



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA UNIDAD
LEGARIA

“SINTESIS DE MATERIALES MOLECULARES
POROSOS”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN
TECNOLOGIA AVANZADA PRESENTA:

M.T.A. CLAUDIA NOEMI VARGAS HERNANDEZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. EDILSO REGUERA RUIZ

DR. HERNANI T. YEE MADEIRA



MAYO, 2013.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 20 del mes de Mayo del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

"Síntesis de materiales moleculares porosos"

Presentada por el alumno:

Vargas
Apellido paterno

Hernández
Apellido materno

Claudia Noemi
Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	9	0	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado 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

Dr. Edilso Reguera Ruiz

Dr. Hernani T. Yee Madeira

Dr. José Irán Antonio Díaz Góngora

Dr. José Guzmán Mendoza

Dra. Ana Adela Lemus Santana

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Calderón Arenas



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 20 del mes de Mayo del año 2013, la que suscribe Claudia Noemi Vargas Hernández alumna del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro B091900, adscrito(a) al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección los Doctores Dr. Edilso Reguera Ruiz y Dr. Hernani T. Yee Madeira y cede los derechos del trabajo titulado "Síntesis de materiales moleculares porosos", 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 de la autora y directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones claudianvh@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Claudia Noemi Vargas Hernández

Agradecimientos

- ❖ Al **INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL** por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente.
- ❖ Al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria** por darme la oportunidad de continuar cumpliendo mis metas.
- ❖ Al **Dr. Edilso Reguera Ruiz** por su paciencia, exigencia, por la confianza que ha depositado en mí y principalmente por ser un gran pilar en mi formación.
- ❖ Al **Dr. Hernani Tiago Yee Madeira** por confiar en mí, por su preocupación por mi desarrollo profesional y por darme la oportunidad de integrarme a su equipo de trabajo, abriendo las puertas de su laboratorio.
- ❖ Al **Dr. José Irán Díaz Góngora, Dr. José Guzmán Mendoza** por su tiempo y ayuda para el mejoramiento de este trabajo.
- ❖ A la **Dra. Ana Adela Lemus Santana** por todo el aprendizaje que me ha dejado y principalmente por su amistad y apoyo incondicional.
- ❖ A **CONACYT y al programa Institucional PIFI** por la ayuda económica, fomentando así el espíritu de la investigación.
- ❖ A **mis padres** por darme la vida y hacer de mí una persona exitosa.
- ❖ A **mi hermano Josimar** por su compañía y cariño deseando que logra alcanzar todas sus metas.
- ❖ A **José y a mi hijo Rodrigo** por apoyarme en todo momento y llenar mi vida de alegría.
- ❖ A **familiares y amigos** que de alguna manera han contribuido con la motivación para realizar este trabajo.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	I
ABSTRACT	II
INTRODUCCION	III
CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE	
1.1. Materiales porosos.	1
1.2 Ingeniería de cristales y Química Supramolecular.	2
1.3 Polímeros de coordinación.	3
1.4 Metales de Transición.	5
1.5 Ligandos.	5
1.6 Número de coordinación.	7
1.6.1 Numero de coordinación 4.	7
1.6.2 Numero de coordinación 6	8
1.7 Hexacianometalatos.	9
1.8 Tetracianoniquelatos	10
1.9 Imidazolatos	10
1.10 Formación de cristales de materiales porosos.	11
1.10.1 Cristal	11
1.10.2 Formación de cristales	12

1.11 Aplicaciones de los materiales porosos.	14
1.11.1 Almacenamiento de gases.	14
1.11.2 Catálisis	15
1.11.3 Luminiscencia.	15
 CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Familias de materiales sintetizados	17
2.1.1 Hexacianometalatos.	17
2.1.2 Tetracianoniquelatos.	18
2.1.3 Imidazolatos.	19
2.2. Técnicas empleadas en la caracterización.	21
2.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).	21
2.2.2 Difracción de rayos X (DRX).	22
2.2.3 Análisis Termogravimétrico (TG).	22
2.2.4 Microscopio electrónico de Barrido (SEM).	23
 CAPITULO 3. HEXACIANOMETALATOS	
3.1 Hexacianometalatos de Zn ²⁺ . Zn ₃ A ₂ [M(CN) ₆] ₂ •xH ₂ O con A=K, Rb, Cs y M=Ru, Os.	24
3.1.1 Espectroscopia infrarroja.	24
3.1.2 Difracción de Rayos X.	26
3.1.3 Termogravimetría.	27

3.2 Hexacianometalatos de Ti^{3+} .	28
3.2.1 Espectroscopia infrarroja.	28
3.2.2 Difracción de Rayos X.	29
3.2.3 Termogravimetría.	30
 CAPITULO 4. TETRACIANONIQUELATOS	
4.1 Modificaciones estructurales en la serie de solidos laminares $T(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ con $T=Mn, Co, Ni$.	31
4.1.1 Estrategias de síntesis para fase L0, L1 y K.	31
4.1.2 Espectroscopia infrarroja.	33
4.1.3 Termogravimetría.	35
4.1.4 Difracción de Rayos X.	36
 CAPITULO 5 IMIDAZOLATOS	
5.1 Método de síntesis de imidazolatos porosos.	37
5.2 Imidazolatos y sus derivados empleando como solvente DMF y DMA.	38
5.2.1 Espectroscopia Infrarroja.	39
5.2.2 Difracción de rayos X.	40
5.2.3 Termogravimetría.	42
5.3 2-Etilimidazolatos de Zn modificando sal de partida.	43
5.3.1 Espectroscopia Infrarroja.	43
CONCLUSIONES	45

RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFIA	46

RESUMEN

Este trabajo de tesis aporta nuevas ideas y una mejor comprensión de los materiales a nanoescala a través de la introducción de nuevos materiales.

Los materiales porosos se han utilizado en varios estudios: como anfitriones para encapsular complejos metal-orgánicos; como soportes de catalizadores y materiales de electrodos en dispositivos para la producción de energía alternativa. La utilidad de los nuevos materiales porosos surge de sus características químicas estructurales y superficiales únicas como se ha demostrado en este trabajo usando varios enfoques experimentales.

El objetivo de este estudio fue el establecimiento de una ruta reproducible para obtener cristales de hexacianometalatos, tetracianoniquelatos e imidazolatos con la calidad adecuada para los estudios estructurales de rayos-X. Varios parámetros fueron variados y optimizados, entre ellos la concentración de los reactivos, la temperatura de reacción, re cristalización, tiempo de reacción, las plantillas y los agentes directores de estructura. Los resultados obtenidos en estas condiciones se presentan y analizan en esta tesis.

I

ABSTRACT

This thesis work brings fresh insights and improved understanding of nanoscale materials through introducing new composites.

New types of porous materials and organometallic crystals have been prepared and characterized in detail. The porous materials have been used in several studies: as hosts to encapsulate metal-organic complexes; as catalyst supports and electrode materials in devices for alternative energy production. The utility of the new porous materials arises from their unique structural and surface chemical characteristics as demonstrated here using various experimental approaches.

The aim of this study was the establishment of a reproducible route to obtain crystals of hexacyanometallates, tetracyanoniquellates and imidazoles with appropriate quality for X-ray structural studies. Several parameters were varied and optimized, among them reagents concentration, reaction temperature, recrystallization, reaction time, templates and structure-directing agents. The results obtained under these conditions are reported and discussed in this Thesis.

II

INTRODUCCION.

Recientemente la síntesis de compuestos coordinados ha sido estudiada por varios grupos de investigación. Los compuestos porosos han llamado la atención de químicos, físicos y científicos en el área de la ciencia de materiales, los cuales se interesan en la creación de espacios en tamaños nanométricos. Los principales intereses en la creación de estos materiales son sus aplicaciones en separación, almacenamiento y catálisis. Hasta mediados de los años 1990s, se conocían básicamente dos tipos de materiales porosos, nombrados sólidos inorgánicos y materiales basados en carbón. En el caso de los sólidos inorgánicos microporosos existen dos subclases: los aluminosilicatos (zeolitas) y aluminofosfatos. Por otra parte los polímeros de coordinación más allá de la oportunidad de formar materiales porosos recientemente descubiertos, tienen una infinita red con un esqueleto construido por iones metálicos conectados a ligandos formando una familia de compuestos metal-orgánicos MOFs por sus siglas en ingles “Metal-Organic Frameworks”.

En este trabajo se sintetizaros tres familias de materiales porosos los cuales se desglosan en 5 capítulos.

III

En el primer capítulo se expone la revisión bibliográfica, la cual consta de conceptos relacionados con compuestos de coordinación y las principales características de las tres familias sintetizadas que son: Hexacianometalatos, Tetracianoniquelatos e Imidazolatos.

En el segundo capítulo se desarrolla todo el procedimiento experimental mediante el cual fueron sintetizadas las muestras de las tres familias antes mencionadas y se abordan las técnicas de caracterización empleadas.

En el tercer capítulo se discuten las estrategias de síntesis de los hexacianometalatos y los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas en el segundo capítulo encontrandose una familia de hexacianometalatos que forma una coordinación tetraédrica.

En el cuarto capítulo se discuten las estrategias de síntesis de los tetracianoniquelatos y los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización de

estos compuestos en donde pudimos observar que se obtuvieron tres diferentes fases en función a la cantidad de agua presente entre las capas de estos compuestos.

Finalmente en el quinto capítulo se discuten las estrategias de síntesis de los imidazolatos y los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización de los estos compuestos en donde se encontró que en particular el ZIF-4 Co presenta un cambio estructural al someterse a altas presiones una propiedad que es de gran interés como material para almacenamiento de gases.

Objetivo General.

Desarrollar métodos para realizar Ingeniería de cristales, y aplicarlos a la preparación de materiales porosos, con el propósito de obtener materiales nanoporosos con óptimas propiedades físicas.

Objetivos Particulares.

- Desarrollar y optimizar un procedimiento para crecer cristales de complejos de metales de transición empleando como ligandos hexacianometalatos, tetracianoniquelatos e imidazolatos.
- En los imidazolatos evaluar el papel de los solventes (plantillas), temperatura y tiempo de reacción involucrados en la síntesis solvotermal.

CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1 Materiales porosos.

Hasta principios de 1990 existían básicamente dos tipos de materiales porosos, los materiales inorgánicos (Zeolitas) y los carbonos activados. Los sólidos orgánicos con dos subclases (aluminosilicatos y aluminofosfatos), son sólidos cristalinos cuyos enrejados ofrecen porosidades permanentes al ser estables ante la remoción de moléculas de agua. Los carbonos activados, por su parte ofrecen una gran porosidad y área superficial específica, con la diferencia de que presentan una estructura desordenada.

De forma reciente, se han desarrollado estructuras metal-orgánicas (polímeros de coordinación) que ofrecen estructuras completamente regulares y presentan una alta porosidad, dado que existe la posibilidad de diseñar dichas estructuras para lograr tamaños y formas de poro deseable, gobernadas por las propiedades topológicas de los precursores (iones metálicos y ligandos) (*Figura 1.1*). Una de las características más sobresalientes de esta clase de materiales, también conocidos como enrejados metal orgánicos o MOF's por sus siglas en ingles "Metal Organic Frameworks" es el gran volumen de poro que exhiben algunos de ellos. De este modo, la investigación en el área de la ciencia de materiales se ha encaminado hacia el desarrollo de polímeros de coordinación porosos debido al interés compartido en la creación de espacios de tamaño manométrico y los fenómenos que se producen en ellos.

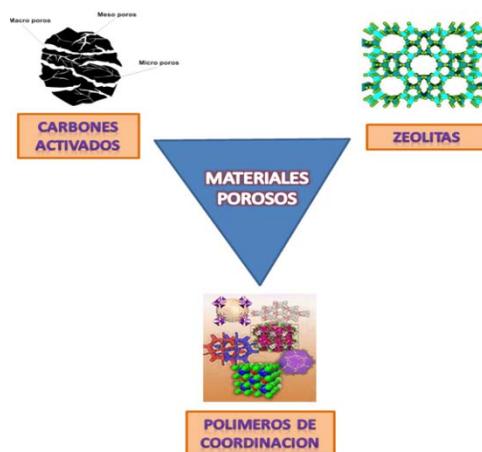


Figura 1.1. Clasificación de los materiales porosos.

1.2 Ingeniería de cristales y Química Supramolecular.

La ingeniería de cristales procura entender el por qué las moléculas se ensamblan en la forma en que lo hacen y usar este conocimiento para diseñar nuevos materiales moleculares ^[1]. Esto es importante porque las propiedades de los materiales dependen de la forma en que sus moléculas están dispuestas. De este modo se obtiene el control de sus propiedades para aplicaciones específicas.

La ingeniería de cristales se refiere a la organización de entidades de gran complejidad, que resultan de la asociación de dos o más especies químicas por interacciones no puramente covalentes (*Figura 1.2*). Las interacciones presentes en este tipo de compuestos a diferencia de las presentes en los polímeros de coordinación son más débiles que en el enlace covalente coordinado y pueden variar en rango de fuerza de débiles a muy fuertes incluyendo típicas interacciones intermoleculares como enlaces de hidrogeno, interacciones π , efecto hidrofóbico, fuerzas de dispersión e interacciones electrostáticas, sin embargo, a pesar de las diferencias en las interacciones estas dos áreas tienen mucho en común. Los polímeros de coordinación, que esencialmente existen en el estado sólido, deben ser considerados como un subconjunto de la ingeniería de cristales ya que la formación de la red mediante enlaces covalentes coordinados es igualmente valido para las especies unidas por interacciones bien definidas.

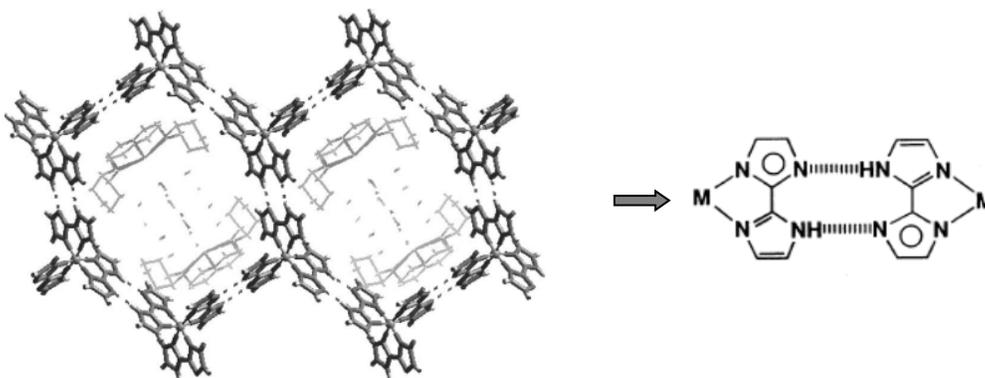


Figura 1.2. Ni(Hbim)₃ (Hbim=2,2'-biimidazol) complejo de metal de transición unido mediante puentes de hidrogeno, con cationes de potasio encapsulados y moléculas de solvente en el centro de los canales. ^[2]

Por otro lado el objetivo de la química supramolecular es muy similar; el diseño de moléculas de tal manera que cuando se combinan espontáneamente se autoensamblan de una forma determinada en grandes arquitecturas moleculares.^[4]

El químico supramolecular, al igual que el ingeniero de cristales, utiliza una amplia gama de interacciones intermoleculares no covalentes incluyendo enlaces de hidrogeno y de coordinación. El uso de esto da lugar a la química metalosupramolecular y gran parte del diseño y en efecto las estructuras obtenidas tienen relación muy cercana con los polímeros de coordinación.

1.3 Polímeros de coordinación.

El desarrollo de los polímeros de coordinación se vio reforzado por el crecimiento de dos áreas estrechamente relacionadas: Ingeniería de Cristales y Química Supramolecular (particularmente Química Metalosupramolecular).

Los polímeros de coordinación son compuestos supramoleculares, formados mediante el autoensamblaje de iones de metales de transición y ligandos orgánicos dentro de un arreglo a largo alcance. Esta red debe ser definida por enlaces covalentes coordinados y no por puentes de hidrogeno u otras interacciones intermoleculares características de compuestos de ingeniería de cristales moleculares llamados típicamente complejos de coordinación.^[3]

Una característica del diseño de los polímeros de coordinación es que la fuerza y labilidad del enlace de coordinación es tal, que estos materiales pueden sintetizarse fácilmente debido a la reversibilidad de estas interacciones. A diferencia de los polímeros orgánicos, en los que los enlaces son en gran parte irreversibles, los errores en el montaje de un polímero de coordinación puede ser fácilmente corregida durante el crecimiento, de modo que se puede lograr una estructura 3D periódica para fines cristalográficos. Por el contrario en un polímero orgánico los errores dentro de la estructura, da como resultando un material con mucho menos ordenamiento periódico. Este ordenamiento en polímeros de coordinación permite la determinación detallada por cristalografía de rayos X, y a través de este se precisan correlaciones estructura-propiedad. También son importantes las propiedades de sí mismo, como por ejemplo regularidad y consistencia del tamaño de poro

que no se pueden lograr con materiales amorfos. Por otro lado el enlace de coordinación es suficientemente fuerte como para proporcionar materiales robustos y con una buena comunicación electrónica y magnética entre centros metálicos. También es direccional con geometrías generalmente predecibles alrededor del centro metálico (principalmente para metales de transición), permitiendo un diseño con cierto grado de confianza (**Figura 1.3**).

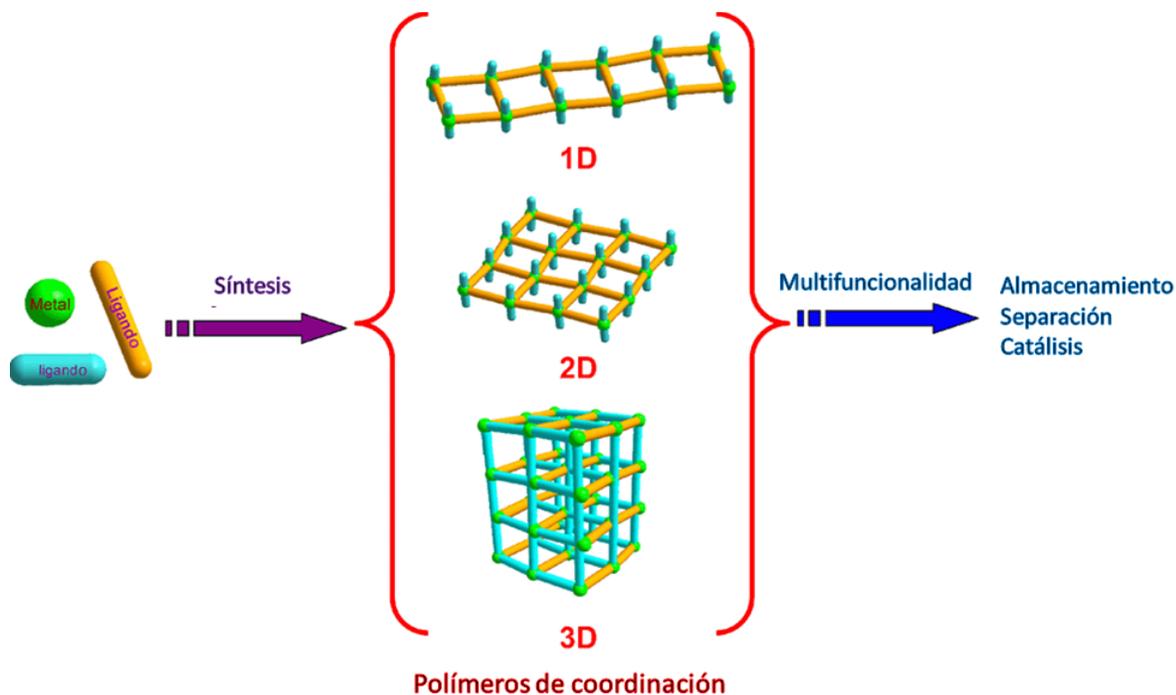


Figura 1.3. Ensamblaje de polímeros de coordinación.

Un polímero de coordinación consta esencialmente de metales y ligandos, aunque a menudo incluye huéspedes y contraiones. Los iones metálicos son generalmente metales de transición y/o lantánidos. Para los metales de transición el campo está dominado por los elementos del periodo 4 en la tabla periódica (además de Cd, Hg, Ag y en menor medida Au, Pd, Pt), debido a su labilidad cinética, disponibilidad y estabilidad. En general los metales de transición han sido más populares, debido en parte a la naturaleza más predecible de sus geometrías de coordinación, sin embargo recientemente los lantánidos han atraído la atención ya que su conectividad conduce a topologías interesantes además de otras propiedades de interés como la luminiscencia.

Pese a que es importante la naturaleza de la sal del metal elegido, la variación real en los polímeros de coordinación viene dada a través de la creatividad y diseño del ligando.

1.4 Metales de Transición.

Es posible definir a los metales de transición en forma estricta como aquellos que, como elementos, poseen capas d o f parcialmente llenas en cualquiera de sus estados de oxidación.

El interés especial de los metales de transición está relacionado, por lo general, con su capacidad para formar compuestos en los que los cinco orbitales d externos están solo parcialmente ocupados. La existencia de orbitales d incompletos es responsable del color y del paramagnetismo de muchos compuestos de metales de transición, por otra parte el que estos elementos presenten una mayor variabilidad de números de valencia, se debe a la especial relación que existe entre los sucesivos potenciales de ionización de los electrones d.

La primera serie de transición comienza después del calcio al iniciarse la ocupación de los orbitales 3d. En los átomos de la primera serie de transición, las energías de los orbitales 3d y 4s son muy semejantes. La configuración electrónica normal del estado fundamental es $3d^n 4s^2$, a excepción del cromo y cobre cuyos átomos tienen la configuración $3d^5 4s^1$ y $3d^{10} 4s^1$ respectivamente. La especial estabilidad correspondiente a la semioocupación d^5 de estos orbitales es suficiente para originar el desplazamiento de un electrón desde el orbital 4s a uno de los orbitales 3d.

1.5 Ligandos.

Se entiende por ligando cualquier ion o molécula unido y enlazado directamente a un ion metálico. Los tipos más frecuentes de ligandos son iones negativos monoatómicos o poliatómicos y moléculas neutras polares.

Hay dos aspectos principales que se deben destacar: el aspecto estructural y el aspecto electrónico. Por aspecto estructural entendemos cuales y cuántos son los átomos donadores del ligando y como se unen al ion metálico. Desde el punto de vista electrónico, los ligandos son generalmente moléculas o iones con átomos de los elementos no metálicos de la tabla periódica que actúan como dadores de electrones.

Los ligandos se pueden dividir según su carácter dentado: bidentado, tridentado, tetradentado, etc., presentándose a continuación los principales (**Figura 1.4**).

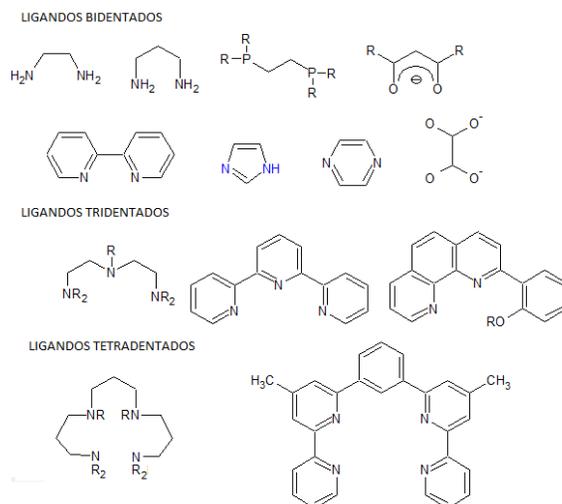


Figura 1.4. Ejemplos de ligandos bi-, tri- y tetradentados.

Cuando un ligando con más de un átomo dador actúa como polidentado lo puede hacer de varias maneras, uniéndose a varios metales dando un complejo polinuclear o a un único metal lo que se llama un quelato (de la palabra griega pinza).

Un ligando quelato es un ligando en el que los átomos ligantes y el centro metálico forman un anillo cerrado, llamado anillo quelato (**Figura 1.5**).

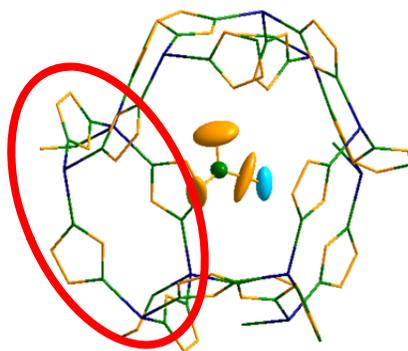


Figura 1.5. Estructura de Imidazolato de Co en donde se observa su anillo quelato.

1.6 Número de coordinación.

Los números de coordinación conocidos van de 1 hasta 12. En la bibliografía se encuentran descritos pocos ejemplos con los números extremos (1, 11 y 12).

Los factores que favorecen la coordinación baja (hasta 6) son:

1. Cationes no muy voluminosos (primera fila de transición).
2. Ligandos grandes y voluminosos ya que las consideraciones estéricas impiden coordinación alta.
3. Ligandos blandos y metales en estado de oxidación bajo. El enlace π -ácido compensa la pérdida de estabilidad por los pocos ligandos y los metales con estado de oxidación bajo son ricos en electrones y no necesitan contribución adicional de densidad electrónica de ligandos adicionales.
4. Contraiones de baja capacidad coordinante, como nitrato y perclorato.

En cambio los siguientes factores favorecen números de coordinación altos:

1. Cationes grandes, como los de la segunda y tercera fila de transición y los lantánidos y actínidos.
2. Poco impedimento estérico de los ligandos.
3. Estado de oxidación alto y ligandos duros.
4. Ya que los ligandos favorecen que el conjunto sea aniónico, la estabilidad global del complejo quedará aumentada con contraiones adecuados.

1.6.1 Número de coordinación 4.

Los complejos tetracoordinados presentan el fenómeno de "politropismo" o "isomería politópica": los ligandos pueden orientarse alrededor del ion central dando origen a diferentes poliedros de coordinación. Los complejos tetracoordinados pueden ser tetraédricos o plano-cuadrados (**Figura 1.6**). Es lógico pensar que si pensamos en razones electrostáticas, los complejos tetracoordinados deberían ser tetraédricos y la coordinación plano-cuadrada debería ser muy rara, sin embargo, existen muchos complejos plano-cuadrados por razones electrónicas.

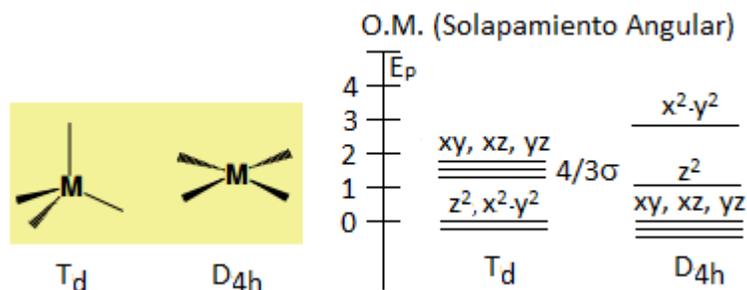


Figura 1.6. Número de coordinación 4.

Los complejos tetraédricos se dan principalmente con ligandos grandes e iones de transición pequeños, ya que así se minimizan las repulsiones interligandos. Estos iones son de tres tipos:

1. Configuración de gas noble (d^0), como Be^{II} .
2. Configuración de pseudo gas noble (d^{10}), como Zn^{II} .
3. Cualquier configuración que no venga favorecida por aspectos electrónicos. por ejemplo los complejos de Co^{II} (d^7) con ligandos de campo cristalino débil, no presentan diferencia electrónica entre T_d y D_{4h} . por ello no debe extrañar que se conozcan más complejos tetraédricos de Co^{II} que de cualquier otro ion.

Los complejos plano cuadrados están menos favorecidos estéricamente que los complejos tetraédricos. Por consiguiente los ligandos muy grandes no tienden a dar esta geometría y los ligandos muy pequeños tienden a incrementar el número de coordinación dando coordinación octaédrica (n.c. = 6). La configuración d^8 , como Ni es la más favorecida para este tipo de geometría, en general suele darse con ligandos con poco impedimento estérico, que crean campo fuerte y con características π -ácidas, que compensan la pérdida de energía por no pasar a coordinación 5 o 6.

1.6.2 Numero de coordinación 6.

La geometría más estable para el número de coordinación 6 es la geometría octaédrica (o antiprisma trigonal). El prisma trigonal no es estable ni por razones electrostáticas ni por motivos electrónicos. Por consiguiente con ligandos monodentados, la única geometría estable es la octaédrica (**Figura 1.7**).

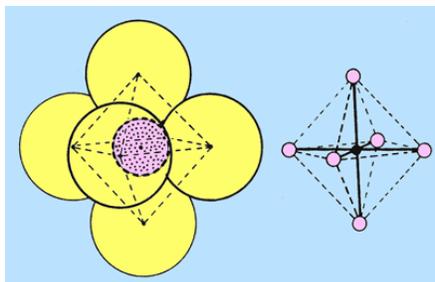


Figura 1.7. Número de coordinación 6.

1.7 Hexacianometalatos.

El primer hexacianometalato sintetizado por el hombre fue el llamado azul de Prusia o hexacianoferrato (II) de hierro (III), con formula molecular $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, (**Figura 2.1**).

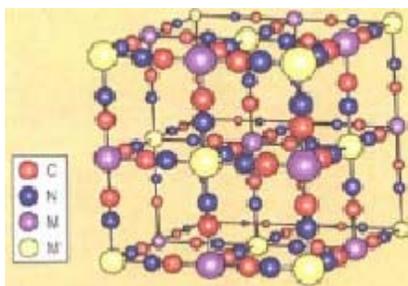
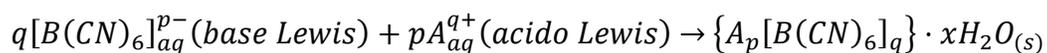


Figura 2.1. Estructura del hexacianoferrato de hierro (azul de Prusia).

La historia de estos compuestos comenzó en 1704 cuando el químico Heinrich Diesbach preparo de una manera extraña un pigmento azul brillante. El hirvió sangre de carne de vaca dentro de un medio fuertemente básico, sorprendiéndose por obtener una coloración azul. En esos tiempos ni el cianuro ni los hexacianometalatos eran conocidos, por lo cual el azul de Prusia fue conocido como el primer compuesto de coordinación.^[19]

Hoy en día, es mucho más conveniente preparar el azul de Prusia en soluciones acuosas de hexacianoferrato (II) con cloruro de Hierro (III).

La reacción general para la síntesis de esta familia de compuestos es una simple reacción ácido-base de Lewis^[19] y está dada por la siguiente expresión:



Esta familia de material cristaliza generalmente en el sistema cúbico, sin embargo, existen casos en que las estructuras de los hexacianoferratos son romboédricas, en donde la celda unitaria se expresa con un volumen menor, hexagonales como en el caso del $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 5H_2O$ ^[32], ó monoclinicas como en el caso de los $Mt^{II}_2[M^{II}(CN)_6] \cdot 8H_2O$, $M = Fe, Ru, Os$ y $Mt = Cd, M$.^[30,31]

Los análogos del azul de Prusia (PB) o hexacianometalatos forman una familia de compuestos de coordinación que ha recibido una notable atención como prototipo de materiales moleculares. El grupo CN es un ligando muy fuerte que permite un amplio solapamiento metálico de la carga electrónica proveniente de los centros metálicos ligados con el C y los extremos del N. De este hecho, los análogos del PB demuestran características interesantes como imanes moleculares, entre ellos, alta temperatura de orden magnético, imanes polo-inversión y magnetismo fotoinducido.

Este último efecto se relaciona con la transferencia foto-inducida de la carga entre los centros metálicos de los materiales, cambiando la disposición de los electrones con espines desapareados y, en consecuencia las características magnéticas de los materiales.^[18]

10

1.8 Tetracianoniquelatos

Como sistema modelo 2D, análogo a los compuestos laminares, puede citarse la estructura polimérica $[MNi(CN)_4]$, en cuya composición se toma ventaja de la topología plana del bloque molecular tetracianoniquelato.

Los cuatro sitios de coordinación bien definidos que presenta el $[Ni(CN)_4]^{2-}$, se unen a iones metálicos M. La coordinación de dos ligantes adicionales, H_2O en un caso sencillo, permite alcanzar la geometría octaédrica de M, con lo que se completa su esfera de coordinación. De esta manera la unión consecutiva de $[Ni(CN)_4]$ y $[M(H_2O)_2]$ en dos dimensiones del espacio, da lugar al crecimiento de una estructura polimérica bidimensional con enlaces fuertes dentro de las unidades de construcción.

1.9 Imidazolatos

Los imidazolatos porosos son polímeros de coordinación basados en iones metálicos enlazados el uno con el otro por medio del ligando Imidazolato, son llamados ZIFs por sus

siglas en inglés “Zeolitic Imidazolate Frameworks” y son una nueva clase de compuestos nanoporosos parecidos a las zeolitas que consisten en grupos tetraédricos de MN_4 ($M=Co, Cu, Zn, etc.$), donde los metales de transición forman una coordinación tetraédrica con el ligando imidazolato [16,17]. La estructura de estos compuestos ha sido formulada como $M(Im)_2$ ($Im =$ Imidazolato y sus derivados y $M =$ enlace tetraédrico del ion metálico). Los ZIFs son química y térmicamente estables y poseen la rica diversidad estructural de las zeolitas, por lo cual son compuestos muy prometedores para el almacenamiento de hidrógeno y como reservorios del dióxido de carbono presente en la atmosfera [20]. Los ZIFs han atraído la atención creciente de científicos sobre todo por su porosidad, de modo que se han dedicado muchos esfuerzos al diseño y síntesis de estos nuevos materiales [21].

En los ZIFs el ángulo de enlace $M-Im-M$ es cercano a los 145° , el cual coincide con el ángulo del enlace $Si-O-Si$ que es encontrado en la mayoría de las zeolitas (*Figura 11*) [18].

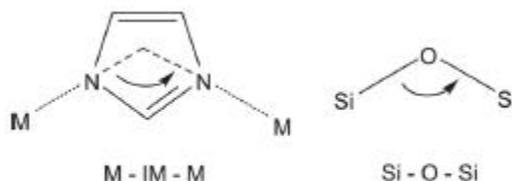


Figura 11. Ángulo de enlace $M-Im-M$ y $Si-O-Si$

1.10 Formación de cristales de materiales porosos.

1.10.1 Cristal

Un cristal es un sólido en el que los átomos que lo constituyen están ordenados regularmente en el espacio. Los cristales se caracterizan por la repetición periódica de las posiciones de los átomos que los forman y estos constituyentes están unidos por fuerzas de enlace, cualquiera que sea su naturaleza.

Los empaquetamientos de los sistemas moleculares están condicionados por la geometría de las especies y también tienden a la mayor economía del espacio. Así cualquiera que sea la forma de las moléculas, estas se acoplan de manera que quede el

menor espacio vacío entre ellas; por lo general cristalizan en sistemas de baja simetría, sobre todo en el monoclinico.

En los cristales se presentan fenómenos de isomorfismo (diferentes composiciones e igual estructura) y de polimorfismo (un mismo compuesto con diferentes estructuras cristalinas).

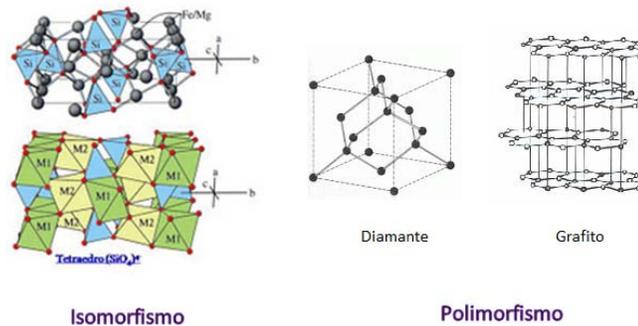


Figura 1.8. Isomorfismo y Polimorfismo.

1.10.2 Formación de cristales

En el contexto de la formación de cristales, el termino nucleación indica la formación de los primeros pequeños cristales. En un sentido más amplio, el termino nucleación indica la etapa inicial de la formación de una fase solida a partir de una fase liquida, por lo tanto es importante hacer notar que el fenómeno de nucleación está asociado con una transformación de fase.

Se espera que un material cristalice cuando la fase liquida se enfría justo debajo de su temperatura de solidificación, porque la energía asociada con la estructura cristalina del solido es menor que la energía del líquido. Esta diferencia entre la energía del líquido y el sólido es la energía libre por unidad de volumen ΔG_v y es la fuerza motriz para la cristalización, sin embargo, cuando se forma el cristal se crea una interfaz solido-liquido (*Figura 1.9*). Con esta interfaz se asocia una energía libre superficial σ_{sl} ; cuanto mayor es el cristal, mayor es el aumento de la energía superficial.



Figura 1.9. Energía libre superficial σ_{sl} .

Cuando el sólido es muy pequeño, con un radio menor que el radio crítico (tamaño mínimo de un cristal que deben formar los átomos que se agrupan en el líquido para que la partícula sólida sea estable y comience a crecer) para la nucleación (r^*).

La formación de embriones es un proceso estadístico. Se forman y se redisuelven. Si por casualidad se forma un embrión que tiene un radio mayor que r^* , el crecimiento posterior hace que la energía libre total disminuya. Entonces el nuevo sólido es estable y sustentable, por que ha sucedido la nucleación y comienza el crecimiento de la partícula sólida, que para entonces se llama núcleo.

Finalmente se lleva a cabo el proceso de envejecimiento que se da cuando un sólido recientemente precipitado se deja por algún tiempo en contacto con la solución a partir de la cual se obtuvo ("aguas madres"), esto permite que se forman cristales más grandes y regulares que son más puros (**Figura 1.10**).



Figura 1.10. Etapas presentes en la formación de cristales.

1.11 Aplicaciones de los materiales porosos.

1.11.1 Almacenamiento de gases.

El almacenamiento y transporte seguro de gases a concentraciones altas requiere la compresión a altas presiones de los gases de interés a una temperatura ambiente. Este proceso consume una gran cantidad de energía y no hace seguro su transporte, una solución a esto es el uso de adsorbentes sólidos los cuales son útiles incluso a bajas presiones de gas.

Materiales porosos tales como las zeolitas y los carbonos activados han sido utilizados hasta ahora, sin embargo cada uno de ellos presenta particulares limitaciones. Los polímeros de coordinación porosos son materiales con un alto porcentaje de microporosidad uniforme y grado de tuneabilidad lo cual los ha convertido en excelentes candidatos alternativos como adsorbentes sólidos de gases.

La adsorción es un fenómeno físico que se da cuando una molécula de gas se adhiere a una superficie sólida (incluyendo superficies de poro), sin embargo hay dos formas en las que se puede llevar a cabo esta adsorción, la primera es la quimisorción, donde las moléculas de gas forman enlaces químicos con el sólido y por otro lado la fisisorción, donde las moléculas de gas interactúan con la superficie del sólido sin la formación de enlaces covalentes.

El grado de interacción entre el enrejado y la molécula de gas puede ser cuantificado mediante la determinación del calor de adsorción. Este valor se calcula de forma rutinaria a través de la recopilación de datos de isotermas de adsorción a dos diferentes temperaturas y aplicando generalmente la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los materiales que tienen una fuerte interacción (quimisorción) tales como los hidruros metálicos, presentan un calor de adsorción alto ($>20\text{KJmol}^{-1}$), mientras que los que no presentan una fuerte interacción (fisisorción) tales como carbonos activados y zeolitas presentan un calor de adsorción bajo.

Los polímeros de coordinación porosos han surgido como candidatos perfectos para el almacenamiento y la separación de una gama amplia de gases, en comparación con otros materiales porosos, las superficies interiores de los polímeros de coordinación son ricos en

hidrocarburos y grupos aromáticos, los cuales favorecen la atracción de moléculas huéspedes.

1.11.2 Catálisis

Un área de interés en polímeros de coordinación reactivos es su aplicación en la catálisis heterogénea, ya que para que esta se pueda llevar a cabo los materiales necesitan ser porosos y contener átomos de metal insaturados o ligandos activos adecuadamente para actuar como sitios reactivos, estos metales pueden ser los metales nodales utilizados para construir los polímeros de coordinación o metales contenidos dentro del ligando puente y sus principales ventajas frente a otros tipos de materiales es que hay una mejor recuperación del catalizador, una mayor estabilidad y tamaño o forma selectiva.

1.11.3 Luminiscencia.

La luminiscencia surge debido a una transición electrónica causada por fotoexcitación desde un estado excitado a un estado fundamental dando como resultado una emisión de luz. La luminiscencia se divide en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia (**Figura 1.11**), la primera se produce rápidamente con un poco de disipación de energía mientras que la segunda ocurre más lentamente de un estado triplete excitado a un estado singlete fundamental.

Los compuestos luminiscentes por lo general requieren ligandos orgánicos cromóforos, los cuales tienen el trabajo de absorber la luz pasando la energía excitada al ion metálico. Estos ligandos denominados “antena” deben poseer un estado excitado que sea capaz de sensibilizar a la emisión de iones metálicos. La fotoexcitación en estos casos se conoce como un proceso de transferencia de carga del ligando al metal (LMCT). El caso contrario también es posible, teniendo que la carga se transfiere del metal al ligando (MLCT), sin embargo en algunos casos el ion metálico no está involucrado en el evento de luminiscencia y los responsables de este fenómeno son los procesos interligandos.

A pesar de que los polímeros orgánicos y moléculas discretas pueden mostrar un comportamiento luminiscente, los polímeros de coordinación son posiblemente los materiales más versátiles y que existe la posibilidad de acoplarlas propiedades de emisión

con cambios de huéspedes u otros atributos físicos además de que son más estables térmicamente, haciéndolos útiles en muchas aplicaciones. Aunque mucho trabajo hecho en luminiscencia se centra alrededor de metales 4f (lantánidos), también hay estudios con Zn (II) y Cd (II) entre otros iones de metales de transición d^{10} tales como Cu (I) y Ag (I).

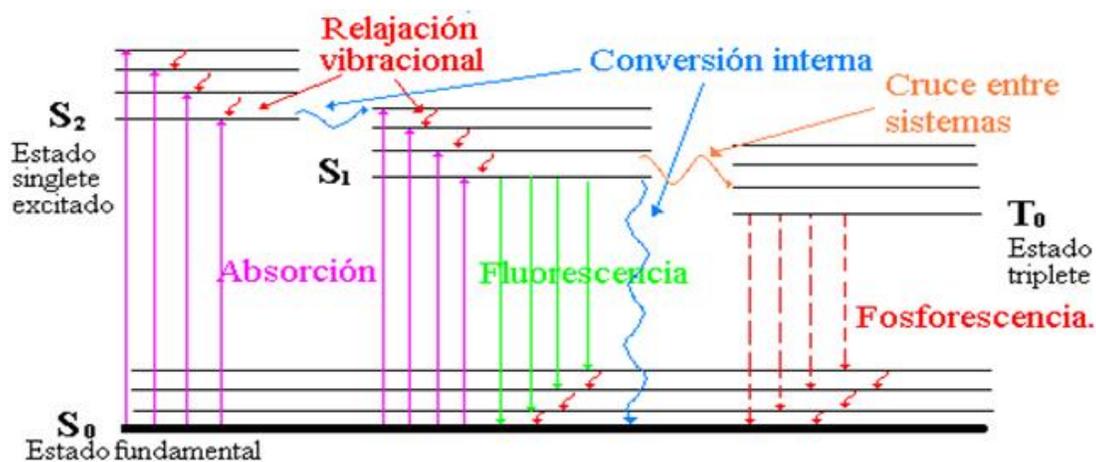


Figura 1.11. Diagrama de niveles de energía.

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.
2.1 Familias de materiales sintetizados

Se sintetizaron tres familias de materiales porosos: Hexacianometalatos, Tetracianoniquelatos e Imidazolatos. A continuación se mencionan las síntesis empleadas para cada una de estas familias.

2.1.1 Hexacianometalatos.

Se sintetizaron un total de 9 hexacianometalatos, clasificados en hexacianometalatos de Zn^{2+} y hexacianometalatos de Ti^{3+} .

Tabla 2.1. Hexacianometalatos de Zn^{2+} . $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ con $A=K, Rb, Cs$ y $M=Ru, Os$.

Anión Metal	K	Rb	Cs
Ru	$Zn_3K_2[Ru(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Zn_3Rb_2[Ru(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Zn_3Cs_2[Ru(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$
Os	$Zn_3K_2[Os(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Zn_3Rb_2[Os(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$	$Zn_3Cs_2[Os(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$

Tabla 2.2. Hexacianometalatos de Ti^{3+} . $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$ donde $M=Fe, Ru, Os$.

Metal	Ti^{3+}
Fe	$Ti_3Cl[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$
Ru	$Ti_3Cl[Ru(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$
Os	$Ti_3Cl[Os(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$

La síntesis de los hexacianometalatos de Zn^{2+} con formula general $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ con $A=K, Rb, Cs$ y $M=Ru, Os$ se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

$Zn_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ fue preparado mezclando una solución caliente (0.01M) de sulfato de zinc empleando como disolvente agua con una solución (0.01M) de $K_4[M(CN)_6] \cdot 3H_2O$ donde $M=Ru, Os$. El precipitado formado se dejó envejecer a una temperatura de 60°C durante 2 días dentro de las aguas madres, posteriormente fue lavada con agua destilada con el fin de eliminar los iones presentes y finalmente fue sacado al aire

hasta un peso constante. Las composiciones mixtas con A= Rb y Cs fueron preparadas a partir de un intercambio iónico tomando como partida el $Zn_3K_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ a una temperatura de 60°C.

La síntesis de los hexacianometalatos de Ti^{3+} con formula general $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$ donde M=Fe, Ru, Os se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Estos compuestos fueron preparados por el método de precipitación mezclando una solución de Ti^{3+} en HCl concentrado y una solución de $[M(CN)_6]^{4-}$ donde M=Fe, Ru, Os en agua, posteriormente se dejaron envejecer los cristales por un día en la solución madre y finalmente fueron lavados y secados hasta peso constante.

2.1.2 Tetracianoniquelatos.

Se sintetizaron un total de 9 muestras de $T(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ con T=Mn, Co, Ni obteniéndose 3 fases diferentes para cada compuesto L_1 , L_0 y K.

Tabla 2.3. Tetracianoniquelatos. $T(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ con T=Mn, Co, Ni en tres fases L_1 , L_0 y K.

Fase Metal	L_1	L_0	K
Mn^{2+}	$Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	$Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	$Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$
Co^{2+}	$Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	$Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	$Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$
Ni^{2+}	$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$	$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$

La síntesis de los tetracianoniquelatos con formula general $T(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ con T=Mn, Co, Ni se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Estos compuestos fueron sintetizados mediante el método de precipitación mezclando una solución acuosa (0.01M) de $K_2[Ni(CN)_4]$ y soluciones acuosas de sulfatos de T (T= Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). El precipitado resultante se dejó envejecer 2 días en la solución madre y finalmente fue lavado con agua destilada hasta un peso constante. Los detalles de la obtención de cada una de las fases se presentan en el capítulo 4.

2.1.3 Imidazolatos.

Se sintetizaron un total de 16 Imidazolatos de los cuales 6 fueron sintetizados empleando como solvente Dimetilformamida (DMF), 4 empleando como solvente Dimeilacetamida (DMA), 3 modificando la sal del metal y 3 mixtos empleando una relación 1:1 de ZnCo como se puede observar en las siguientes tablas:

Tabla 2.4. Imidazolatos empleando como solvente Dimetilformamida (DMF).

Ligando Metal	Imidazol (Im)	Benzimidazol (Bim)
Zn ²⁺	ZnIm ₂ DMF	ZnBim ₂ DMF
Co ²⁺	CoIm ₂ DMF	CoBim ₂ DMF

Tabla 2.5. Imidazolatos empleando como solvente Dimetilacetamida (DMA).

Ligando Metal	Imidazol (Im)	Benzimidazol (Bim)
Zn ²⁺	ZnIm ₂ DMA	ZnBim ₂ DMA
Co ²⁺	CoIm ₂ DMA	CoBim ₂ DMA

Tabla 2.6. 2-Etilimidazolatos modificando sal de partida.

Ligando Sal	2-Etilimidazolato (Etim)
Acetato Zn ²⁺ + DMF	ZnEtim ₂ acetato
Nitrato Zn ²⁺ + DMF	ZnEtim ₂ carbonato
Acetato Zn ²⁺ + H ₂ O	ZnEtim ₂

Tabla 2.7. Imidazolatos mixtos (ZnCo 1:1) empleando como solvente DMF.

Ligando Metales	Imidazol (Im)	Benzimidazol (Bim)	2-Etilimidazolato (2-Etim)
Zn ²⁺ Co ²⁺ (1:1)	ZnCoIm	ZnCoBim	ZnCoEtim

La síntesis de los Imidazolatos empleando como solvente DMF se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Una solución de $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0.2M) en donde $M=Co, Zn$ fue adicionada a una solución de Him (Him=imidazol) (0.2M) empleando como solvente DMF. La solución resultante fue colocada en un recipiente de teflón el cual fue introducida a un autoclave y calentado a una temperatura de $110^\circ C$ por 72 horas. Los cristales obtenidos fueron lavados con DMF y secados a temperatura ambiente.

La síntesis de los Benzimidazolatos empleando como solvente DMF se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Una solución de $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0.2M) en donde $M=Co, Zn$ fue adicionada a una solución de HBim (HBim=Benzimidazol) (0.2M) empleando como solvente DMF. La solución resultante fue colocada en un recipiente de teflón el cual fue introducida a un autoclave y calentado a una temperatura de $120^\circ C$ por 72 horas. Los cristales obtenidos fueron lavados con DMF y secados a temperatura ambiente.

20

La síntesis de los Imidazolatos empleando como solvente DMA se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Una solución de $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0.2M) en donde $M=Co, Zn$ fue adicionada a una solución de Him (Him=imidazol) (0.2M) empleando como solvente DMA. La solución resultante fue colocada en un recipiente de teflón el cual fue introducida a un autoclave y calentado a una temperatura de $120^\circ C$ por 72 horas. Los cristales obtenidos fueron lavados con DMF y secados a temperatura ambiente.

La síntesis de los Benzimidazolatos empleando como solvente DMA se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Una solución de $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0.2M) en donde $M=Co, Zn$ fue adicionada a una solución de HBim (HBim=Benzimidazol) (0.2M) empleando como solvente DMA. La solución resultante fue colocada en un recipiente de teflón el cual fue introducida a un

autoclave y calentado a una temperatura de 130°C por 72 horas. Los cristales obtenidos fueron lavados con DMF y secados a temperatura ambiente.

La síntesis de los 2-Etilimidazolatos de Zn modificando la sal de partida se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento.

Una solución de Zn^{2+} (0.2M) empleando como sales de partida nitrato y acetato fue adicionada a una solución de HETim (HEim=2-Etilimidazol) (0.2M) empleando como solvente DMF. La solución resultante fue colocada en un recipiente de teflón el cual fue introducida en un autoclave y calentado a una temperatura de 120°C por 72 horas. Los cristales obtenidos fueron lavados con DMF y secados a temperatura ambiente.

Finalmente se sintetizaron Imidazolatos mixtos (Co-Zn) en donde la proporción de metales fue 1:1, empleando como solvente DMF en un autoclave a una temperatura de 120° por 72 horas.

2.2. Técnicas empleadas en la caracterización.

Para determinar la naturaleza, pureza y composición de las muestras sintetizadas se emplearon las siguientes técnicas de caracterización:

- Espectroscopia Infrarroja (IR).
- Difracción de rayos X (DRX).
- Análisis Termogravimétrico (TG).
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

2.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), Pekin Elmer, Spectrum One a temperatura ambiente con pastillas de KBr mediante el programa Spectrum. El rango de números de onda estudiados para los hexacianometalatos y tetracianoniquelatos fue de 4000 a 300 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} mientras que para los imidazolatos el rango de medición fue de 4000 a 250 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} .

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de difracción de las muestras sintetizadas se obtuvieron a partir de dos tipos de fuentes de radiación (**Figura 2.1**):

- Para las muestras que en su composición presentaban Co fue empleada la Línea de luz D10B-XPB en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil para evitar efectos de fluorescencia.
- Para las muestras restantes fue empleado un difractómetro convencional D8 ADVANCE, Bruker con radiación característica K_{α} Cu ($\lambda=1.54187\text{\AA}$), haciendo uso de un filtro de Ni para monocromatizar el haz, empleando una geometría Bragg-Brentano y un equipo de detección ojo de lince.



Figura 2.1. Laboratorio Nacional de luz Sincrotrón (izquierda) y difractómetro convencional (derecha).

2.2.3 Análisis Termogravimétrico (TG).

Para determinar el grado e hidratación de los compuestos sintetizados así como su temperatura de descomposición se realizó un análisis termogravimétrico en un analizador termogravimétrico de alta resolución, TA. Instrument Q5000 IR, bajo un flujo de nitrógeno a razón de 100 ml./min., la termobalanza se usó en modo dinámico y la rampa de calentamiento empleada para todos los compuestos fue de 5°C/min.

2.2.4 Microscopio electrónico de Barrido (SEM).

La calidad y morfología de los cristales obtenidos se pudo determinar mediante micrografías obtenidas de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6390LV (*Figura 2.2*), con un voltaje de aceleración de 20kV y un recubrimiento de plata de forma previa a la colección de imágenes. Esto fue de ayuda como complemento de los estudios realizados mediante difracción de rayos X.



Figura 2.2. Microscopio Electrónico de Barrido acoplado a un Espectrómetro de Energía Dispersada de Rayos X.

CAPITULO 3. HEXACIANOMETALATOS.

Los haxacianometalatos en general son una familia de materiales muy estudiados, dadas sus singulares características y su amplia disponibilidad, sin embargo, todavía hay varios miembros de esta familia que han sido poco explorados y como ejemplo tenemos los siguientes casos:

3.1 Haxacianometalatos de Zn^{2+} . $Zn_3A_2[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ con $A=K, Rb, Cs$ y $M=Ru, Os$.

Los hexacianometalatos de metales de transición están formados por el ensamblaje del bloque de construcción octaédrico $[M^n(CN)_6]^{n-6}$, a través de un segundo metal de transición ligado en los extremos del N del grupo $C \equiv N$. Usualmente el segundo metal presenta una coordinación octaédrica generando un sólido con una celda unitaria cubica. En este apartado presentamos la topología atípica presentes en hexacianometalatos de Zn en donde se observa una coordinación tetraédrica en un sistema hexagonal. Tal coordinación una estabilidad térmica relativamente alta, además de interesantes topologías de poro.

El método de síntesis empleado para la obtención de estos materiales fue el de precipitación en el cual se mezclan las soluciones tanto del ligando como de la sal que aporta el metal de transición mediante un goteo constante y en casos como este a una temperatura específica para favorecer la fase hexagonal con una coordinación tetraédrica.

La naturaleza y pureza de los productos se determinó con la ayuda de varias técnicas que se describen a continuación.

3.1.1 Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de IR de los haxacianometalatos se componen de tres vibraciones particulares y dos más cuando los compuestos son hidratados. Las moléculas de agua presentes en estos compuestos pueden ser coordinadas o zeolíticas y son detectadas en los espectros de IR como dos tipos de bandas en la región de $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$, la banda observada por encima de 3500 cm^{-1} corresponde a las moléculas de aguas coordinadas

mientras que las que se encuentran por debajo de este número de onda se atribuyen a las moléculas de agua zeolíticas.

En los haxacianometalatos de Zn, cuando se presenta coordinación tetraédrica se puede observar que la vibración $\nu(\text{CN})$ corresponde a frecuencias más altas con al menos 8cm^{-1} de diferencia en relación a la coordinación octaédrica, por lo que la frecuencia de esta vibración se puede emplear como sensor para identificar la coordinación del átomo de Zn.

En la *figura 3.1* se pueden observar los espectros de IR correspondientes a los hexacianoosmiatos de Zn. En estos espectros podemos observar una banda alrededor de los 1000 cm^{-1} la cual es atribuida a trazas de sulfatos presentes en la muestra.

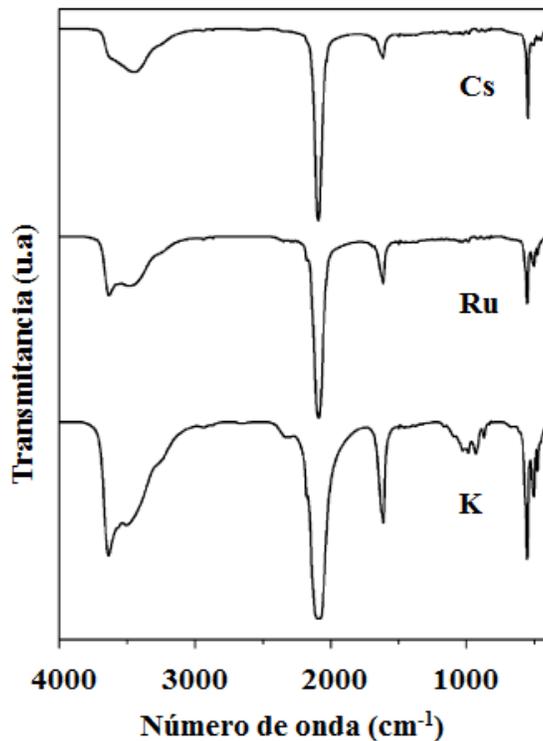


Figura 3.1. Espectros de IR correspondientes a la serie de hexacianoosmiatos de zinc.

Tabla 3.1. Vibraciones obtenidas para la serie de haxacianometalatos de Zn.

Vibración (cm ⁻¹) Compuesto	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{HOH})$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{M-C-N})$	$\nu(\text{M-C})$
ZnRuK	3637,3498	1614	2105	555	488
ZnRuRb	3636,3483	1614	2105	555	483
ZnRuCs	3558,3440	1617	2103	549	475
ZnRuK	3637,3498	1611	2090	552	504
ZnRuRb	3634, 3448	1611	2093	552	504
ZnRuCs	3627,3450	1615	2093	546	507

3.1.2 Difracción de Rayos X.

De acuerdo a los patrones de difracción obtenidos estos compuestos presentan una estructura romboédrica. Podemos observar que la coordinación del metal que pertenece al bloque molecular presenta una coordinación octaédrica mientras que el Zn forma una coordinación tetraédrica dentro del enrejado poroso (*Figura 3.2*)

26

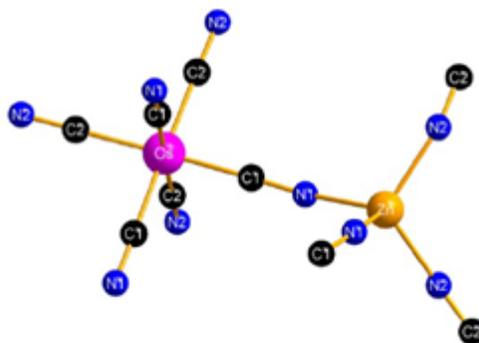


Figura 3.2. Coordinación octaédrica del metal del bloque molecular y coordinación tetraédrica del Zn.

En relación a la coordinación tetraédrica del átomo de Zn podemos decir que esto genera un enrejado poroso en donde se forman cavidades elipsoidales alrededor de 12.5 x 9 x 8 Å, las cuales están conectadas con ventanas elípticas alrededor de 5Å.

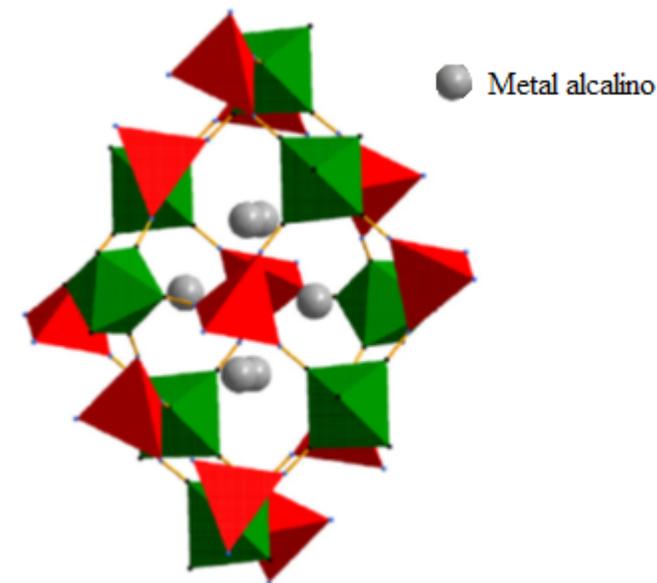


Figura 3.3. Cavidad elipsoidal conectada con ventanas elípticas.

3.1.3 Termogravimetría.

En los termogramas de estos compuestos se puede observar la pérdida de agua que acompaña a los metales alcalinos en las cavidades de estos materiales. Estos materiales anhidros alcanzan una estabilidad térmica alrededor de los 300°C (*Figura 3.4*).

27

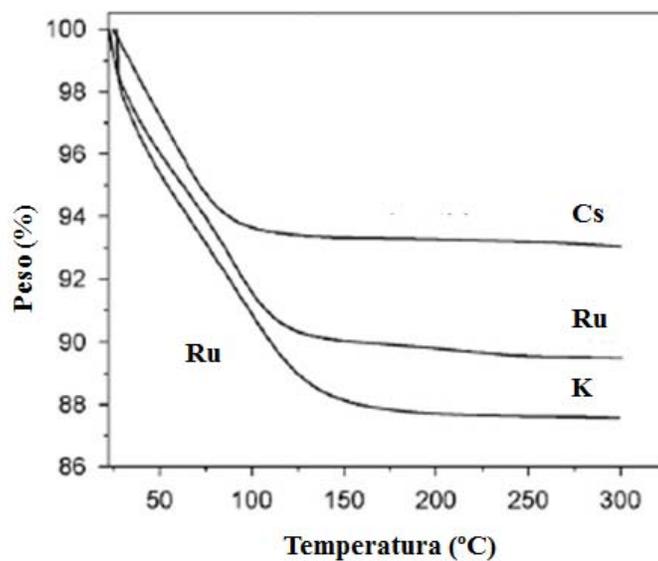


Figura 3.4. Curvas de TG de la serie de hexacianorutenatos de Zn con diferentes metales alcalinos.

3.2 Haxacianometalatos de Ti^{3+} .

El interés de sintetizar haxacianometalatos de Ti^{3+} con Ru^{II} y Os^{II} como metales internos es la posibilidad de obtener solido porosos tipo Azul de Prusia, $Ti_4[M(CN_6)]_3$, con el Ti^{3+} en las superficies de las cavidades con sitios de coordinación disponibles.

El método de síntesis empleado para este tipo de compuestos fue por el método de precipitación en condiciones inertes, sin embargo para obtener cristales con mejor cristalinidad se recrystalizaron mediante el siguiente procedimiento.

1.- El material obtenido por el método de precipitación fue disuelto en HCl concentrado.

2.- Se añade gota a gota una solución de NaOH 0.1M hasta neutralizar la solución observándose la formación de pequeños cristales.

3.- La muestra se deja envejecer durante 3 días.

4.- Finalmente es lavada y secada a temperatura ambiente.

28

3.2.1 Espectroscopia infrarroja.

En la tabla 3.2 se muestran las vibraciones presentes en esta familia de compuestos en donde podemos observar que realmente estamos obteniendo los materiales deseados ya que tenemos la banda de absorción típica de los hexacianometalatos $\nu(CN)$ alrededor de los 2080 cm^{-1} . En los espectros de IR también se muestran bandas de moléculas de agua $\nu(OH)$ coordinadas y de tipo zeolíticas, tales vibraciones son características de los análogos del azul de Prusia porosos en donde una fracción de las moléculas de agua de cristal se encuentra coordinado con el metal exterior en este caso Ti^{3+} y las aguas restantes se estabilizan dentro de la cavidad a través de interacciones de puentes de hidrógeno con las aguas coordinadas (*Figura 3.4*).

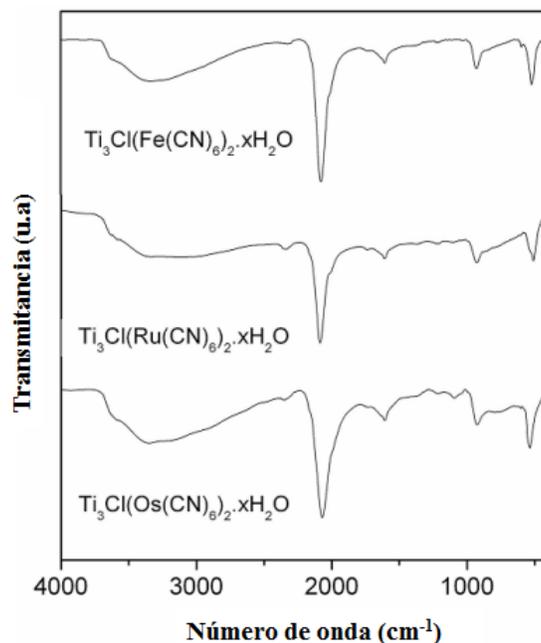


Figura 3.4. Espectros de IR correspondientes a la serie de hexacianometalatos de Titanio.

29

Tabla 3.2. Vibraciones obtenidas para la serie de hexacianometalatos de Ti^{3+} .

Compuesto	Vibración (cm^{-1})				
	$\nu(OH)$	$\delta(HOH)$	$\nu(CN)$	$\delta(M-C-N)$	$\nu(M-C)$
$Ti_3Cl[Fe(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$	3340	1609	2080	528	932
$Ti_3Cl[Ru(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$	3340	1610	2086	510	928
$Ti_3Cl[Os(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$	3354	1608	2069	536	924

3.2.2 Difracción de Rayos X.

Esta familia de materiales cristaliza en el sistema cúbico, característico de los análogos del azul de Prusia en donde tanto el metal interno ($M=Fe, Ru, Os$) como el externo (Ti^{3+}) presentan una coordinación octaédrica en donde se encontró un anión de Cl^- coordinado a átomos de Titanio con una distribución estadística ya que por cada átomo de Cl^- se tienen tres átomos de Titanio lo cual pudimos corroborar mediante EDS en donde nos establece una relación $Ti:M:Cl$ de 3:2:1 (Figura 3.5).

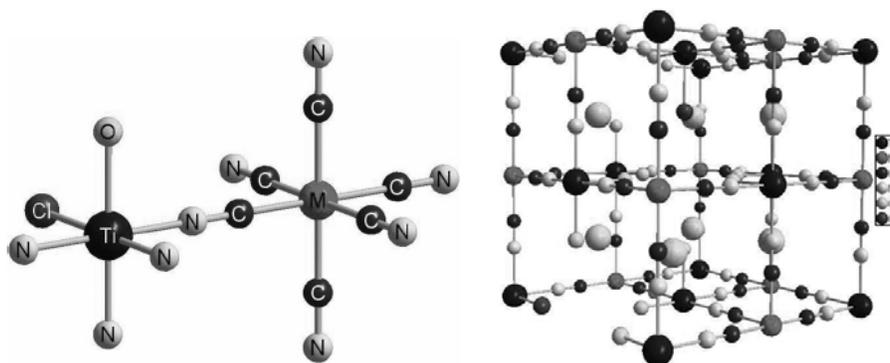


Figura 3.5. Entornos de coordinación para los metales en $Ti_3Cl[M(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ ($M=Fe, Ru, Os$) y arreglo atómico indicando vacancias.

3.2.3 Termogravimetría.

Las curvas de TG sugieren la formación de una estructura porosa ya que se observa una pérdida de peso prolongada que termina alrededor de los $150^\circ C$, esto debido a que como se mencionó anteriormente se cuentan en la estructura con aguas unidas por puentes de hidrogeno que se encuentran en las cavidades y aguas coordinadas con el Titanio las cuales se pueden observar a esos rangos de temperatura. Por encima de los $200^\circ C$ se observa la descomposición de los materiales.

30

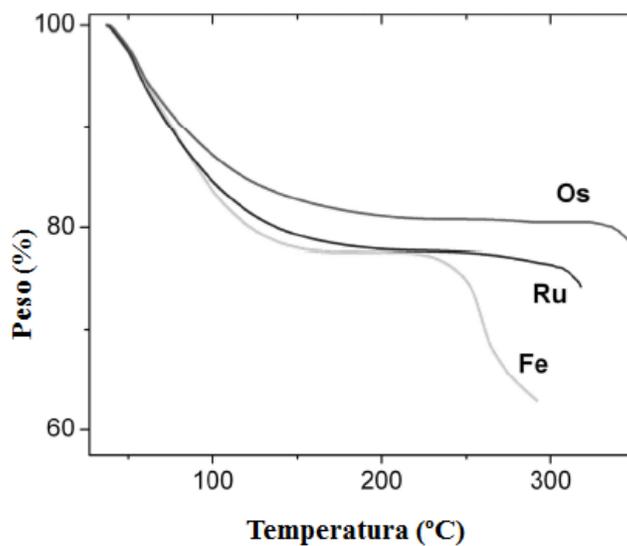


Figura 3.6. Curvas de TG obtenidas de los hexacianometalatos de Titanio.

CAPITULO 4. TETRACIANONIQUELATOS.

En la síntesis de esta serie de materiales se encontró que los sitios de coordinación disponibles al centro metálico (T) están ocupados por moléculas de agua que sirven para estabilizar moléculas de agua adicionales entre capas mediante puentes de hidrogeno, encontrándose tres modificaciones estructurales diferentes que a continuación se describen.

4.1 Modificaciones estructurales en la serie de solidos laminares $T(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ con T=Mn, Co, Ni.

Los sólidos laminares se obtienen por el ensamblaje del bloque anionico $[Ni(CN)_4]^{2-}$ a través de un ion de metal de transición (T^{2+}), que une los bloques vecinos en los extremos del N.

En los sólidos laminares los sitios de coordinación disponibles en los centros metálicos (T^{2+}) se encuentran en el plano de la capa y están ocupados por moléculas de agua que sirven para estabilizar la estructura, la distancia entre capa y capa y la estructura cristalina del material dependen de la cantidad de moléculas de agua que se encuentran en esta región y de las interacciones que existan entre ellas. En la síntesis de estos materiales se encontraron tres diferentes fases denominadas L_0 , L_1 y K.

4.1.1 Estrategias de síntesis para fase L_0 , L_1 y K.

Síntesis fase L_0 .

1. Se mezclan la solución de tetracianoniquelato 0.38M y la solución de MSO_4 (M=Mn, Co, Ni) 0.38M mediante goteo de la solución de tetracianoniquelato sobre la solución de MSO_4 la cual se encuentra en agitación observándose inmediatamente la formación del precipitado.
2. Al terminar el goteo se deja en agitación por 3 horas.
3. Se retira de la agitación y se deja envejecer en la solución madre por un día.
4. Se realizan lavados con agua destilada mediante centrifugación.
5. Se secan a temperatura ambiente (*Figura 4.1*).

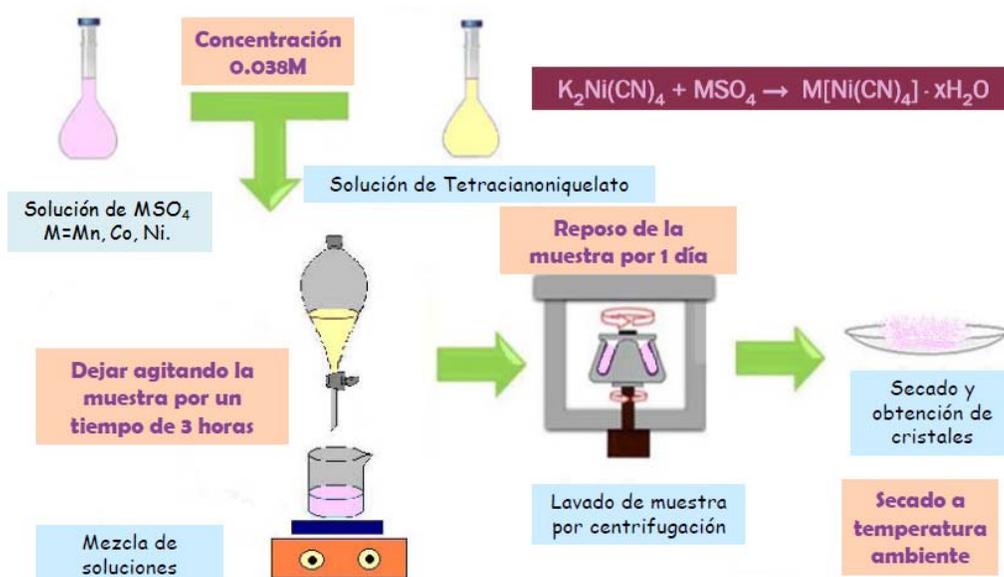


Figura 4.1. Procedimiento experimental para la obtención de la fase L_1 .

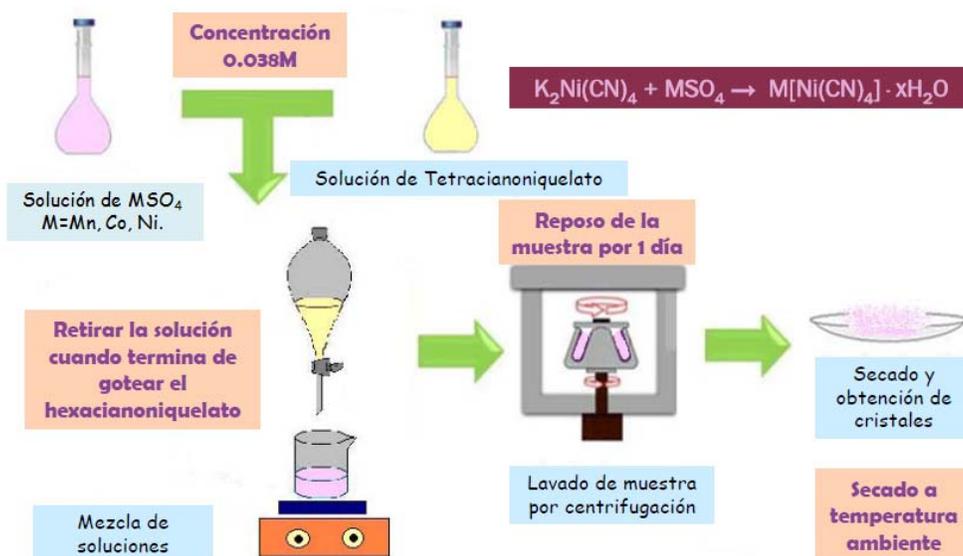


Figura 4.2. Procedimiento experimental para la obtención de la fase L_0 .

Síntesis fase L₁.

1. Se mezclan la solución de tetracianoniquelato 0.38M y la solución de MSO₄ (M=Mn, Co, Ni) 0.38M mediante goteo de la solución de tetracianoniquelato sobre la solución de MSO₄ la cual se encuentra en agitación observándose inmediatamente la formación del precipitado.
2. Al terminar el goteo se retira de la agitación.
3. Se deja envejecer en la solución madre por un día.
4. Se realizan lavados con agua destilada mediante centrifugación.
5. Se secan a temperatura ambiente (*Figura 4.2*).

Síntesis fase K.

1. Se mezclan la solución de tetracianoniquelato 0.38M y la solución de MSO₄ (M=Mn, Co, Ni) 0.38M mediante goteo de la solución de tetracianoniquelato sobre la solución de MSO₄ la cual se encuentra en agitación observándose inmediatamente la formación del precipitado.
2. Al terminar el goteo se retira de la agitación.
3. Colocar en un tubo de ensayo perfectamente sellado.
4. Introducir a una mufla a 100°C durante 7 días.
5. Dejar envejecer en la solución madre por un día.
6. Se realizan lavados con agua destilada mediante centrifugación.
7. Se secan a temperatura ambiente (*Figura 4.3*).

33

4.1.2 Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de IR de los tetracianoniquelatos se componen de tres vibraciones particulares $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{Ni-C-N})$ y $\nu(\text{Ni-C})$. Las moléculas de agua presentes en estos compuestos pueden ser coordinadas o zeolíticas y son detectadas en los espectros de IR como dos tipos de bandas en la región de 3600-3300 cm^{-1} , la banda observada por encima de 3500 cm^{-1} corresponde a las moléculas de aguas coordinadas observándose una banda muy estrecha mientras que las que se encuentran por debajo de este número de onda se atribuyen a las moléculas de agua zeolíticas que son las unidas por puentes de hidrogeno.

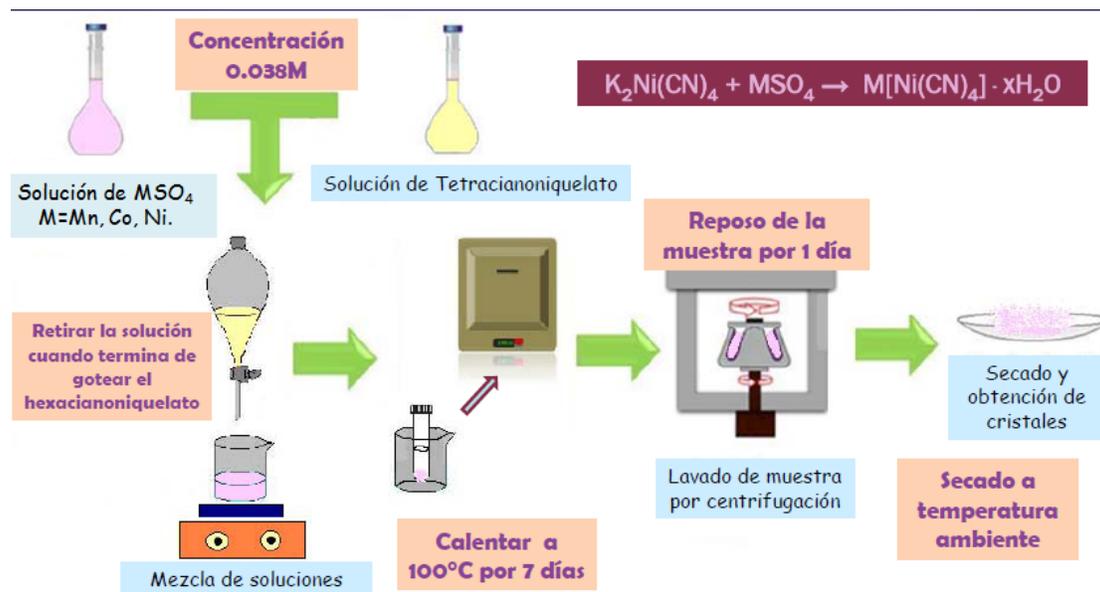


Figura 4.3. Procedimiento experimental para la obtención de la fase K.

La frecuencia de las vibraciones $\nu(CN)$ es un sensor indirecto para identificar las interacciones del metal con sus moléculas de agua coordinadas y también para la formación de puente de hidrogeno entre estas. La unión del metal T al ligando CN se lleva a cabo a través del orbital 5σ que tiene cierto carácter antienlazante. A partir de este hecho, un aumento de poder polarizante para el metal T conduce a un aumento de frecuencia $\nu(CN)$. Cuando el metal sustrae carga de un ligando como la molécula de agua, se observa una disminución de la frecuencia $\nu(CN)$. Tal mecanismo explica la diferencia de frecuencia observado para la vibración $\nu(CN)$ en las tres diferentes fases.

Tabla 4.1. Vibraciones obtenidas para la serie de Tetracianiquelatos de Ni en sus tres diferentes fases.

Compuesto	Vibración (cm^{-1})				
	$\nu(OH)$	$\delta(HOH)$	$\nu(CN)$	$\delta(Ni-C-N)$	$\nu(Ni-C)$
$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O L_0$	3612	1622	2168	555	445
$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O L_1$	3600	1618	2172	555	449
$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O K$	3636	1608	2172	549	449

4.1.3 Termogravimetría.

La cantidad de moléculas de agua dentro de las capas vecinas fue determinada a partir de las curvas de TG (*Figura 4.4*).

En estas curvas de TG se puede observar que las muestras con la fase L0 y L1 muestran un comportamiento análogo al ser calentadas ya que las moléculas de agua no coordinadas salen de la estructura a una temperatura aproximada de 60°C mientras que las aguas coordinadas son liberadas de la estructura a una temperatura de 100°C, observándose un sólido estable alrededor de los 300°C.

El comportamiento de calentamiento de la fase K es diferente ya que se observa que ambas moléculas de agua tanto las coordinadas como las no coordinadas son liberadas en un solo paso, al parecer la eliminación de los puentes de hidrogeno en las aguas no coordinadas desestabiliza el arreglo estructural provocando la liberación de las aguas coordinadas alrededor de los 95°C. A esa temperatura prácticamente toda el agua del cristal ha abandonado el sólido, sin embargo se observa una pequeña pérdida alrededor de los 150°C atribuida a las moléculas de agua que quedaron atrapadas después del colapso de las capas.

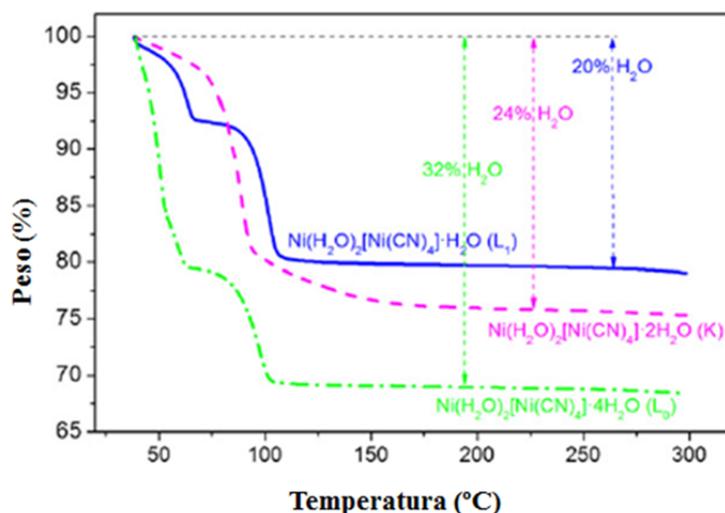


Figura 4.4. Curvas de TG para Ni(H₂O)₂[Ni(CN)₄]·H₂O para las fases K, L₀ y L₁.

4.1.4 Difracción de Rayos X.

Los patrones de difracción obtenidos de las muestras de tetracianoniquelatos nos evidencian la formación de dos fases ortorrómbicas (L_0 y L_1) y una fase tetragonal (K). A través de la resolución estructural de estos materiales podemos observar el acomodo de las aguas coordinadas y no coordinadas dentro de cada una de las estructuras.

En la fase K se observa que las moléculas de agua coordinadas de capas vecinas se vinculan entre ellas a través de puentes de hidrogeno. En la fase L_0 se observa que las capas vecinas y las que pertenecen a una misma capa se vinculan entre ellas a través de puentes de hidrogeno y finalmente en la fase L_1 las aguas coordinadas de diferentes capas se vinculan entre ellas mediante puentes de hidrogeno (*Figura 4.5*).

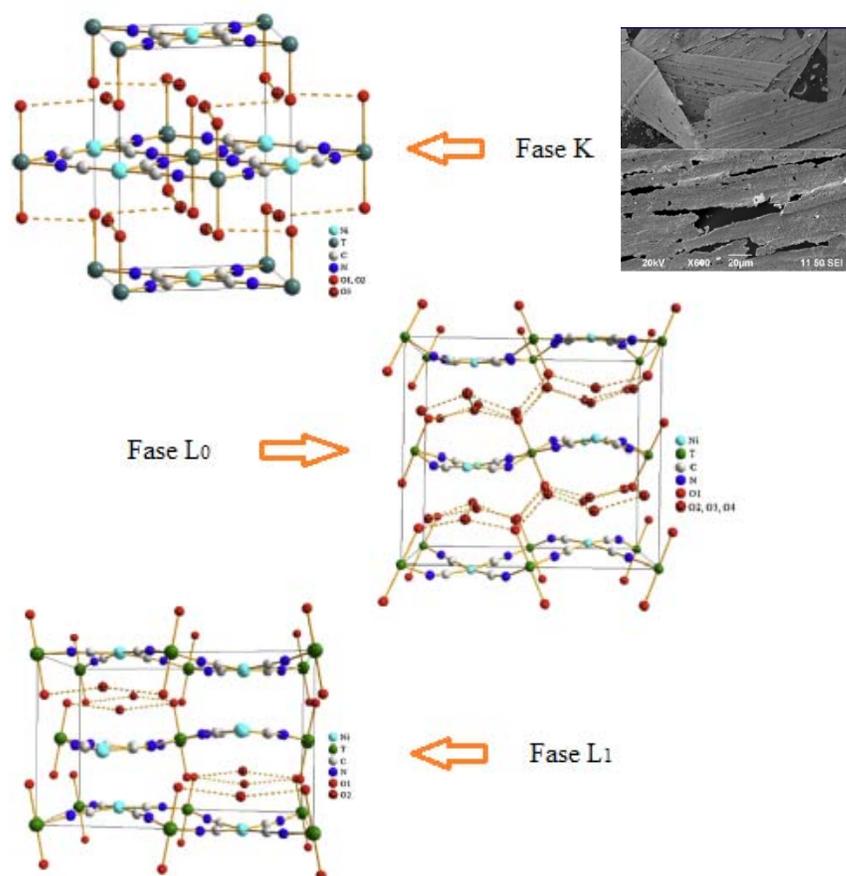


Figura 4.5. Estructura cristalina para las fases K, L_0 y L_1 .

CAPITULO 5. IMIDAZOLATOS.

Los imidazolatos porosos son polímeros de coordinación basados en iones metálicos enlazados el uno con el otro por medio del ligando Imidazolato, son llamados ZIFs por sus siglas en inglés “Zeolitic Imidazolate Frameworks” y son una nueva clase de compuestos nanoporosos parecidos a las zeolitas que consisten en grupos tetraédricos de MN_4 ($M=Co, Zn, etc.$), donde los metales de transición forman una coordinación tetraédrica con el ligando imidazolato [16,17]. La estructura de estos compuestos ha sido formulada como $M(Im)_2$ ($Im =$ Imidazolato y sus derivados y $M =$ enlace tetraédrico del ion metálico). Los ZIFs son química y térmicamente estables y poseen la rica diversidad estructural de las zeolitas, por lo cual son compuestos muy prometedores para el almacenamiento de hidrógeno y como reservorios del dióxido de carbono presente en la atmosfera [20].

5.1 Método de síntesis de imidazolatos porosos.

La técnica empleada para la obtención de los imidazolatos porosos es la síntesis solvotermal la cual ha suscitado el interés de científicos y tecnólogos en los últimos años.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” deseada, generalmente son utilizadas como plantillas cationes orgánicos.

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante los siguientes pasos.

1. Desprotonación del imidazol. En este paso se disuelve el imidazol en un solvente básico (N,N , Dimetilformamida y N,N , Dimetilacetamida), para que pueda desprotonarse formando el anión imidazolato el cual presenta dos sitios activos para la incrustación del metal de transición.
2. Se mezcla el anión imidazolato con la solución que aporta el metal de transición generalmente utilizando como sales de partida nitratos.

- Se coloca la mezcla en un autoclave de teflón el cual es sellado herméticamente y colocado en una mufla a una temperatura entre 80-130°C por un tiempo de 24-72 horas dependiendo del bloque molecular y el solvente que estemos empleando.
- Finalmente los cristales obtenidos son lavados y secados a temperatura ambiente (Figura 5.1).



38

Figura 5.1. Desarrollo experimental para la obtención de imidazolatos y sus derivados por ruta solvotermal.

5.2 Imidazolatos y sus derivados empleando como solvente DMF y DMA.

Fueron sintetizados un total de 7 Imidazolatos y sus derivados empleando como solvente DMF de los cuales 3 son imidazolatos, 3 benzimidazolatos y 1 2-Etilimidazolato. Mientras que se obtuvieron 2 imidazolatos y 2 benzimidazolatos empleando como solvente DMA. En la siguiente tabla se especifican las condiciones de síntesis de cada uno de los materiales.

Tabla 5.1. Condiciones de síntesis para los Imidazolatos y sus derivados.

Compuesto	Temperatura	Tiempo de reacción	Solvente
ZnIm ₂	110°C	72h.	DMF
CoIm ₂	110°C	72h.	DMF
ZnBim ₂	120°C	72h.	DMF
CoBim ₂	120°C	72h.	DMF
ZnCoIm	120°C	72h.	DMF
ZnCoBim	120°C	72h.	DMF
ZnCoEtim	120°C	72h.	DMF
ZnIm ₂	120°C	72h.	DMA
CoIm ₂	120°C	72h.	DMA
ZnBim ₂	130°C	72h.	DMA
CoBim ₂	130°C	72h.	DMA

5.2.1 Espectroscopia Infrarroja.

El Imidazol presenta un espectro IR peculiar en el estado sólido. La vibración de valencia NH, en vez de ser un pico estrecho en la región de 3300 cm⁻¹, es una amplia absorción y muy intensa de 3000 a 2500cm⁻¹, debida a las vibraciones de los fuertes puentes de hidrogeno con el Nitrógeno pirrolico y piridinico [27].

Cuando los imidazoles reaccionan con los nitratos del metal de transición la amplia absorción de 3000 a 2500 cm⁻¹ desaparece y la banda de vibración C-H localizada aproximadamente a los 1055 cm⁻¹ se recorre a los 1085 cm⁻¹, esto debido a la transferencia del protón presente en la molécula del imidazol.

Las vibraciones características de los imidazolatos de metales de transición son las siguientes: C-H 1083 a 1087 cm⁻¹, C-H en la zona de la huella digital 952 cm⁻¹, anillo de torsión de 672 cm⁻¹, M-H (donde M = Metal de transición = Co, Zn) 300-400 cm⁻¹.

En la siguiente figura podemos observar un espectro característico de los imidazolatos y sus derivados de metales de transición indicando en círculos sus bandas de vibración características.

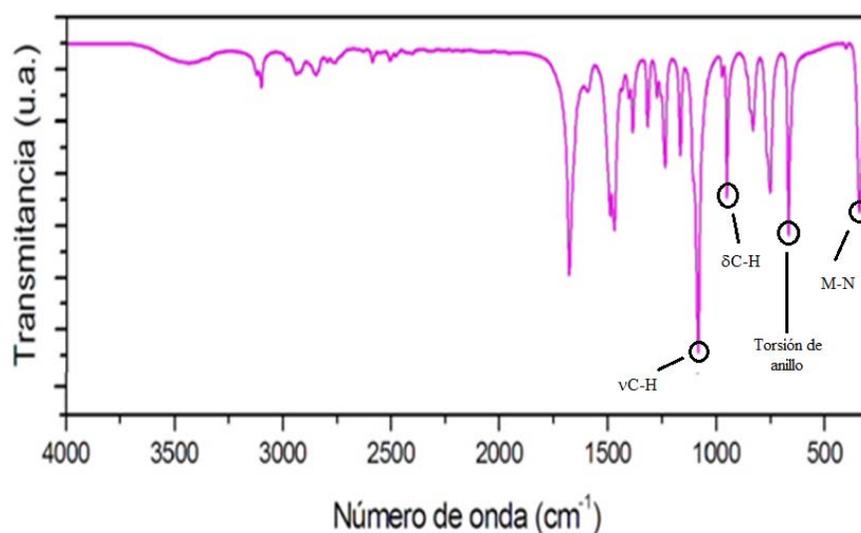


Figura 5.2. Espectro de IR de CoIm₂ indicando sus principales bandas de vibración.

5.2.2 Difracción de rayos X.

De las 11 muestras sintetizadas se lograron obtener 3 monocristales lo cual fue corroborado mediante Microscopia Electrónica de Barrido (**Figura 5.3**), para los cuales se pudo emplear el método de difracción de monocristal (**Figura 5.4**) para su resolución estructural obteniéndose dos estructuras ortorrómbicas y una monoclinica.

40

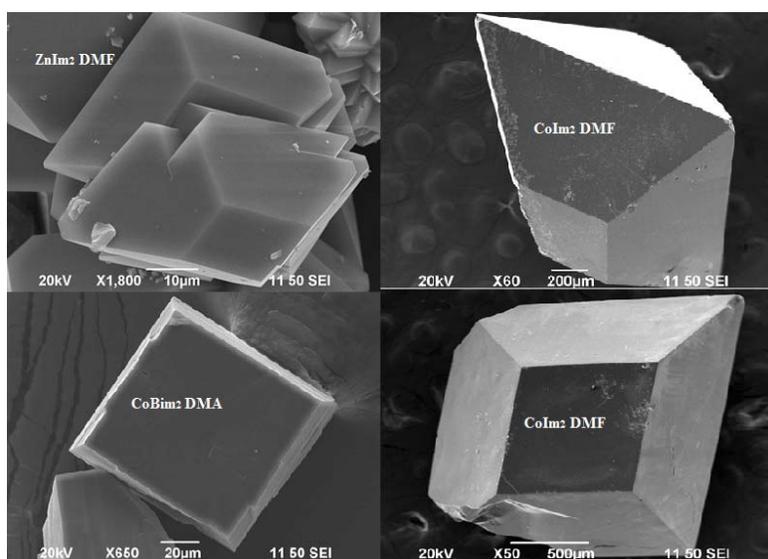


Figura 5.3. Micrografías de Imidazolatos y sus derivados.

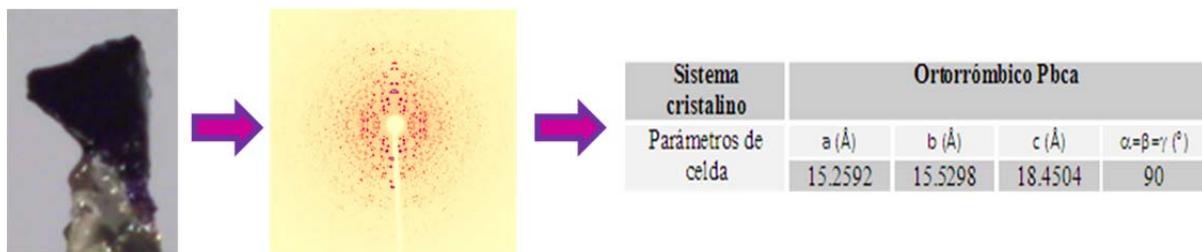


Figura 5.4. Patrón de difracción de puntos obtenido mediante Difracción de monocristal para CoIm_2 DMF.

De acuerdo con la siguiente tabla y los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X tanto de polvo como de monocristal podemos concluir que el solvente DMF favorece la formación de porosidad en la estructura que generalmente cuando se trabaja con el bloque imidazol se obtienen estructuras cristalinas ortorrómbicas mientras que para el bloque Benzimidazol se obtienen estructuras tetragonales.

Se puede observar que en los materiales sintetizados con solvente DMA se favorece la estructura cristalina tetragonal para el bloque Imidazol y la estructura monoclinica para el bloque molecular Benzimidazolato concluyendo que con el simple hecho de modificar el solvente se generan compuestos polimórficos.

Tabla 5.2. Sistemas cristalinos obtenidos mediante DRX para los Imidazolatos y sus derivados.

Compuesto	Sistema Cristalino	Poroso	Observaciones
ZnIm_2 DMF	Ortorrómico	Si	reportado
CoIm_2 DMF	Ortorrómico	Si	No reportado
ZnBim_2 DMF	Tetragonal	Si	reportado
CoBim_2 DMF	Tetragonal	Si	reportado
ZnCoIm DMF	Ortorrómico	Si	No reportado
ZnCoBim DMF	Tetragonal	No	No reportado
ZnCoEtim DMF	-	-	No reportado
ZnIm_2 DMA	Tetragonal	No	reportado
CoIm_2 DMA	Tetragonal	No	No reportado
ZnBim_2 DMA	Monoclínico	No.	reportado
CoBim_2 DMA	Monoclínico	No	No reportado

Mediante el estudio de difracción de rayos X se obtuvo que algunos de los materiales sintetizados presentan moléculas de solvente dentro de sus cavidades lo cual se comprueba con la curva de TG discutida en el siguiente apartado.

5.2.3 Termogravimetría.

Mediante el estudio de Termogravimetría se encontró que tres de los compuestos obtenidos (ZnIm_2 , CoIm_2 y ZnCoIm los tres con DMF), presentan una pérdida de peso alrededor de los 150°C lo cual se atribuye a presencia de solvente dentro de las cavidades de la estructura, esto fue corroborado con la técnica de DRX en donde se pueden observar moléculas de DMF dentro de las cavidades.

La curva de TG del CoIm_2 particularmente evidencia la presencia de DMF ya que se puede observar una pérdida de peso de 14.71% alrededor de 150°C , así mismo se puede observar que la estabilidad de la muestra es alrededor de los 375°C (**Figura 5.6**).

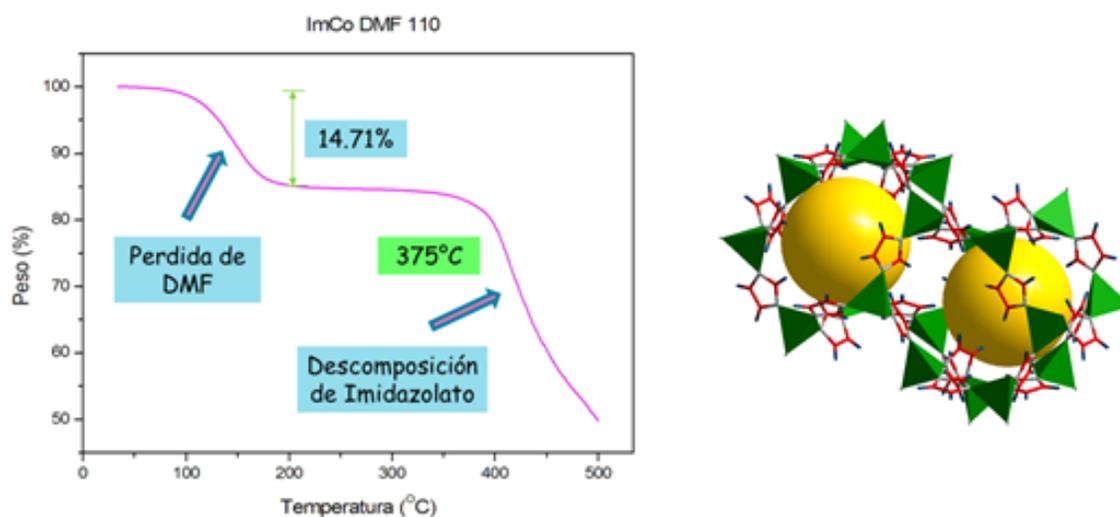


Figura 5.6. Curva de TG del CoIm_2 DMF y su estructura en donde se observan moléculas de DMF dentro de sus cavidades

5.3 2-Etilimidazolatos de Zn modificando sal de partida.

Se sintetizaron 2 2-Etilimidazolatos de Zn empleando como solvente DMF por medio de síntesis solvotermal a una temperatura de 120°C por un tiempo de 72h. La diferencia entre ellos fue que en uno se empleó como sal de partida acetato de zinc y en el segundo nitrato de zinc obteniéndose los siguientes resultados.

5.3.1 Espectroscopia Infrarroja.

Mediante la espectroscopia infrarroja se pueden observar las bandas características de los Imidazolatos y sus derivados sin embargo además de estas bandas se observan otras bandas características de los grupos carboxílicos en ambos espectros.

De acuerdo a la literatura, se plantea que cuando en los complejos actúa un acetato como puente enlazante, la diferencia que existe en los valores de la banda de vibración asimétrica y simétrica ($\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)$) son de alrededor de 100cm^{-1} , de acuerdo con los resultados obtenidos, el acetato en el compuesto 2-EtimZn acetato exhibe una vibración $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ a 1544 y 1457cm^{-1} respectivamente, siendo la diferencia de 97cm^{-1} , mientras que las señales vibracionales $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ para el acetato de Zn fueron localizadas a 1558 y 1448cm^{-1} , resultando una diferencia de 110cm^{-1} , lo cual nos conduce al hecho de la coordinación del acetato con el centro metálico lo cual es corroborado en la resolución estructural.

Por otro lado en el espectro de infrarrojo del 2-EtimZn nitrato de igual manera se presentan bandas características ajenas a los Imidazolatos y sus derivados en este caso se plantea que el solvente DMF reacciono con la sal de partida que en este caso fue nitrato de Zn produciendo carbonatos los cuales se coordinaron con el centro metálico de acuerdo a los resultados de resolución estructural que se discuten en el siguiente apartado, mostrándose en espectroscopia infrarroja dos bandas vibracionales $\nu(\text{CO})$ localizadas a 1560 y 1369cm^{-1} respectivamente lo cual es consistente con la presencia de carbonato formando parte de la estructura.

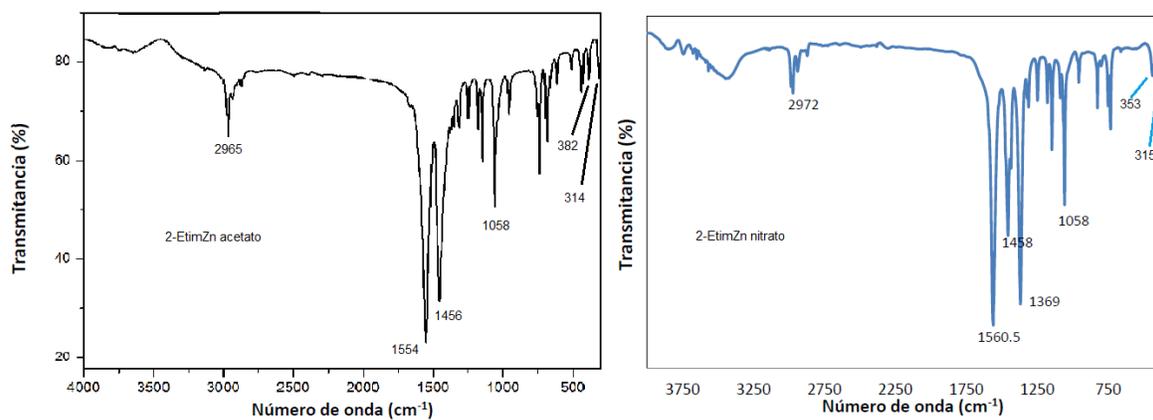


Figura 5.7. Espectros de Infrarrojo de 2-EtimZn acetato y 2-EtimZn nitrato.

CONCLUSIONES

- Se optimizó la síntesis de hexacianometalatos de Zn obteniendo una coordinación tetraédrica.
- Se empleó un método de recristalización en los hexacianometalatos de Titanio para obtener cristales de mayor calidad.
- Se desarrolló un método de síntesis para establecer tres diferentes fases en tetracianoniquelatos L₀, L₁ y K.
- Se desarrolló y optimizó el método de síntesis solvotermal para los imidazolatos y sus derivados de metales de transición

RECOMENDACIONES

- Realizar experimentaciones con otros metales de transición.
- Realizar experimentaciones incluyendo en la síntesis agentes de estructura.
- Emplear los materiales para aplicaciones específicas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Debus, H., Ann.107, 199 (1858).
- [2] Klaus Hofmann, "Imidazol and Its Derivatives Part1", Interscience Publishers LTD., London, 1953, pp 3
- [3] Fortún Abete, J. Antifúngicos: azoles, imidazoles, Medicine 1998; 7(91): pp 4231
- [4] Hückel, W., Datow, J., and Simmersbach, E., Z. phys. chem. 186A, 129 (1940)
- [5] G. M. Bandger, "Aromatic Character and Aromaticity", Cambridge University Press, London, 1967, pp 1-37
- [6] Richard J. Sundberg and R. Bruce Martin, Chemical Reviews, 1974, Vol. 74, No.4
- [7] Seyhan Ege "Química Orgánica Estructura química y Reactividad Tomo II" Reverté S.A. pp. 1064-1066
- [8] Steve Scheiner and Manyin Yi J. Phys. Chem. 1996, 100, 9235-9241
- [9] J.A. Joule and K. Mills, "Heterocyclic Chemistry", Blackwell Publishing, 399-412
- [10] José Fernández-Bertrán, Lila Castellanos-Serra, Yee-Madeira and Edilso Reguera, Journal of Solid State Chemistry 147, 561-564 (1999)
- [11] Yun-Qi Tian, Hai-Jun Xu, Lin-Hong Weng, Zhen-Xia Chen, Dong-Yuan Zhao and Xiao-Zeng You, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 1813_1816
- [12] María Teresa Olgún Gutiérrez "Zeolitas: Características y Propiedades" Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- [13] Alonso Zeledón, Revista Geológica de América Central, 2004, Costa Rica.
- [14] http://www.quiminet.com/ar7/ar_S%2522%25FD%2591%25B6%25B04j.htm.
- [15] Xiao-Chun Huang, Yan-Yong Lin, Jie-Peng Zhang, and Xiao-Ming Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1557 –1559
- [16] Hui Wu, Wei Zhou and Taner Yildirim, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5314-5315

-
-
- [17] Bo Wang, Adrien P. Côté, Hiroyasu Furukawa, Michael O’Keeffe & Omar M. Yaghi, *Nature*, Vol. 453, 8 May 2008
- [18] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Côté, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe and Omar M. Yaghi, Edited by Jack Halpern, University of Chicago, Chicago, IL, and approved May 22, 2006.
- [19] Park, K.S. “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolato frameworks”, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 103, 10186-10191, 2006
- [20] Rahul Banerjee, Anh Phan, Bo Wang, *Sciencemag*, Vol. 319, 939-943
- [21] Yun-Qi Tian, Zhen-Xia Chen, Li-Hong Weng, Hui-Bin Guo, Song Gao and Dong Yuan Zhao, *Inorganic Chemistry*, Vol. 43, No. 15, 2004
- [22] E.J.P. Feijen, B. Matthijs, P.J. Grobet, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 165; M.W. Anderson, N. Hanif, J.R. Agger, C.Y. Chen, S.I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 167.
- [23] J.G. De Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093; C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, K. Truysens, F. Verspeurt, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129 (2000) 139.
- [24] E.N. Coker, J.C. Jansen, F. DiRenzo, F. Fajula, J.A. Martens, P.A. Jacobs Jr., A. Sacco, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 223.
- [25] K.R. Franklin, B.M. Lowe, *Zeolites* 8 (1988) 495.