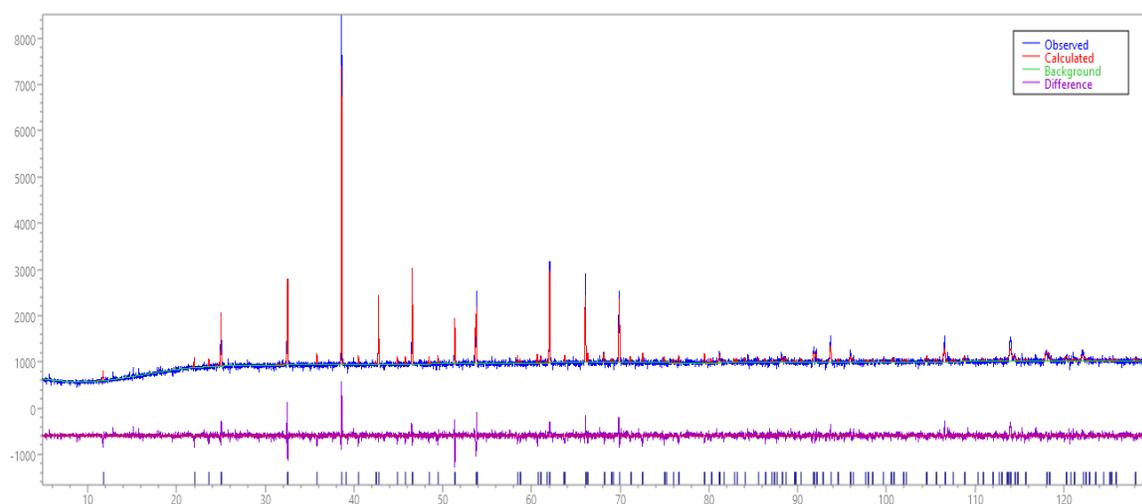


Figura 3.34. Ajuste del patrón de difracción de rayos X del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Se considera un buen ajuste ya que la diferencia (línea violeta) no muestra una variación considerable, además de que el factor $X^2 = 2.01$ (ver tabla 3.18), se encuentra dentro de los valores razonables para considerar una buena resolución.

La Figura 3.35 corresponde al mejor ajuste obtenido del material sintetizado, en esta es posible observar un arreglo cristalino hexagonal así como las cavidades porosas formadas de 59 Å. Detalles de esta estructura resuelta y refinada se dan más adelante en la Tabla 3.19 donde se indican los parámetros estructurales calculados.

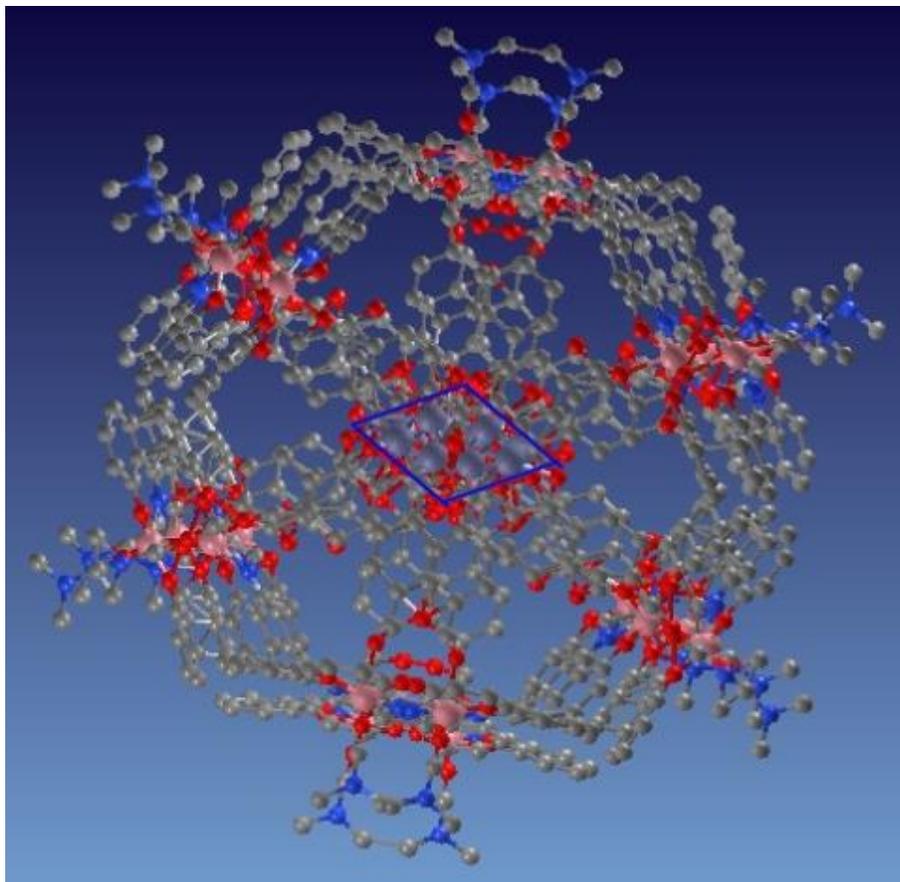


Figura 3.35. Estructura cristalina del MOF $\{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO_3)_2]\}$ en H_2O/DMF donde las esferas rosas representan un átomo de Co, las rojas O, las azules N, las grises C y las blancas H.

III.3.2.2. Resolución de la estructura cristalina del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la Figura 3.36 se muestra el ajuste del patrón de difracción de rayos X para el MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF, en donde se puede apreciar el ajuste teórico (línea roja), respecto al experimental (línea azul).

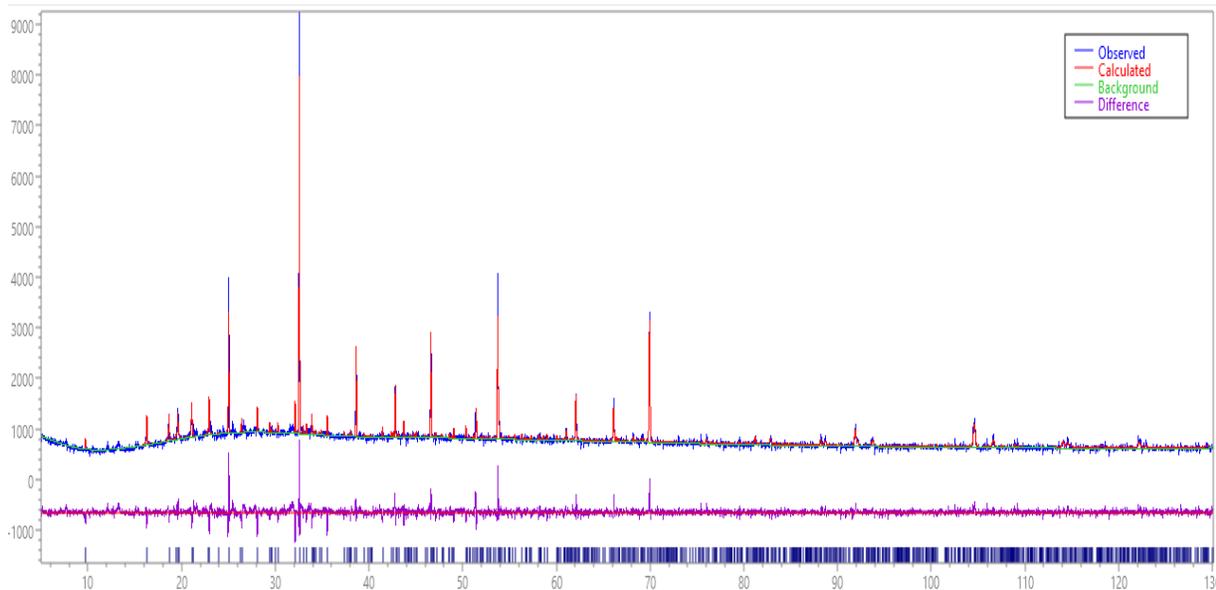


Figura 3.36. Ajuste del patrón de rayos X del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Aunque se considera un buen ajuste, con un $X^2=2.8$, (línea violeta), puede apreciarse una diferencia ligeramente mayor entre el patrón teórico y el experimental que el observado en el caso del MOF Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂] en H₂O/DMF, esto se debe probablemente a la presencia de impurezas que podrían ser trazas de precursores que no reaccionaron y quedaron atrapados en la muestra analizada por DRX.

La Figura 3.37 corresponde al mejor ajuste obtenido para este MOF (Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF, este presenta un arreglo cristalino triclinico que difiere del anterior porque el ligante utilizado es distinto, con tamaños de poro de 66 Å. Detalles de esta estructura resuelta y refinada se dan más adelante en la Tabla 3.19 donde se indican los parámetros estructurales calculados.

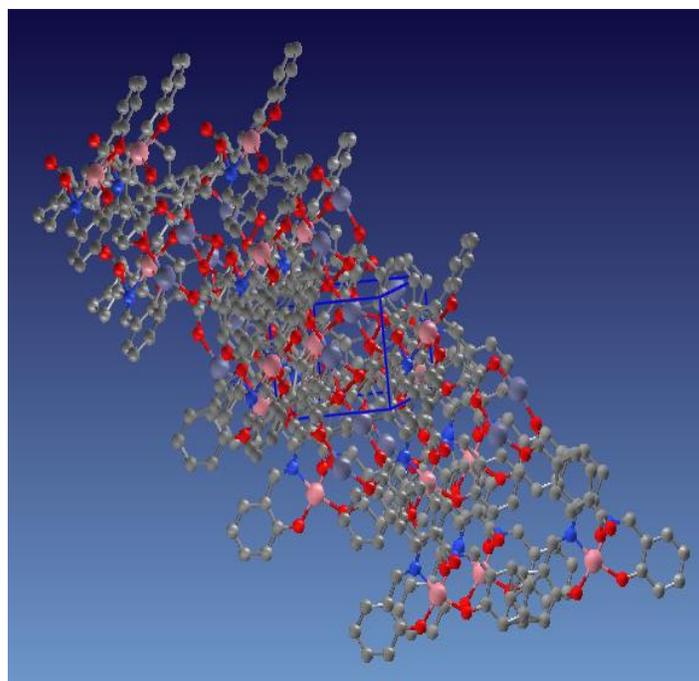


Figura 3.37. Estructura cristalina del MOF $\{\text{Co}(\text{Saloph})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ donde las esferas rosas representan un átomo de Co, las rojas O, las azules N, las grises C y las blancas H.

III.3.2.3. Resolución de la estructura cristalina del MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O .

En las Figura 3.38 se muestra el ajuste del patrón de difracción de rayos X para el MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O . En este material se obtuvo un X^2 con un valor de 1.6, lo que nos permite inducir con menor incertidumbre a que la estructura resuelta corresponde a la correcta.

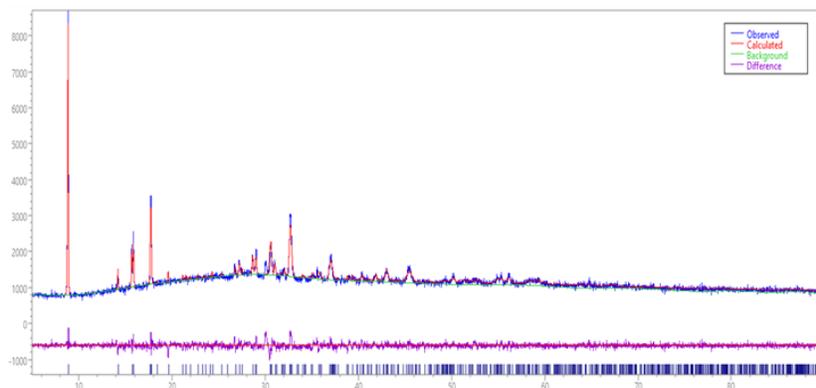


Figura 3.38. Ajuste del patrón de rayos X del MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O .

La Figura 3.39 corresponde al mejor ajuste obtenido del MOF $\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en H_2O , el arreglo cristalino corresponde a una celda monoclinica y las cavidades porosas formadas son de 71 Å, se logra apreciar una ligera curva en la línea base, ésta se debe a las luminiscencia que el cobalto proporciona al material. Detalles de esta estructura resuelta y refinada se dan más adelante en la Tabla 3.19 donde se indican los parámetros estructurales calculados.

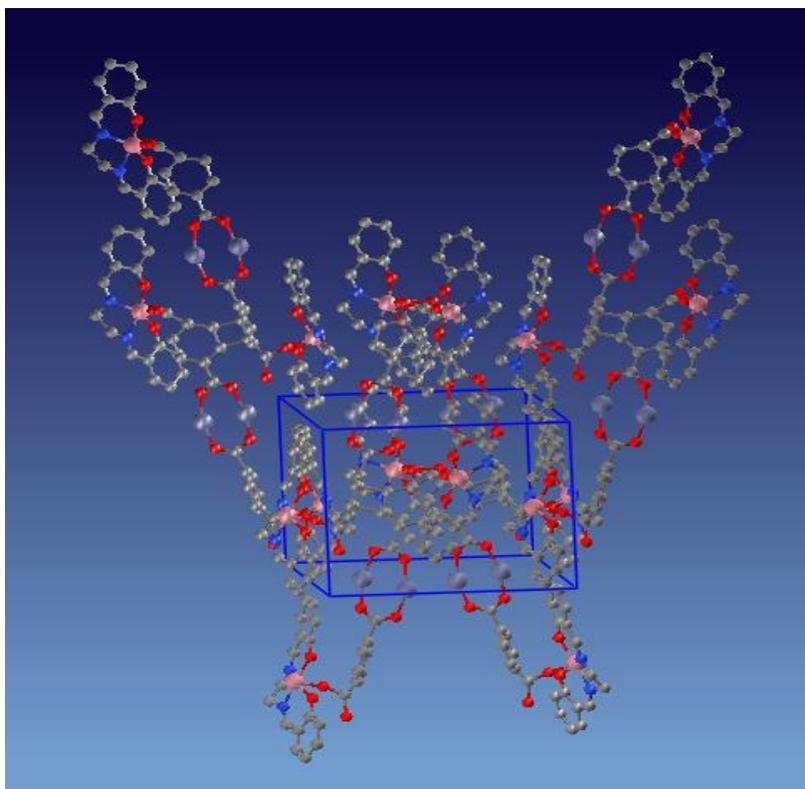


Figura 3.39. Estructura cristalina del MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O donde las esferas rosas representan un átomo de Co, las rojas O, las azules N, las grises C y las blancas H.

III.3.2.4. Resolución de la estructura cristalina del MOF $\{\text{Co}(\text{Saloph})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O .

En Figura 3.40 muestra el ajuste del patrón de difracción de rayos X para el MOF $\{\text{Co}(\text{Saloph})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O , para mayor información de éste procedimiento consultar anexo C. En este material se obtuvo un X^2 con un valor de 1.84, que al igual que en MOF $\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en H_2O , nos permite inducir un acierto con menor incertidumbre de la estructura cristalina.

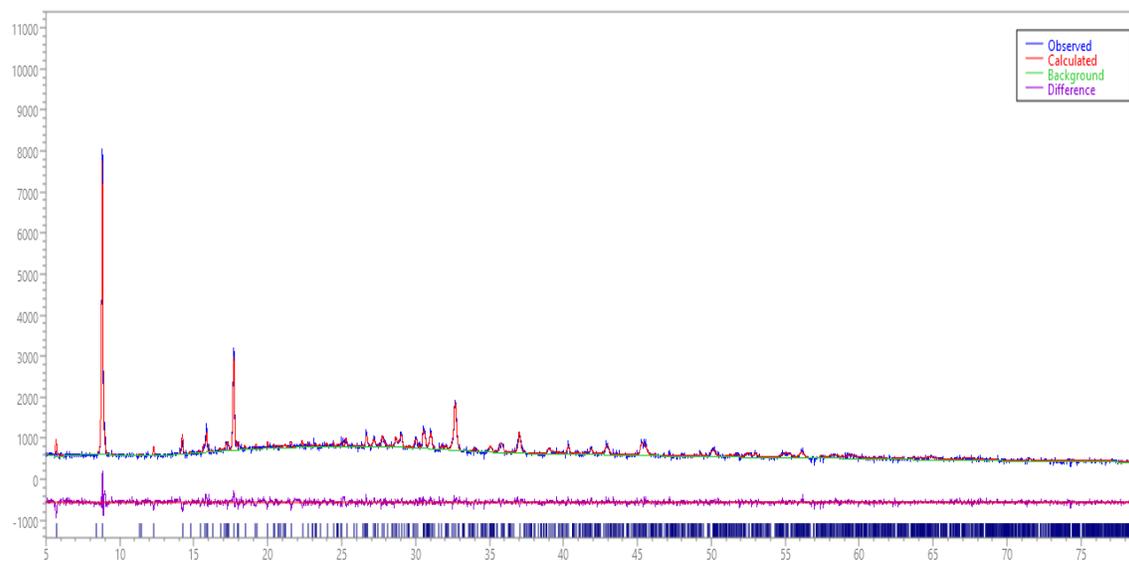


Figura 3.40. Ajuste del patrón de rayos X del MOF $\{\text{Co}(\text{Saloph})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O .

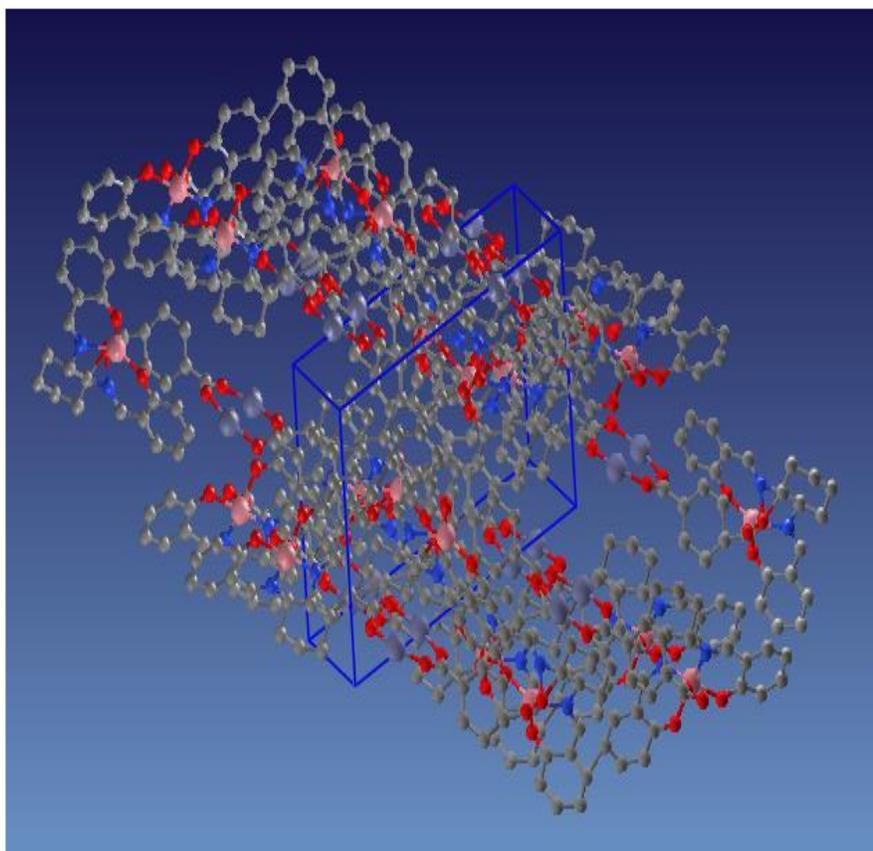


Figura 3.41. Estructura cristalina del MOF $\{\text{Co}(\text{Saloph})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en H_2O donde las esferas rosas representan un átomo de Co, las rojas O, las azules N, las grises C y las blancas H.

La Figura 3.41 corresponde al mejor ajuste obtenido para este MOF (Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]) en H₂O, este presenta al igual que su correspondiente sintetizado en H₂O/DMF un arreglo cristalino triclinico, con tamaños de poro de 75 Å. Detalles de esta estructura resuelta y refinada se dan en la Tabla 3.19 donde se indican los parámetros estructurales calculados.

En la Tabla 3.19 se muestran los parámetros obtenidos de cada estructura de MOF resuelta y refinada.

Con el uso de la síntesis solvotermal se comprueba que es posible sintetizar estructuras cristalinas porque existe un aumento en la presión autógena el cual aunado a la adición de cationes metálicos favorece la formación de materiales organometálicos.

Tabla 3.19. Parámetros estructurales calculados para cada MOF sintetizado.

Parámetro	{Co(Salen)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}	{Co(Saloph)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}	{Co(Salen)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}	{Co(Saloph)(bdc) [Zn(NO ₃) ₂]}
Disolvente	Agua-DMF	Agua-DMF	Agua	Agua
a (Å)	4.65630	7.5972	19.06069	16.15023
b (Å)	4.65630	7.4148	11.37894	11.02907
c (Å)	15.01395	5.4970	14.39493	6.31274
V(Å) ³	325.52	303.60	325.5194	325.5194
α	90	99.708	90	98.182
β	90	93.429	98.056	98.030
γ	120	84.578	90	74.030
Celda	Hexagonal	Triclinica	Monoclinica	Triclinica
Grupo espacial	P 63 c m	P 1	P 1 2 1	P-1
Z	1	1	1	1
CF _{min}	12.677	12.677	15.398	11.999
X ²	2.101	2.829	1.602	1.848
Tamaño de poro (Å)	4.52 x 5.46 x 2.4	6.42 x 6.73 x 1.6	5.86 x 6.57 x 1.8	4.46 x 4.20 x 4.0
Volumen de poro (Å ³)	59	66	71	75

De manera general podemos decir que los dos materiales cuyo precursor es el complejo Co-Saloph comparten el mismo arreglo cristalino (triclinico) diferenciándose en el grupo espacial, que es el conjunto de parámetros que describen su simetría. Para el MOF {(Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF el grupo espacial es P1, mientras que para el MOF {(Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O le corresponde el grupo espacial P-1.

En el caso de los dos materiales cuyo precursor es el complejo Co-Salen, se observa un comportamiento distinto; no comparten el arreglo cristalino y en consecuencia tampoco comparten grupo espacial.

Estas diferencias podrían atribuirse a los distintos disolventes empleados y su interacción con los electrones de la última capa de valencia del metal de coordinación del complejo Co-Salen que afecta directamente el arreglo cristalino. Para el complejo Co-Saloph se presume que también hay una interacción pero en menor grado, debido al impedimento estérico al tratarse de un complejo más grande.

III.3.3. Pruebas de adsorción de hidrógeno.

Estas pruebas se elaboraron para conocer la cantidad de hidrógeno que se adsorbe en los poros del material, teniendo como variables la cantidad adsorbida del gas (mmolH_2/g) contra la presión absoluta (mmHg). Las isothermas de adsorción se realizaron a 77 K en un equipo modelo ASAP 2050, marca Micromeritics, las muestras fueron activadas seis horas al vacío, a 350 °C.

MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$.

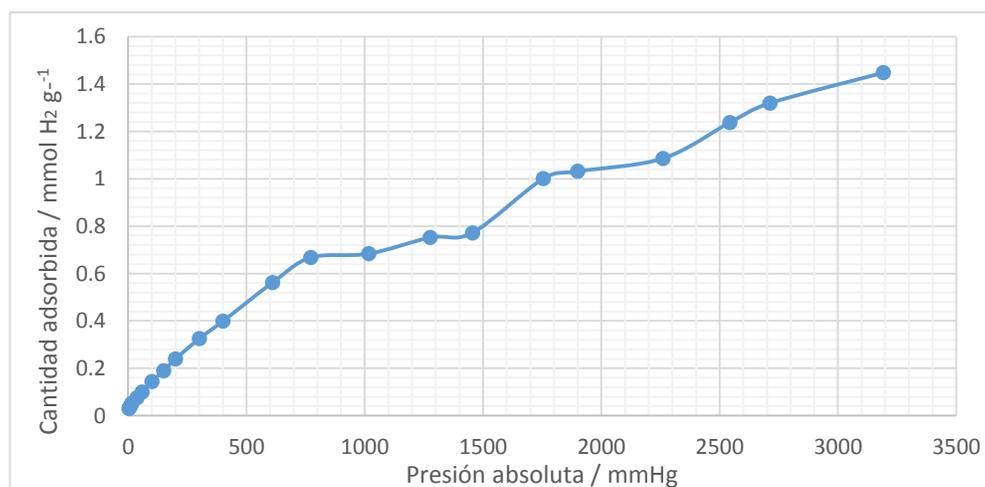


Figura 3.42. Curva de adsorción de hidrógeno del MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$.

En la Figura 3.42 se presenta la curva de adsorción correspondiente al MOF $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$. De acuerdo al modelo de Henry una vez

obtenida la curva se hace un ajuste lineal para encontrar la ecuación que describe su comportamiento, este ajuste se muestra en la Figura 3.43.

Cabe señalar la isoterma de adsorción de hidrógeno fue medida a 77 K, al elaborar la línea de tendencia se puede obtener un modelo teórico lineal donde se asume que la cantidad adsorbida de H₂ es directamente proporcional a la presión.

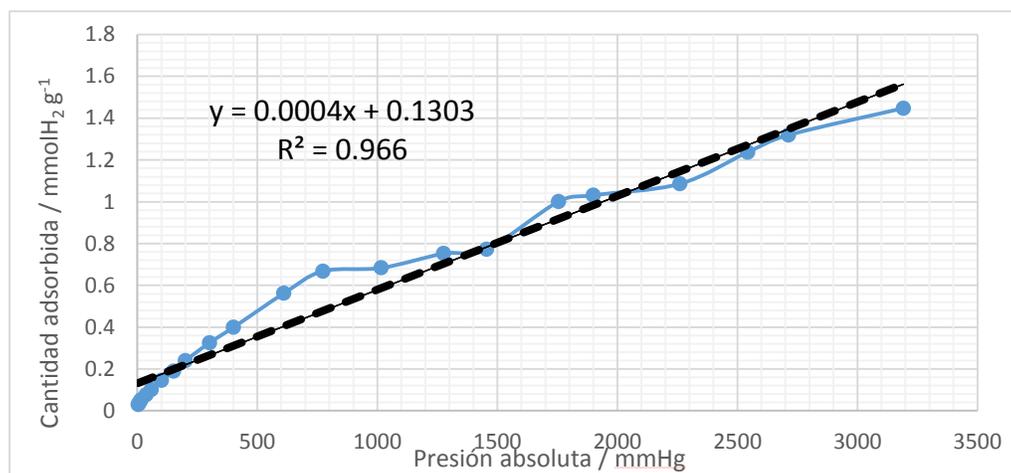


Figura 3.43. Tendencia lineal de la curva de adsorción de hidrógeno del MOF{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Donde para la ecuación descrita “x” es la presión en mmHg y “y” es la cantidad adsorbida en mmol H₂ g⁻¹. La pendiente 4×10^{-4} indica que a medida que incrementa la presión de adsorción 1 mmHg, la cantidad adsorbida de gas aumenta en 0.1307 mmol de H₂ por cada gramo de muestra ($4 \times 10^{-4} + 0.1303$ que es la ordenada al origen).

Con este modelo, para este MOF, se obtiene un 0.46%w máximo de adsorción de hidrógeno. De acuerdo a la forma que muestra la isoterma se considera del tipo II, que es aplicable a materiales que se adsorben a concentraciones muy bajas.

La Figura 3.44 muestra la isoterma correspondiente a la adsorción de N₂ para este mismo material, la que como ya se ha mencionado es necesaria para caracterizar tamaño de poro; este procedimiento se realizó, a través de un software que cuantifica la condensación capilar dentro de los poros. El área superficial resulto de 16.2747 m² g⁻¹, la cual se consideró como una superficie lisa y homogénea, e infinita al no existir interacciones entre las moléculas.

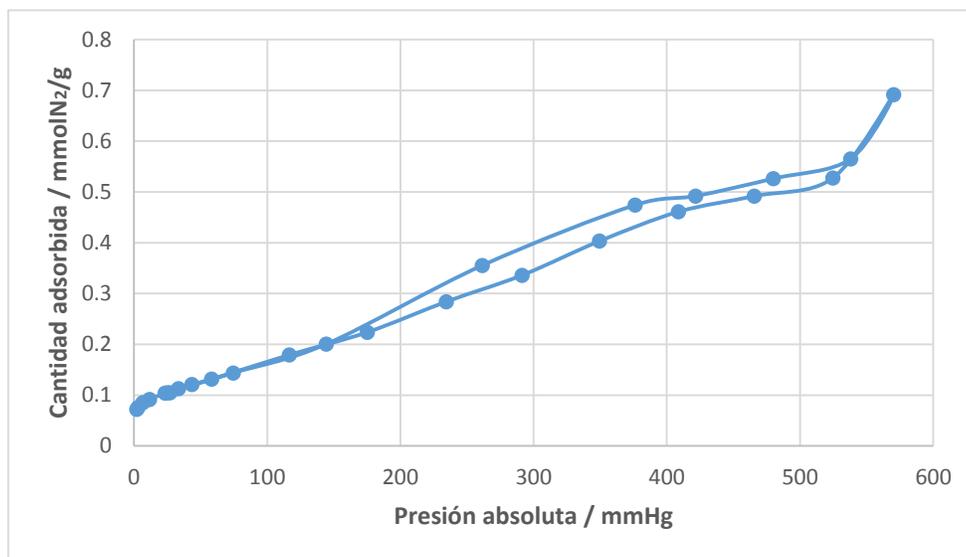


Figura 3.44. Curva de adsorción de nitrógeno del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En ocasiones al realizar la adsorción de un gas se forma una monocapa, que es un arreglo como su nombre lo indica de una sola capa de átomos o moléculas estrechamente empaquetados, en el caso del hidrógeno al ser un gas supercrítico no forma una monocapa porque no es posible llevar a cabo una condensación capilar dentro de los poros.

La razón por la cual las curvas de adsorción son lineales y de baja pendiente se debe a que la cantidad adsorbida de hidrógeno y la presión son lineales entre sí y la adsorción obtenida no es la esperada, en dicho caso, se tendría una pendiente mayor.

El tamaño de poro promedio calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno es obtenido con la ayuda del software del equipo de adsorción, para este MOF es de 59 Å por lo que dentro de la clasificación de IUPAC éste material se considera mesoporoso.

El procedimiento realizado para el cálculo del calor de adsorción, para todos los MOF resueltos se muestra a continuación.

A continuación se muestra el caso específico del calor de adsorción del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

$$\Delta H_{ads} = -RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta H_{ads} = -RT \ln P \quad | \quad P_1 \text{ a } P_2$$

$$\Delta H_{\text{ads}} = -RT [\ln P_2 - \ln P_1]$$

$$\Delta H_{\text{ads}} = -\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right) (77 \text{ K}) [\ln 3192.18 \text{ mmHg} - \ln 3.45 \text{ mmHg}]$$

$$\Delta H_{\text{ads}} = -4372.5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Cabe señalar que es necesario conocer el valor de calor de adsorción en los diferentes materiales sintetizados para saber si son candidatos como materiales útiles en la adsorción de H₂.

MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

En la Figura 3.45 se presenta la curva de adsorción de H₂ correspondiente al MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF. Una vez más, de acuerdo al modelo de Henry se hace un ajuste lineal para encontrar la ecuación que describe su comportamiento, el cual se muestra en la Figura 3.46.

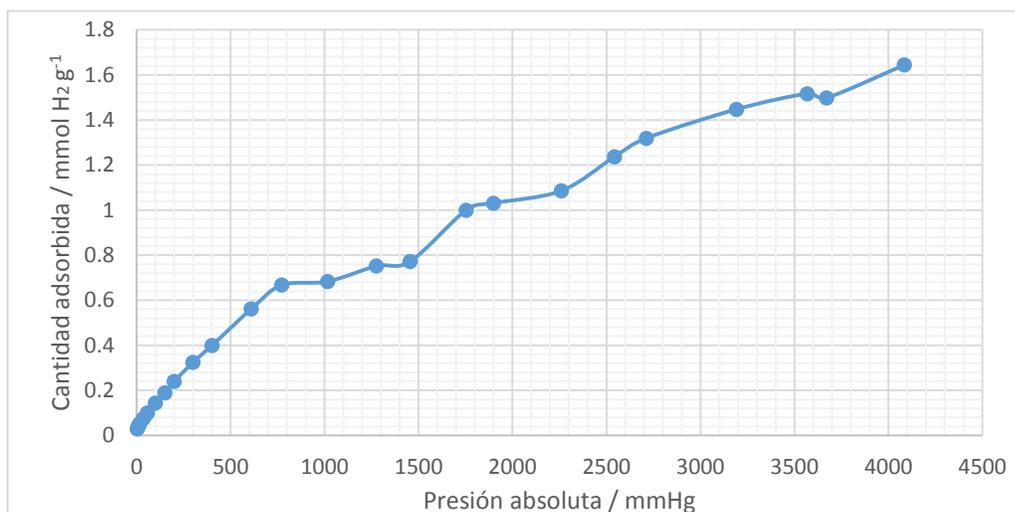


Figura 3.45. Curva de adsorción de hidrógeno del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn (NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

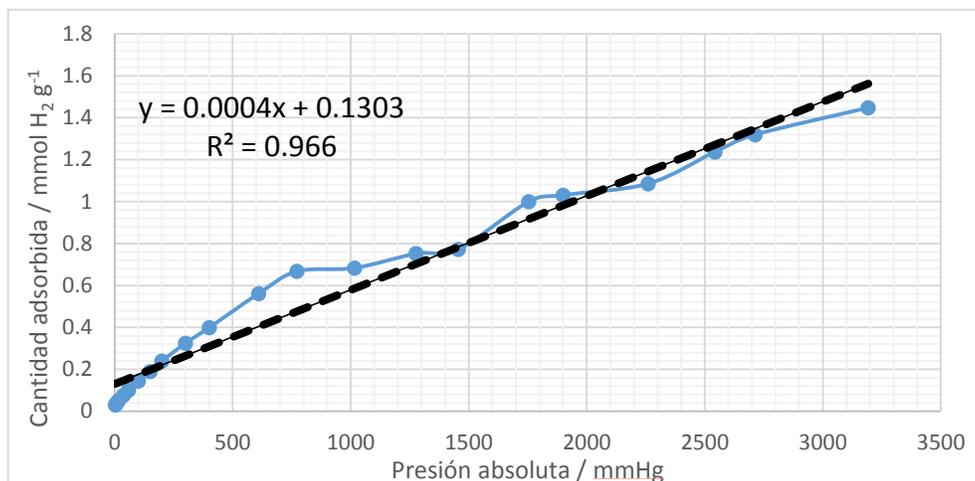


Figura 3.46. Tendencia lineal de la curva de adsorción de hidrógeno del MOF {Co (Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Donde la pendiente con un valor de 4×10^{-4} indica que a medida que incrementa la presión de adsorción 1 mmHg, la cantidad adsorbida de gas aumenta en 0.1307 mmol de H₂ por cada gramo de muestra ($4 \times 10^{-4} + 0.1303$ que es la ordenada al origen).

Para este MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF se obtiene un 0.46%w máximo de adsorción de hidrógeno y la forma de la isoterma también se considera del tipo II por la similitud que tiene con dicha isoterma reportada por la IUPAC. El área superficial determinada experimentalmente es de 16.2747 m² g⁻¹, la cual se consideró como una superficie lisa y homogénea, e infinita al no existir interacciones entre las moléculas.

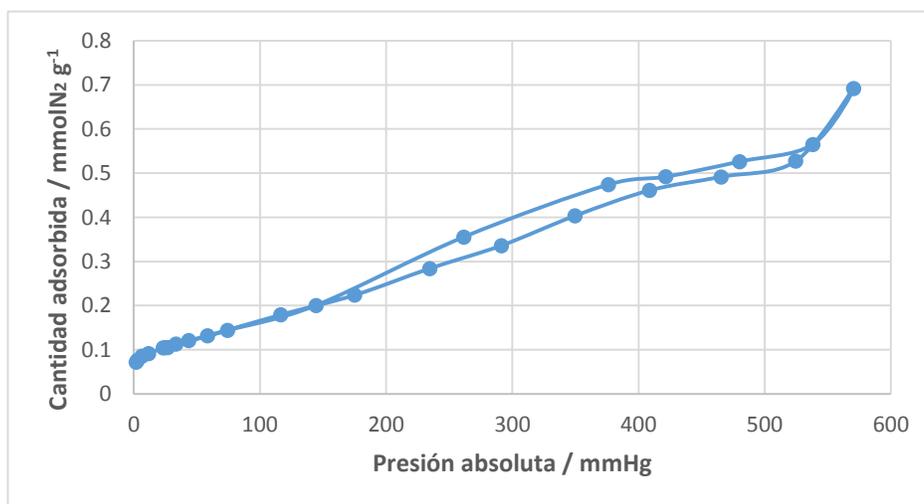


Figura 3.48. Curva de adsorción de nitrógeno del MOF{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

El tamaño de poro promedio calculado a partir de la isoterma de adsorción de N₂, es de 66 Å y es clasificado por la IUPAC como material mesoporoso.

El cálculo del calor de adsorción determinado como en el ejemplo anterior da un valor de

$$\Delta H_{\text{ads}} = -4530.4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Lo que indica que ambos valores se encuentran en el mismo orden de capacidad de adsorción de H₂

Para los MOF's {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O y {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O, los valores tanto de pendiente como de ΔH se encuentran en el mismo orden que los ya descritos, esto no es de sorprender pues se trata de una misma familia de polímeros de coordinación. En seguida se muestran las diferentes curvas obtenidas y sus respectivos valores.

MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

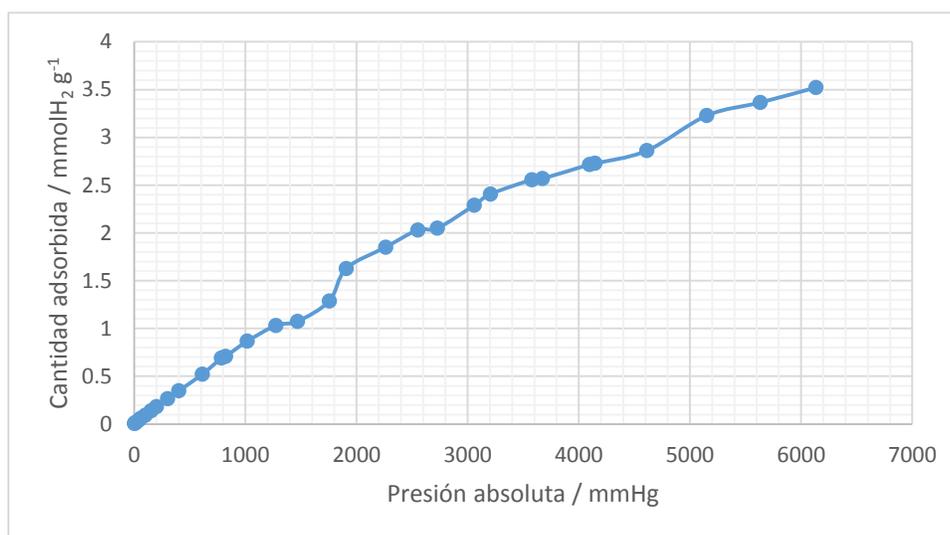


Figura 3.49. Curva de adsorción de hidrógeno del MOF {Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

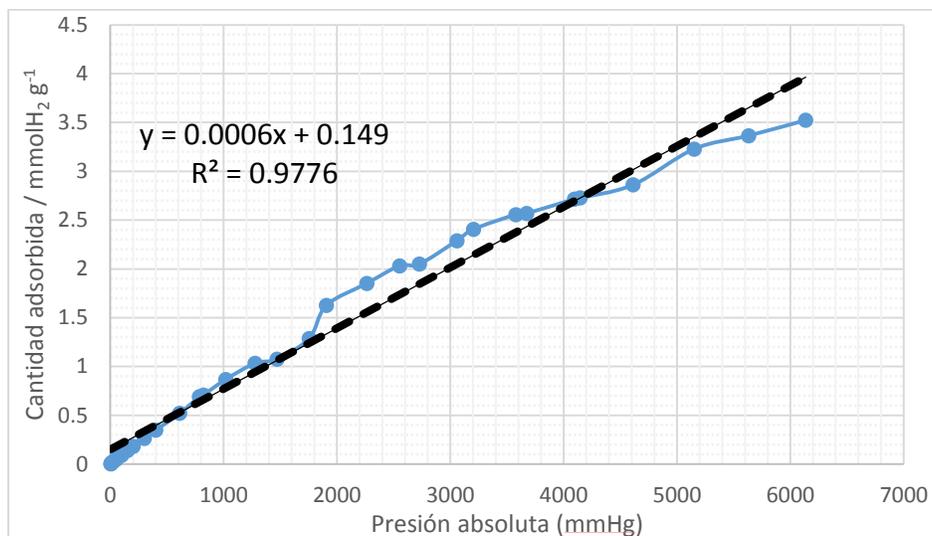


Figura 3.50. Tendencia exponencial de la curva de adsorción de hidrógeno del MOF{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Donde la pendiente es de 6×10^{-4} y la ordenada 0.1496. A partir de éste modelo se obtiene un 0.71%w máximo de adsorción de hidrógeno, donde la isoterma se consideró del tipo II. La curva de adsorción de N₂ es mostrada en la Figura 3.51, a través de esta y siguiendo el mismo procedimiento realizado en los MOF's descritos con anterioridad es posible determinar el área superficial: 19.3963 m² g⁻¹ y el tamaño de poro: 71 Å.

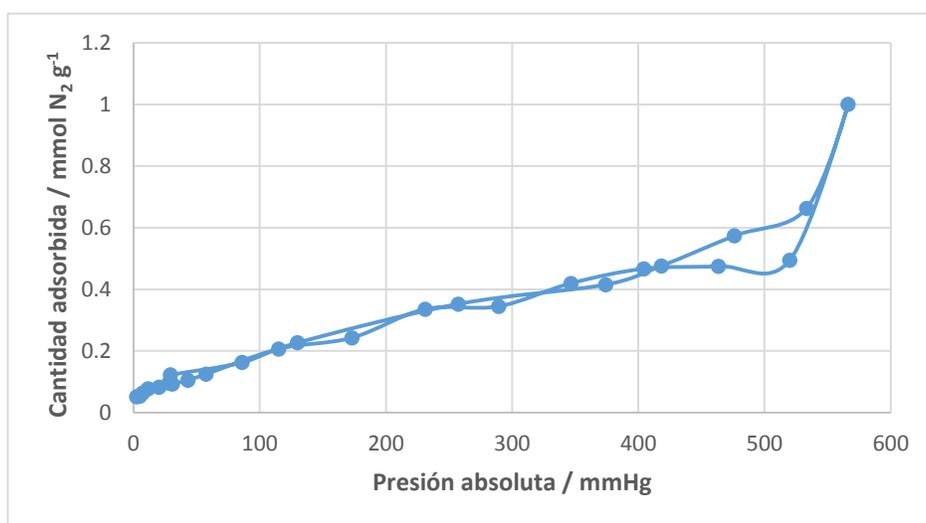


Figura 3.51. Curva de adsorción de nitrógeno del MOF{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

El cálculo del calor de adsorción se elaboró con el procedimiento mostrado anteriormente.

$$\Delta H_{\text{ads}} = -4767 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para el último MOF que se describe, las curvas y valores obtenidos se muestran a continuación

MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

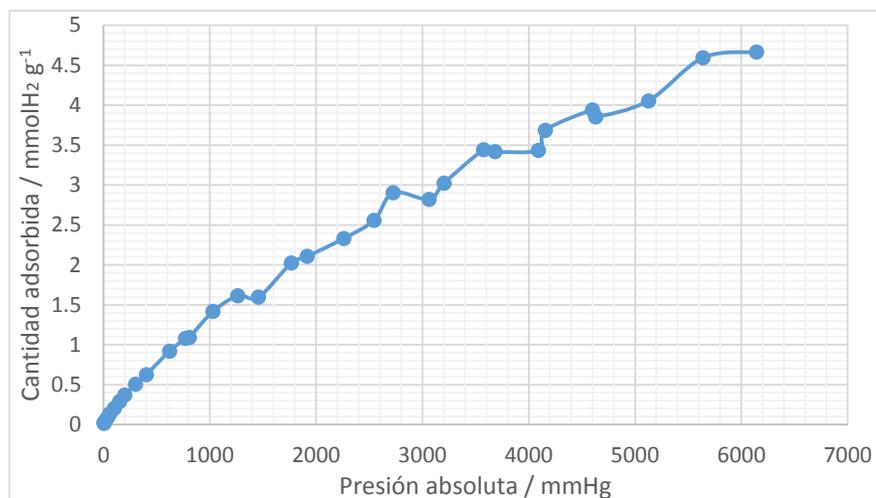


Figura 3.52. Curva de adsorción de hidrógeno del MOF {Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Haciendo una regresión lineal se observa la siguiente tendencia:

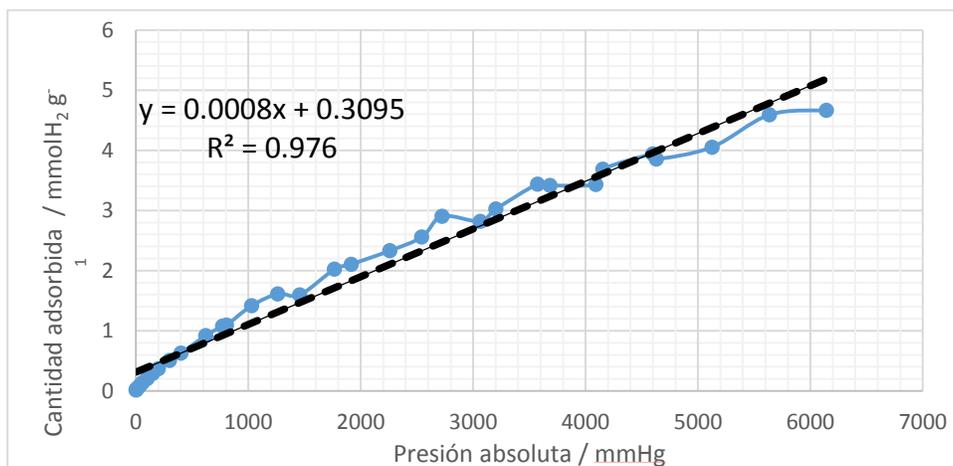


Figura 3.53. Tendencia lineal de la curva de adsorción de hidrógeno del MOF{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Donde la pendiente es de 8×10^{-4} y la ordenada 0.3095. A partir de éste modelo se obtiene un 0.94%w máximo de adsorción de hidrógeno, donde la isoterma se consideró igualmente del tipo II.

La curva de adsorción de N_2 es mostrada en la Figura 3.54, a través de esta y siguiendo el mismo procedimiento realizado en los MOF's descritos con anterioridad es posible determinar el área superficial: $19.3963 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el tamaño de poro: 75 \AA

El cálculo del calor de adsorción, $\Delta H_{\text{ads}} = -4769.6 \text{ J/mol}$.

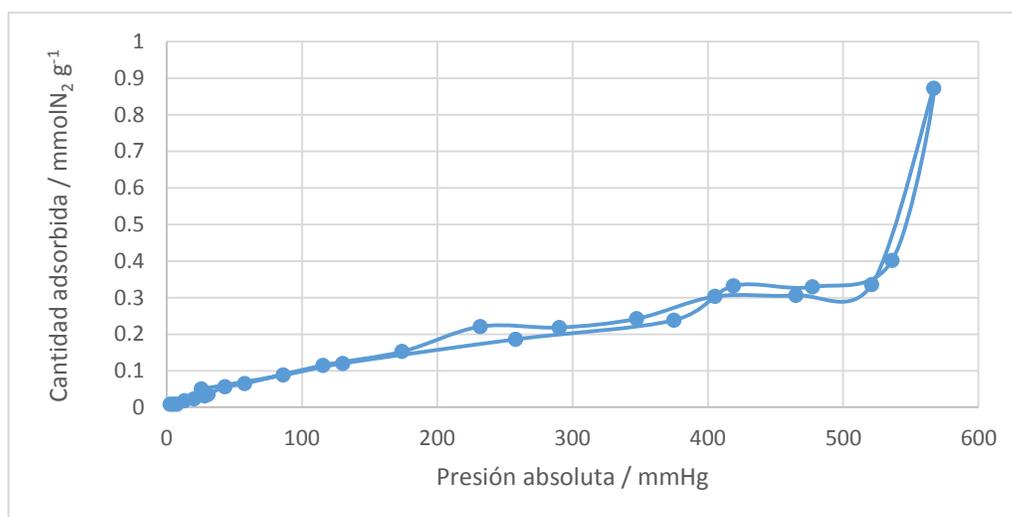


Figura 3.54. Curva de adsorción de nitrógeno del MOF{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Al realizar un análisis de las cantidades de adsorción de hidrógeno, no se obtienen los resultados esperados debido a que sólo se lograron adsorber cantidades mínimas, cercanas al 1% en peso de hidrógeno.

Se hizo una comparación de los materiales sintetizados con los que en estructura son más parecidos y mencionados en la literatura.

Chen, B. *et al.* reportaron la adsorción de un material sintetizado anteriormente, el MOF-[Zn₃(bdc)₃Cu(Pyen)] cuyo compuesto precursor es mostrado en la Figura 3.55 [52].

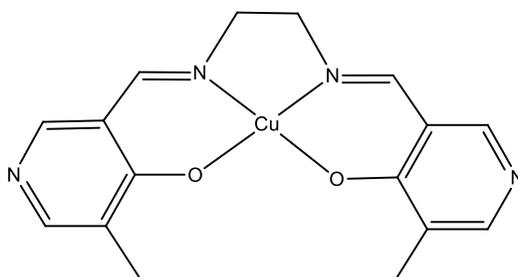


Figura 3.55. Complejo precursor Cu(Pyen)

La adsorción alcanzada en éste material es de hasta 4.5% peso de hidrógeno que, en comparación con la cantidad adsorbida en los materiales sintetizados en nuestro trabajo es mayor, esto puede atribuirse a los siguientes factores:

- 1) El metal de coordinación utilizado es cobre cuya configuración electrónica es d^9 a diferencia del cobalto cuya configuración electrónica es d^7 , lo que significa que tiene una menor cantidad de electrones en la última capa de valencia por lo que hay una menor interacción con el adsorbato en comparación al cobre.
- 2) La estructura del material reportado por Chen, B. *et al.* contiene dos anillos de piridinio, los cuales son responsables de la coordinación para la formación del MOF. Los complejos de cobalto utilizados en la síntesis de los MOF's, en nuestro trabajo, al carecer de éstos grupo funcional, se adicionó un ácido dicarboxílico (ácido tereftálico) el cuál coordina al catión metálico central, provocando con esto un impedimento estérico que disminuye la capacidad de adsorción.
- 3) El ácido tereftálico utilizado como eslabón posee un grupo aromático, el cual contribuye en la formación de un poro de mayor tamaño, en la estructura del material sintetizado. En el trabajo de Chen, el complejo reportado que incluye los anillos de piridinio en su estructura tiene un tamaño de poro de 5.6 Å.
- 4) Los tamaños de poro obtenidos en este trabajo son de entre 59 a 75 Å, esta cavidad alcanzada en todos los materiales sintetizados es catalogada como mesoporosa, resultando ser un poro muy grande en comparación al requerido para llevar a cabo de manera óptima la adsorción de hidrógeno [45]. De acuerdo al trabajo de Chen los poros que se observan en el MOF $[Zn_3(bdc)_3Cu(Pyen)]$ son del 5.6 Å, lo que indica que la adsorción se beneficia cuando el tamaño de poro es pequeña.

- 5) En nuestro trabajo los calores de adsorción no alcanzan el mínimo correspondiente para llevar a cabo óptimamente la adsorción, 4 y 5 KJ/mol, que ha sido fijada a un mínimo de 20 KJ/mol.

A pesar de que no se alcanzan los porcentajes en peso de hidrógeno esperados, es de destacar que se sintetizaron estructuras nuevas, no reportadas aun, lo que nos permite pensar que son una buena base para seguirlos estudiando para diferentes aplicaciones en adsorción, catálisis entre otras.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.

- 1) Se lograron sintetizar seis nuevos MOF's a partir de complejos organometálicos de Co^{2+} variando el ligante y el disolvente como medio de reacción, de los cuales se cuenta con la caracterización completa para cuatro de ellos, sistemas con cobalto
- 2) Los cuatro sistemas de reacción donde se utilizó níquel como metal de coordinación y H_2O como disolvente no se lograron sintetizar, debido a una falta de interacción entre el oxígeno del grupo carboxílico con el metal, que no es favorecida en un disolvente polar prótico. Por otro lado una alternativa que probablemente solventaría éste problema es aumentar la presión interna del sistema.
- 3) Las cuatro estructuras sintetizadas tienen tamaños de poro mayores a 20 Å y menores a 500 Å, por lo que se catalogan como materiales mesoporosos.
- 4) Los dos MOF's del ligante Co-Saloph son los únicos que comparten mismo tipo de celda, pero los cuatro son distintos en grupo espacial, lo que puede atribuirse a los diferentes disolventes empleados durante su síntesis, influyendo en la estructura cristalina.
Esto se debe al carácter de los disolventes utilizados, la dimetilformamida (DMF) es un disolvente polar aprótico debido a que carecen de grupos funcionales capaces de ceder protones, mientras que el agua es un disolvente polar prótico por la capacidad de ceder protones al medio de reacción
- 5) Analizando las curvas de adsorción, los dos materiales sintetizados utilizando agua como disolvente, mostraron mejores propiedades de adsorción comparados con los que utilizan agua/DMF como disolvente, esto se atribuye al carácter polar del agua que es capaz de ceder protones al medio de reacción, lo que provoca una mayor interacción del adsorbato con el adsorbente.

- 6) El MOF que muestra capacidad de adsorción de hidrógeno es el $\text{MOF}\{\text{Co}(\text{Saloph})(\text{bdc})[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]\}$ en agua alcanzando hasta 0.94% en peso de hidrógeno porque en comparación con los tres materiales restantes
- 7) Los tamaños de poro de los MOF's son muy grandes para la adsorción de hidrógeno, los tamaños obtenidos para (13) es de 59 Å, para (14) es de 66 Å, para (15) es de 71 Å y de (16) es de 75 Å, que en comparación con el tamaño óptimo para la adsorción de hidrógeno por lo que es necesario reducir el tamaño de poro para lograr una mejor eficiencia de adsorción.

REFERENCIAS.

- [1] Li, H. et al, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *Nature*, vol. 402, p. 276, 1999.
- [2] Kitaura, R. et al, *Angew. Chem.*, no. 115, pp. 444-447, 2003.
- [3] Suh, M.P. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 8, pp. 3586-3600, 2002.
- [4] Orcajo, M. et al, "Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno," *An. Quim.*, vol. 108, no. 1, pp. 13-20, 2012.
- [5] A. Perez Krap, "Nuevos materiales para almacenamiento en nanocavidades," 2010.
- [6] K. Serykh Al, "Unusually strong adsorption of molecular hydrogen on Cu⁺ sites in copper-modified ZSM-5.," *Phys. Chem.*, vol. 6, p. 5250, 2004.
- [7] Lee, E.Y. Suh, M.P., "A Robust Porous Material Constructed of Linear Coordination Polymer Chains: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Transformations upon Dehydration and Rehydration," *Angew. Chem.*, no. 43, pp. 2798-2801, 2004.
- [8] W. y. B. H. Baker, *Inorg. Chem.*, vol. 3, p. 1184, 1964.
- [9] Chen, B. et al., "Functional Mixed Metal-Organic Frameworks with Metalloligands," *Angew. Chem.*, vol. 50, pp. 10510-10520, 2011.
- [10] E. Reguera, "Materials for Hydrogen Storage in Nanocavities: Design Criteria," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9163-9167, 2009.
- [11] L. Wade, *Química Orgánica*, Madrid: Pearson Prentice Hall, 2004.
- [12] Cho, S. et al., "A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation," *Chem Comm*, pp. 2563-2565, 2006.
- [13] Chen, B. et al, "High H₂ Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites.," *Angew. Chem.*, vol. 44, pp. 4745-4749, 2005.
- [14] Radecka-Paryzek, et al., 2005. [Online].
- [15] N. y. L. J. Jacobsen, "A practical method for the Large-Scale. Preparation of [N,N'Bis (3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato(2-)]manganese(III) Chloride, a highly Enantioselective Epoxidation Catalyst," *J. Org. Chem*, vol. 59, pp. 1939-1942, 1994.

- [16] Ramasesha, S. et al., *J. Phys. C.*, vol. 12, p. 1307, 1979.
- [17] Y. Betrán Molina, "Síntesis del ligante H₂salen N,N'bs (salicilaldehído etilendiimino) y estudio de la capacidad de ligación de oxígeno en diferentes compuestos de coordinación Msalen," 2008.
- [18] Oshio, H. et al, *J. Chem. Soc.*, p. 1341, 1987.
- [19] Dong, T. et al., "Synthesis, Characterization and Crystal Structure of One Ni₂(salen)₂ Complex," *Chinese J. Struct. Chem.*, vol. 30, no. 2, pp. 247-251, 2011.
- [20] Das, M. et al., "Interplay of Metalloligand and Organic Ligand to Tune Micropores within Isostructural Mixed-Metal Organic Frameworks (M²MOFs) for Their Highly Selective Separation of Chiral and Achiral Small Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 8703-8710, 2012.
- [21] Armstrong, F. and K, Blundell, "Energy...Beyond Oil," 2007.
- [22] J. Rifkin, "The hydrogen economy: the creation of the worldwide energy and the redistribution of power of earth," Putnam, Nueva York, 2002.
- [23] Eberle, U. et al., "Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, p. 6608, 2009.
- [24] "www.nytimes.com," 2010. [Online]. Available: <http://green.blogs.nytimes.com/2010/11/14/is-peak-oil-behind-us/>.
- [25] J. Ugueto, "El pico de la producción petrolera mundial," *VenEconomía*, vol. 22, no. 7, 2005.
- [26] K. Thomas, "Hydrogen adsorption in porous materials," *Cat. Today*, vol. 120, pp. 389-398, 2007.
- [27] Pan, L. et al, "Promising Candidates as Sorbent for Hydrogen Storage," *Microporous Metal Organic Materials*, vol. 126, p. 1308, 2004.
- [28] J. Valero-Matas, "El espejismo de una energía social. La economía del hidrógeno," *Revista Internacional de Sociología*, 2010.
- [29] A. Berg, "Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives," *Chem Comm.*, vol. 6, p. 668, 2008.
- [30] Vajo, J. et al., *J. Phys. Chem.*, p. 109, 2005.
- [31] Solans-Monfort, X et al, "Can Cu⁺ Exchanged Zeolites Store Molecular Hydrogen?,"

- J. Phys. Chem. B.*, vol. 108, p. 8278, 2004.
- [32] Ramirez-Cuesta, Mitchell, "Hydrogen Adsorption in a copper ZSM5 zeolite," *Catalysis Today*, vol. 120, p. 368, 2007.
- [33] Frackowiak, E. et al., "Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation," *Chemical Physics Letters*, vol. 361, pp. 35-41, 2002.
- [34] E. Poirier, "Thermodynamics of hydrogen adsorption in MOF-177 at low temperatures: measurements and modelling," *Nanotechnology*, vol. 20, 2009.
- [35] Craig M. Brown, et al., "Hydrogen adsorption in HKUST-1: a combined inelastic neutron scattering and first principles study," *Nanotechnology*, vol. 20, 2009.
- [36] Mellot-Draznieks, C. et al, *Angew Chem*, vol. 116, pp. 6450-6456, 2004.
- [37] H. e. a. Li, *Nature*, vol. 402, pp. 276-279, 1999.
- [38] Rosi, N.L. et al, *Science*, vol. 300, pp. 1127-1129, 2003.
- [39] Dybsteve, D.N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 32-33, 2003.
- [40] U. S. D. o. E. Office of Science, "Report of the Basic Energy Science Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use," 2003.
- [41] Reguera, E., "Almacenamiento de hidrógeno en nanocavidades," *Rev. Cub. Física*, vol. 26, no. 1, pp. 3-14, 2009.
- [42] Xiong, Z. et al, "High-capacity hydrogen storage in Lithium and Sodium amidoboranes.," *Nature*, vol. 7, pp. 138-141, 2008.
- [43] Shin-ichi, O. et al, "Complex Hydrides for Hydrogen Storage," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 4111-4132, 2007.
- [44] S. e. a. Bhatia, "Optimum conditions for adsorptive," *Langmuir*, vol. 22, pp. 1688-1700, 2006.
- [45] D. Lide, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, Florida, U.S.A.: CRC Press, 2004.
- [46] Dinca, M. Long, J.R., "Hydrogen Storage in a microporous metal-organic framework with open metal sites.," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, p. 6766, 2005.
- [47] Chen, B. et al, "High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites.," *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 44, p. 4745, 2005.

- [48] Hamaed, A. et al., "H₂ Storage materials (22 kJ/mol) using organometallic Ti fragments as s-H₂ binding sites.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 6992, 2008.
- [49] Atwood, J. et al., *Solid-State Supramolecular Chemistry Adsorption by powders and porous solids*, San Diego CA.: Pergamon Academic Press, 1999.
- [50] P. Wright, *Microporous Framework Solids*, RSC Publisher, 2007.
- [51] Sing, S. et al, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure and applied chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [52] Chem, B. et al., "Surface interactions and quantum kinetic molecular sieving H₂ and D₂ adsorption on a mixed Metal-Organic Framework Material," *J. Am. Chem-Soc.*, vol. 130, pp. 6411-6423, 2008.
- [53] U. S. D. o. Energy, "World Oil Balance," *Energy Information Administration*, 2013.
- [54] J. Rouquerol, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Marsella, Francia: Academic Press, 2013.
- [55] Linares-Hurtado, Moratilla-Soria, *El hidrógeno y la energía*.
- [56] Peña, H. et al, "Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química. caracterización física y química," *Revista Colombiana de Química*, vol. 41, no. 2, pp. 311-323, 2012.
- [57] R. Morrison, *Química orgánica*, USA: Pearson, 1987.
- [58] R. Morrison, *Química Orgánica*, 1987.
- [59] "www.ingenieriaquimica.net," [Online].
- [60] "http://www.ingenieriaquimica.net," 12 Diciembre 2012. [Online].
- [61] Han, S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 213113, 2005.
- [62] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, LIMUSA , 1981.
- [63] "OPEC," 2011. [Online]. Available: http://www.opec.org/opec_web/en/.

ANEXOS

Anexo A. Técnica de atmósfera inerte.

Muchas de las transformaciones organometálicas necesitan ser monitoreadas mediante técnicas sensibles al aire, y si no se tiene cuidado para excluir el oxígeno atmosférico, la formación no deseada de óxidos metálicos ocurre.

Quizás la herramienta más importante que un químico tendrá que trabajar con compuestos sensibles al aire es un colector doble que permita la introducción de vacío y gases inertes. Para ello se utilizan el alto vacío y las líneas de Schlenk que contienen distribuidores y pueden ayudar en la mayoría de las técnicas sensibles al aire.

A continuación en la imagen A1 se muestra un diagrama básico de un distribuidor doble, está construido de tal manera que los puertos o las estaciones de trabajo estén conectadas a la línea de vacío y a la de Nitrógeno/Argón por medio de una válvula de tres vías; las válvulas pueden ser de vidrio esmerilado, que requieren lubricación para evitar fugas; también las hay de politetrafluoroetileno (PTFE) que tienen teflón sin grasa o empaques.

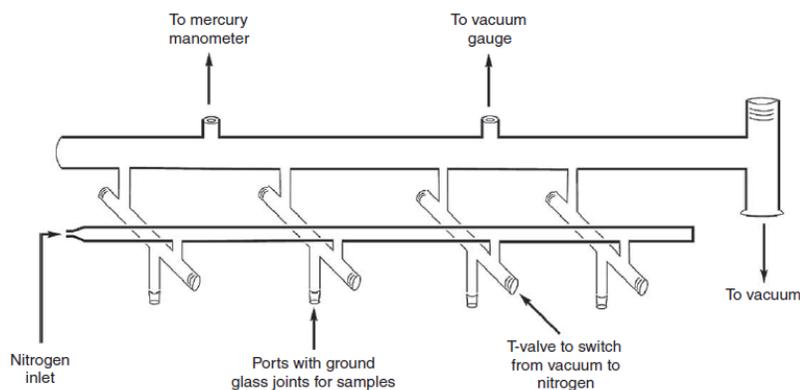


Imagen A1. Sistema de atmósfera inerte.

La línea de entrada del Nitrógeno o gas inerte del doble distribuidor puede tener diferentes diseños, la mayor consideración es que el gas debe ser regulado para que así la presión no se acumule y llegue a explotar.

Anexo B. Síntesis solvotermal.

En la figura B1 se muestran las partes que componen la autoclave para realizar síntesis solvotermal.

- 1) Autoclave de acero inoxidable.
- 2) Solución precursora.
- 3) Recipiente de teflón.
- 4) Tapa de acero inoxidable.
- 5) Tapa de teflón.

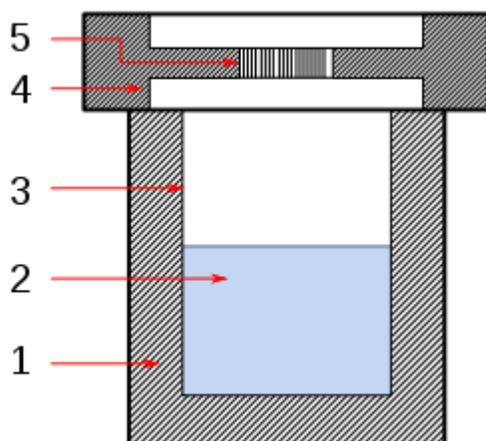


Figura B1. Autoclave utilizada en la síntesis solvotermal.

La síntesis de los enrejados organometálicos MOF se llevó a cabo con la técnica de síntesis solvotermal, la cual es un procedimiento en el que un disolvente, en un recipiente cerrado (Figura B2), es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El disolvente habitual es el agua (síntesis hidrotermal), sin embargo, se han utilizado cada vez con mayor frecuencia otros disolventes y entonces el procedimiento se conoce como síntesis solvotermal.



Figura B2. Camisa de teflón y autoclave utilizados en las diferentes reacciones.

El objetivo en esta etapa es hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales, con la técnica solvotermal el aumento de la presión autógena, dentro del sistema, es directamente proporcional al aumento de la temperatura y se favorece la reacción. El agua, como disolvente, en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que se esperan variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis.

Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado *punto crítico* del disolvente, ya que, por encima de dicho punto del diagrama de fases (Figura B2), el comportamiento del disolvente será muy distinto (será un fluido “supercrítico”, distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general puede decirse que la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas, mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas.

Anexo C. Método para resolución y refinamiento de nuevas estructuras.

A continuación se describen los pasos llevados a cabo para conocer la estructura, arreglo espacial y coordenadas atómicas de los MOF's sintetizados.

- 1) Indexado:** se toman los máximos de difracción más fuertes para poder conocer que sistema cristalino es más probable que sea la solución de la muestra (ver imagen C1), para cada una de las muestras sintetizadas, se tomaron en consideración los veinte máximos más importantes porque así se asegura que se indexe sólo el compuesto de interés.

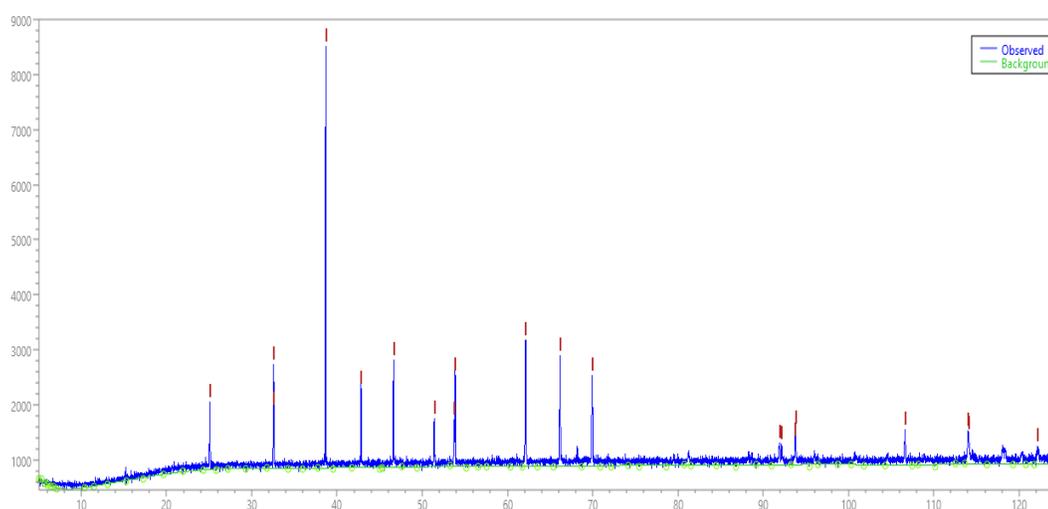


Imagen C1. Indexado del patrón de difracción de rayos X.

- 2) Selección de celda cristalina:** El programa arroja varios sistemas cristalinos que son posibles soluciones para la estructura cristalina (ver Figura C2), para cada uno se buscan los grupos espaciales de mayor factor de mérito.

Nr.	a	b	c	alpha	beta	gamma	Vol.	FOMnew	M20	shift	NIX	Extinction C
1	15.18410	15.58550	7.51873	95.78778	93.31099	117.98802	1552.0	0.73006	16	0.100	1	P 1
2	25.92297	7.83056	7.44854	90.00000	97.65203	90.00000	1498.5	0.64475	10	-0.100	1	P 1 21 1
3	13.43970	12.55764	8.36343	91.08568	95.26579	83.92136	1397.6	0.42681	10	0.100	1	P 1
4	13.31061	13.16516	7.32336	90.00000	102.05356	90.00000	1255.0	0.37318	15	0.000	2	P 1 _ 1

Imagen C2. Sistemas cristalinos posibles para la solución de la estructura.

3) **Selección de grupo espacial:** Para cada grupo espacial probable (ver imagen C3) se hace la simulación en la cual se va generando un patrón que se va ajustando de acuerdo al grupo espacial seleccionado como se muestra en la imagen C4 con el patrón obtenido experimentalmente.

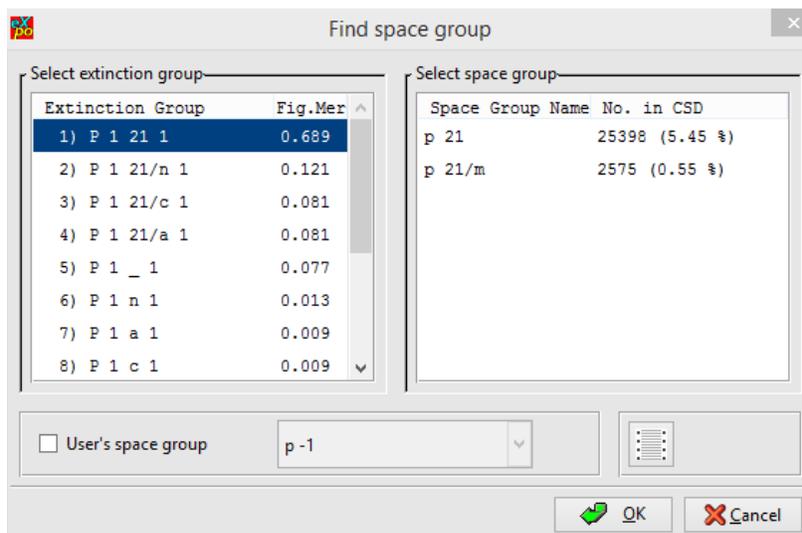


Imagen C3. Grupos espaciales obtenidos como posibles soluciones de la estructura.

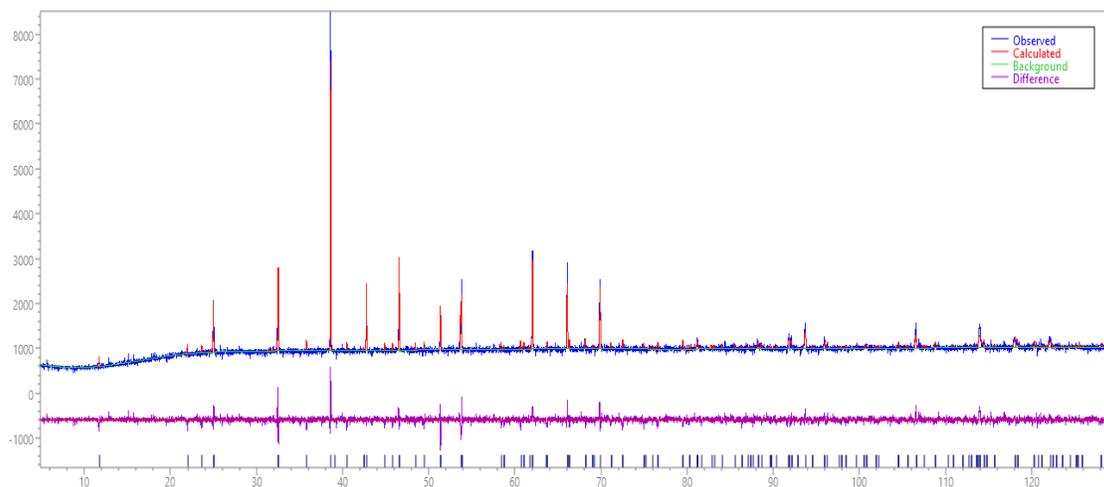


Imagen C4. Ajuste del patrón de rayos X.

4) **Resolución:** Al terminar la simulación se generará un ajuste en el difractograma y un archivo .cif que contiene las estructura resuelta. Por cada iteración, el grupo espacial que se ajuste mejor al patrón de difracción de rayos x, que tenga un valor de CF (Co Function) más pequeño y que tenga mayor sentido físico, será el que considerará como la solución más probable para nuestro sistema.

5) Refinamiento Rietveld: Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc. Y se obtienen las posiciones atómicas de la estructura del MOF.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.)

La intensidad de un pico de difracción de rayos-X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_K L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i}$$

Donde:

$Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción.

$y_{i,j}$ es la intensidad en el punto i del patrón de difracción debido a la fase j .

S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j .

K_j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j .

$L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad.

$F_{k,j}^2$ es el Factor de estructura de la fase j . $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_{k,j}$ de la fase j .

$P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria.

A = factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto i del patrón de difracción.

Anexo D. Posiciones atómicas.

MOF{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Átomo	X	Y	Z
C1	-0.66640	0.81060	0.32520
N1	-0.48180	0.63390	0.31260
C2	-0.66750	1.00000	0.23360
Co1	-0.19400	0.80600	0.20250
C3	-0.51650	0.40770	0.36840
N2	-0.37360	1.08650	0.19010
O1	0	0.50780	0.24920
O2	0.24040	1.12580	0.14790
C4	-0.34870	0.21530	0.36640
C5	-0.24870	1.35510	0.14670
C6	-0.08920	0.27410	0.30290
C7	0.28210	1.36740	0.09620
C8	-0.44120	0	0.42530
C9	0	1.46630	0.09620
C10	0	0	0.30260
C11	0.54240	1.54240	0.03670
C12	-0.35400	-0.27290	0.42590
C13	0.12910	1.76600	0.04140
C14	-0.10420	-0.21510	0.36230
C15	0.60590	1.77600	-0.01690
C16	0.39230	1.90990	-0.01470
C17	0.49410	-1.89360	0.60990
O3	0.47550	-2.12800	0.68400
O4	0.62970	-1.91080	0.53130
Zn1	-0.38810	-1.17260	0.29120
O5	-0.47070	-0.88410	0.20690
O6	-0.17880	-1.31930	0.38830
C18	-0.30250	-0.56120	0.22410
C19	0.10000	-1.18590	0.41890
O7	0	-0.39140	0.27790
C20	-0.36950	-0.36950	0.17910
Zn2	0.20810	-0.56800	0.35760
O8	0.31780	-0.88220	0.41440
C21	0.17890	-1.40970	0.47710
C22	-0.24540	0	0.20330
C23	-0.62850	-0.48440	0.11240
C24	0.50980	-1.28620	0.50950
C25	0	-1.68670	0.50510
C26	-0.34490	0.19080	0.16520

C27	-0.75020	-0.28450	0.06930
C28	0.56290	-1.43710	0.56810
C29	0	-1.89760	0.56250
C30	-0.61750	0	0.09560
C31	0.32800	-1.77540	0.59500
C32	-0.49170	0.41000	0.08990
O9	-0.47780	0.52220	0.01730
O10	-0.36090	0.63910	0.14700
C33	0.29830	-2.70170	0.58740
N3	0.58300	-2.41700	0.56060
C34	0	-2.79330	0.50280
Co2	0.67050	-2.18590	0.44250
C35	0.85130	-2.41490	0.60960
N4	0.15610	-2.46620	0.45010
O11	1.12350	-1.87650	0.47070
O12	0.63220	-1.83530	0.38180
C36	1.20420	-2.20130	0.59330
C37	0	-2.37860	0.41060
C38	1.31790	-2.00000	0.52080
C39	0.38280	-1.85800	0.33700
C40	1.41310	-2.25050	0.64790
C41	0	-2.14210	0.35150
C42	1.68810	-1.79640	0.50730
C43	0.41480	-1.58520	0.27050
C44	1.75390	-2.09150	0.63570
C45	-0.20770	-2.11890	0.30350
C46	1.87850	-1.86350	0.56350
C47	0.17060	-1.63690	0.22450
C48	-0.15970	-1.88880	0.24090

MOF{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O/DMF.

Átomo	X	Y	Z
Co1	0.10660	0.92600	1.82600
O1	0.22110	0.77850	2.07020
O2	-0.09480	1.02400	2.02790
N1	-0.03080	1.01000	1.52030
N2	0.20540	0.72660	1.54320
C1	0.35640	0.65730	2.04670
C2	-0.21960	1.15020	1.98950
C3	-0.17450	1.11220	1.52530
C4	0.06680	0.94610	1.29580
C5	0.13110	0.74360	1.29400
C6	0.32160	0.59320	1.57480
C7	0.40560	0.55500	1.80780
C8	0.46330	0.61780	2.25820
C9	-0.26850	1.19140	1.74890
C10	-0.31660	1.25160	2.19540
C11	-0.02700	0.97920	1.05660
C12	0.25360	0.67310	1.08050
C13	0.54480	0.42150	1.79060
C14	0.60160	0.48520	2.22510
C15	-0.40840	1.32340	1.71960
C16	-0.44880	1.38340	2.15020
C17	0.09410	0.90640	0.84000
C18	0.16050	0.70780	0.83900
C19	0.64960	0.38190	1.99350
C20	-0.49980	1.42030	1.91120
C21	-0.12090	0.63110	1.40100
O3	-0.24370	0.50460	1.48730
O4	-0.04580	0.75440	1.57860
Zn1	0.33450	0.18310	0.12220
O5	0.44840	0.00330	-0.15300
O6	0.24890	0.29980	0.46460
C22	0.55600	-0.13180	-0.08220
C23	0.22130	0.23260	0.64410
O7	0.56740	-0.17280	0.13370
C24	0.66720	-0.24330	-0.25760
Zn2	0.44120	-0.08290	0.46260
O8	0.27870	0.07550	0.68960
C25	0.12020	0.36250	0.84750
C26	0.78160	-0.39530	-0.19330
C27	0.66510	-0.19730	-0.49230
C28	0.15020	0.33730	1.10000
C29	0.01070	0.51220	0.79800
C30	0.89380	-0.49290	-0.35230
C31	0.78760	-0.29680	-0.67340
C32	0.07680	0.45830	1.29060
C33	-0.06230	0.63350	0.97960
C34	0.89700	-0.45550	-0.59650
C35	-0.03290	0.60990	1.22850
C36	1.01230	-0.62000	-0.62580
O9	1.14450	-0.62750	-0.74220

O10	0.96990	-0.77010	-0.60110
Co2	0.71420	-0.72770	-0.60690
O11	0.51110	-0.64880	-0.81930
O12	0.57380	-0.86150	-0.42200
N3	0.91780	-0.73530	-0.33780
N4	0.82470	-0.48390	-0.62120
C37	0.50310	-0.53390	-0.97410
C38	0.62800	-0.96710	-0.26110
C39	0.92550	-0.82890	-0.16400
C40	1.06020	-0.62730	-0.38420
C41	0.97490	-0.44360	-0.44530
C42	0.76870	-0.37030	-0.76800
C43	0.62080	-0.38790	-0.94890
C44	0.37540	-0.54560	-1.17770
C45	0.79270	-0.95060	-0.12350
C46	0.51750	-1.10490	-0.21340
C47	1.20660	-0.60370	-0.18800
C48	1.11400	-0.33200	-0.52700
C49	0.60340	-0.26320	-1.10960
C50	0.36870	-0.41820	-1.33210
C51	0.83950	-1.06350	0.05340
C52	0.57690	-1.21410	-0.04120
C53	1.34610	-0.48950	-0.26660
C54	1.26300	-0.30940	-0.33100
C55	0.48070	-0.27280	-1.30760
C56	0.73760	-1.19390	0.09910

MOF{Co(Salen)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Átomo	X	Y	Z
C1	0.43560	1.61120	0.79830
N1	0.39360	1.68840	0.72980
C2	0.46630	1.51300	0.74310
Co1	0.35410	1.60950	0.60290
C3	0.38280	1.79660	0.75070
N2	0.40940	1.47010	0.67220
O1	0.29290	1.74870	0.57110
O2	0.28650	1.49800	0.53710
C4	0.34170	1.88320	0.69190
C5	0.39900	1.36240	0.65300
C6	0.30110	1.85550	0.60140
C7	0.29540	1.38700	0.52090
C8	0.34670	1.99720	0.72400
C9	0.34660	1.31660	0.57750
C10	0.26970	1.95240	0.54690
C11	0.25110	1.33010	0.44360
C12	0.31670	2.09190	0.67210
C13	0.35130	1.19680	0.55840
C14	0.27820	2.06350	0.58310
C15	0.26110	1.21240	0.42830
C16	0.31050	1.14240	0.48630
C17	0.39260	0.32710	0.11000
O3	0.37850	0.19470	0.11070
O4	0.40050	0.37610	0.02600
Zn1	0.45880	1.00280	0.21260
O5	0.48100	1.16340	0.26860
O6	0.42120	0.83440	0.19430
C18	0.44550	1.19330	0.33800
C19	0.40490	0.76230	0.24970
O7	0.40940	1.12290	0.38090
C20	0.44750	1.31200	0.36920
Zn2	0.38830	0.94380	0.37790
O8	0.39050	0.78130	0.33150
C21	0.39390	0.63650	0.21120
C22	0.44000	1.34150	0.46430
C23	0.45520	1.39900	0.30390
C24	0.45350	0.55920	0.21370
C25	0.32750	0.59200	0.18030
C26	0.43750	1.45280	0.49230
C27	0.45150	1.52280	0.32980
C28	0.44610	0.44350	0.18850
C29	0.31830	0.47940	0.15570
C30	0.44600	1.54630	0.42980
C31	0.37670	0.40270	0.15840
C32	0.44780	1.61410	0.51320
O9	0.50480	1.64180	0.55640
O10	0.39900	1.62210	0.55920
C33	0.50870	0.37280	-0.12210
N3	0.46270	0.46720	-0.09590

C34	0.46180	0.28630	-0.18460
Co2	0.35690	0.42150	-0.09730
C35	0.48870	0.56960	-0.07290
N4	0.39820	0.26470	-0.14060
O11	0.34180	0.57010	-0.03110
O12	0.28770	0.33220	-0.03780
C36	0.45090	0.67110	-0.04380
C37	0.37060	0.16410	-0.13560
C38	0.37710	0.66740	-0.02870
C39	0.26440	0.22620	-0.05630
C40	0.48780	0.77540	-0.03660
C41	0.30390	0.14030	-0.09930
C42	0.34480	0.77720	-0.01030
C43	0.19630	0.19120	-0.03120
C44	0.45730	0.88230	-0.01890
C45	0.27700	0.02660	-0.11370
C46	0.38470	0.87750	-0.00600
C47	0.17300	0.07830	-0.05090
C48	0.21340	-0.00730	-0.09090

MOF{Co(Saloph)(bdc)[Zn(NO₃)₂]} en H₂O.

Átomo	x/a	y/b	z/c
Co1	1.19230	-0.53270	1.37830
O1	1.30340	-0.65210	1.47190
O2	1.13350	-0.66580	1.27020
N1	1.07300	-0.39870	1.37070
N2	1.21620	-0.40090	1.63300
C1	1.37190	-0.62800	1.58390
C2	1.05740	-0.65550	1.16250
C3	1.00150	-0.41870	1.28470
C4	1.08270	-0.27370	1.46540
C5	1.14230	-0.29120	1.67630
C6	1.28910	-0.41100	1.75150
C7	1.36750	-0.51380	1.73280
C8	1.45560	-0.71480	1.56630
C9	0.99040	-0.54000	1.17260
C10	1.03820	-0.76480	1.03000
C11	1.00030	-0.17100	1.49280
C12	1.16450	-0.16670	1.77140
C13	1.44080	-0.49410	1.85640
C14	1.52560	-0.68710	1.69220
C15	0.90920	-0.53680	1.05980
C16	0.95720	-0.75190	0.91890
C17	1.02180	-0.04570	1.59120
C18	1.08170	-0.06250	1.79730
C19	1.52220	-0.57700	1.84110
C20	0.89040	-0.63850	0.93390
C21	1.07250	-0.41810	1.80500
O3	1.11320	-0.44080	2.03460
O4	1.12230	-0.47430	1.64360
Zn1	0.86580	-0.09400	0.74070
O5	0.78780	-0.02740	0.48080
O6	0.90770	-0.14220	1.04690
C22	0.70960	0.04430	0.51930
C23	0.86940	-0.16160	1.18590
O7	0.67640	0.05490	0.69410
C24	0.65680	0.11460	0.35490
Zn2	0.71170	-0.02400	0.98370
O8	0.78860	-0.12760	1.19850
C25	0.92760	-0.22310	1.37720
C26	0.59450	0.06470	0.20910
C27	0.66580	0.23500	0.34330
C28	0.93070	-0.35060	1.40810
C29	0.97250	-0.15650	1.53070
C30	0.54130	0.13320	0.06360
C31	0.60820	0.31580	0.19000
C32	0.97490	-0.40600	1.58570
C33	1.01590	-0.20740	1.70650

C34	0.54770	0.25620	0.04050
C35	1.01890	-0.33260	1.73830
C36	0.48720	0.24330	-0.14290
O9	0.51400	0.19240	-0.31270
O10	0.41130	0.24830	-0.13520
Co2	0.39770	0.31090	0.16400
O11	0.36910	0.47160	0.35680
O12	0.46080	0.20890	0.39350
N3	0.39200	0.14540	-0.03490
N4	0.28100	0.37240	-0.02380
C37	0.31790	0.58090	0.31570
C38	0.50640	0.09120	0.37780
C39	0.43280	0.03390	0.00510
C40	0.33870	0.17430	-0.23790
C41	0.25550	0.27510	-0.18410
C42	0.23140	0.48630	-0.00510
C43	0.24620	0.59250	0.14670
C44	0.32970	0.69580	0.43810
C45	0.49240	0.00180	0.19850
C46	0.57290	0.04670	0.54880
C47	0.32090	0.06310	-0.38660
C48	0.20120	0.32220	-0.39000
C49	0.19080	0.70920	0.11390
C50	0.27270	0.80850	0.39290
C51	0.54130	-0.12420	0.19580
C52	0.61990	-0.07830	0.52930
C53	0.26520	0.10950	-0.59300
C54	0.18380	0.21020	-0.54150
C55	0.20140	0.82130	0.23070
C56	0.60420	-0.16710	0.35450