



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS HIDROTHERMAL A PRESIÓN AUTOGENERADA
DE SUCCINATOS DE NÍQUEL”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL DE GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. OLIVIA MONROY ORTEGA

TUTOR: DR. JORGE BALMASEDA ERA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO D.F., MARZO 2013

Resumen

En este trabajo se pretende determinar el papel de las condiciones de reacción en la formación de succinatos de níquel, los cuales se forman a partir de la reacción del ácido succínico con hidróxido de sodio y sulfato de níquel. Se emplearon métodos de síntesis hidrotermales, utilizando agua como disolvente.

Se determinaron dos fases puras: una reportada con fórmula molecular $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y grupo espacial $P2_1/c$, y una nueva con fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ y grupo espacial $P-1$. La caracterización se llevo a cabo mediante diversas técnicas de caracterización como: la espectroscopia en el infrarrojo, la difracción de rayos X, el análisis térmico y la picnometría líquida.

La variable temperatura, destacó como la más importante en esta tesis ya que en general a 100°C se obtiene la fase del succinato de níquel con fórmula: $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y la fase con fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ se obtuvo exclusivamente a 180°C .

*Dedicada a mis padres: **Verónica y Andrés**, a mis hermanos: **Vero, Juan y Andrés**, a mis sobrinos: **Andrea, Diego y Salvador** y a mi abuela **María Inés** por todo su apoyo incondicional para que pudiera culminar este trabajo.*

*Dedicada a **Héctor**, por su amor, confianza, apoyo incondicional y por ser parte de este gran logro. Recuerda, lo que piensas es en lo que te conviertes la mente lo es todo, Buda.*

Agradecimientos

A la Dra. **Tatiana Evgueniévna Klimova Berestneva** por su apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. **Luis Felipe del Castillo Dávila** por su incondicional apoyo en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. **José Gonzalo González Reyes** por sus consejos, tiempo, disposición y por apoyarme en la realización de esta tesis.

A la Dra. **Ana Adela Lemus Santana** por su amistad y por apoyarme en todo momento desde que se enteró que sería parte de este trabajo.

Al Dr. **Noé Zúñiga Villarreal** por sus consejos, tiempo, disposición y por el aprendizaje logrado gracias a su acertada intervención en esta tesis.

Al Dr. **Jesús Ángel Arenas Alatorre** por su amistad, apoyo incondicional y por sus importantes recomendaciones para lograr la culminación de este trabajo.

Al Dr. **Jorge Balmaseda Era** por su amistad, confianza y apoyo durante la realización de este trabajo.

A la M. en C. **Paula Vera-Cruz Dutrenit** por su amistad, ayuda y consejos durante la realización de esta tesis.

Al Q. **Miguel Ángel Canseco Martínez** por su apoyo en la obtención de los espectros de infrarrojo.

Al I. Q. **Esteban Frago Israel** por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos.

Al Dr. **José Guadalupe Pérez Ramírez** y al M. en C. **Manuel Aguilar Franco** por su apoyo en la obtención de patrones de rayos X de polvos.

Al I. Q. **Mario Monroy Escamilla** por su ayuda en la obtención de imágenes de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

A **CONACYT** por el apoyo financiero otorgado durante mis estudios de maestría.

Al **Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales** por el apoyo brindado durante la elaboración de este trabajo de tesis.

A los **proyectos: CONACyT CB2007 82964, DGAPA-PAPIIT IN-102512, SEP-CONACYT proyecto 154626 y Desarrollo de Materiales para Tecnologías de Energías Renovables CONVOCATORIA CONJUNTA CONACYT-CNPq MÉXICO-BRASIL en Nanotecnologías 2011**, por el apoyo para la realización de ésta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
Introducción	9
Capítulo 1. Estado del arte.....	12
1.1 Química del Níquel.....	12
1.2 Enrejados metal orgánicos de dicarboxilatos lineales metálicos.....	13
1.3 Succinatos de níquel y la importancia del ligante succinato	16
1.4 Modos de coordinación del anión succinato en los succinatos metálicos	22
1.5 Importancia de los diagramas de cristalización en la relación de las condiciones de síntesis con los productos	24
1.6 La difracción de rayos X de polvos en el estudio de enrejados metal-orgánicos.....	26
Capítulo 2. Materiales y Métodos	30
2.1 Reactivos empleados	30
2.2 Preparación de los succinatos de níquel	31
2.3 Caracterización de los succinatos de níquel	32
2.3.1 Espectroscopia en el infrarrojo	32
2.3.2 Difracción de Rayos X	32
2.3.3 Análisis Termogravimétrico	33
2.3.4 Picnometría.....	33
Capítulo 3. Síntesis y caracterización de los succinatos de níquel.....	34
3.1 Síntesis de los succinatos de níquel.....	34
3.2 Caracterización de la fase 3 del succinato de níquel	37
3.3 Caracterización de la fase 4 del succinato de níquel	43
3.4 Aspectos de las muestras que presenta una mezcla de la fase 3 y fase 4.	52
Capítulo 4. Diagramas de cristalización y relación de las variables con la formación de las fases	57

Conclusiones	65
Recomendaciones para trabajos futuros	66
Bibliografía	67
APÉNDICES	71
I. Difracción de rayos X.....	71
II. Determinación del modelo estructural inicial.....	73
III. Refinamiento por el método de Rietveld.....	78
IV. Picnometría.....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Coordinación octaédrica del níquel en succinatos de níquel.	13
Figura 2. Representación esquemática de la formación de un MOF.....	14
Figura 3. Arreglo estructural de la Fase 1, a) molécula, b) cadenas unidimensionales vistas desde el eje cristalográfico c y c) plano (101).	19
Figura 4. Arreglo estructural de la Fase 2, a) plano (100), b) molécula y c) vista desde el eje cristalográfico a.....	20
Figura 5. Arreglo estructural de la Fase 3, a) molécula, b) vista desde el eje cristalográfico c y c) vista desde el eje cristalográfico b.	21
Figura 6. Modos de coordinación del ligante en los succinatos de níquel y cobalto.	23
Figura 7. Representación de la resonancia del grupo carboxilato.....	35
Figura 8. Representación del mecanismo de desprotonación.....	35
Figura 9. Producto obtenido con el uso del autoclave visto al microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido	37
Figura 10. Espectros de infrarrojo del ácido succínico y succinatos de níquel fase 3 y 4. .	38
Figura 11. Refinamiento por Le Bail de la fase 3 del succinato de níquel. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores y las líneas verdes indican las posiciones de los máximos de difracción.	41
Figura 12. Termograma de la fase 3 del succinato de níquel	42
Figura 13. Refinamiento por Le Bail de la fase 4 del succinato de níquel. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores y las líneas verdes indican las posiciones de los máximos de difracción.	44
Figura 14. Termograma de la fase 4 del succinato de níquel	46
Figura 15. Superposición de los espectros de infrarrojo de los succinatos de níquel: fase 3 y fase 4.....	48
Figura 16. Termograma de la deshidratación de la fase 4.....	49
Figura 17. Espectros de infrarrojo de la fase 4 hidratada y deshidratada.....	50
Figura 18. Espectros de infrarrojo de la fase 3, fase 4 y mezcla de éstas.....	53

Figura 19. Refinamiento por Le Bail de la muestra que presenta mezcla de la fase 3 y fase 4. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores, las líneas verdes superiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la fase 3 y las líneas verdes inferiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la fase 4..... 54

Figura 20. Termograma de la mezcla: fase 3 y fase 4 (50% en peso de cada fase) 56

Figura 21. Refinamiento por Le Bail de la mezcla: fase 4 y Paraotwayita. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores, las líneas verdes superiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la fase 4 y las líneas verdes inferiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la paraotwayita..... 58







Figura 22. Diagramas de cristalización del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ en función de la relación ligante:metal y la temperatura, permaneciendo constante el tiempo de reacción. Fase 3 pura del succinato de níquel, ; fase 4 pura del succinato de níquel, ; paraotwayita, ; mezcla de las fases 3 y 4 del succinato de níquel ; mezcla de la fase 3 y la paraotwayita  y mezcla de la fase 4 y la paraotwayita, . 60













Figura 23. Diagramas de cristalización del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$, en función del tiempo y temperatura de reacción, permaneciendo constante la relación ligante:metal. Fase 3 pura del succinato de níquel, ; fase 4 pura del succinato de níquel, ; paraotwayita, ; mezcla de las fases 3 y 4 del succinato de níquel ; mezcla de la fase 3 y la paraotwayita  y mezcla de la fase 4 y la paraotwayita, . 62

Figura 24. Diagramas de cristalización del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$, en función del tiempo de reacción y la relación ligante:metal, permaneciendo constante la temperatura de reacción. Fase 3 pura del succinato de níquel, ; fase 4 pura del succinato de níquel, ; paraotwayita, ; mezcla de las fases 3 y 4 del succinato de níquel ; mezcla de la fase 3 y la paraotwayita  y mezcla de la fase 4 y la paraotwayita, . 64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estructuras reportadas de succinatos de metales de transición y sus modos de coordinación.	15
Tabla 2. Síntesis de los succinatos de níquel.....	18
Tabla 3. Características de los reactivos empleados.....	30
Tabla 4. Diseño experimental de los succinatos de níquel	31
Tabla 5. Bandas características del ácido succínico	39
Tabla 6. Bandas características de las fases 3 y 4 del succinato de níquel.....	39
Tabla 7. Datos cristalográficos de la fase 3 del succinato de níquel	40
Tabla 8. Pérdidas en peso de la fase 3 del succinato de níquel: teóricas, reportadas y experimentales.....	43
Tabla 9. Datos cristalográficos de la fase 4 del succinato de níquel	45
Tabla 10. Balance de cargas de la fase 4	47
Tabla 11. Análisis de las pérdidas de peso en el termograma	47
Tabla 12. Bandas de los carboxilatos correspondientes a los succinatos de níquel	49
Tabla 13. Cálculo de los $\Delta\nu$ y asignación de los modos de coordinación de la fase 4.....	51
Tabla 14. Bandas características de la mezcla: fase 3 y fase 4.....	53
Tabla 15. Datos cristalográficos de las fases 3 y 4 obtenidos del refinamiento por el método de Le-Bail de la mezcla que contiene ambas fases.....	55
Tabla 16. Pérdidas en peso de la mezcla: fase 3 y fase 4 del succinato de níquel: teóricas y experimentales.....	56

Introducción

Desde hace años han tenido un gran auge los materiales porosos con potenciales aplicaciones como son la separación de mezclas gaseosas y la adsorción física de gases, por un lado debido a la contaminación generada por una gran cantidad de gases que son desechados día a día y, por otro lado, con el fin de encontrar un medio seguro de almacenamiento de gases combustibles como el hidrógeno. Entre estos materiales porosos, en los últimos años ha destacado el estudio de los MOFs¹, que están constituidos por ligantes orgánicos unidos a metales, que pueden formar compuestos híbridos tridimensionales, esto es, una parte orgánica más una parte inorgánica, con diversas aplicaciones entre las que destaca la adsorción física de gases¹⁻¹¹. La amplia funcionalidad de estos materiales radica en los ligantes, que pueden hacerse reaccionar con diferentes metales para obtener las propiedades deseadas en el producto. Los dicarboxilatos lineales, están actualmente siendo muy estudiados, ya que su síntesis implica procesos hidrotermales que emplean como único disolvente agua y condiciones de reacción moderadas. Dentro de estos materiales existen los succinatos metálicos, formados por reacción del anión succinato con cationes metálicos de cobre, zinc, cadmio, níquel, cobalto; los cuales, de acuerdo a las condiciones de síntesis empleadas, dan como resultado la formación de diversas fases como es el caso del estudio realizado al succinato de cobalto¹², en el cual destaca la temperatura como la variable más importante, ya que está estrechamente relacionada con la dimensionalidad, la incorporación de grupos hidroxilo a la estructura y el grado de hidratación. Las técnicas de caracterización tienen un rol muy importante, en la realización este tipo de investigaciones, ya que todas las técnicas se complementan entre sí, para determinar la estructura cristalina de los productos. Como es el caso de la espectroscopia en el infrarrojo que indica si la coordinación entre el ligante y el metal se ha llevado a cabo, si en el compuesto existen moléculas de agua ya sea hidratación o coordinadas y si el compuesto presenta grupos hidroxilo^{13, 14}, además de proporcionar una valiosa ayuda en la determinación de los modos de coordinación del ligante¹⁵. Con el análisis

¹ Del inglés *Metal-Organic Frameworks*, Enrejados Metal Orgánicos

termogravimétrico se determina la estabilidad del compuesto, es decir; las temperaturas de deshidratación y descomposición; además, éste análisis es de gran apoyo en la corroboración de fórmulas moleculares empíricas. Finalmente, la difracción de rayos X provee información de la celda unitaria como parámetros de celda hasta posiciones atómicas¹⁶⁻¹⁸. Sin embargo, a pesar de las excepcionales propiedades de estos materiales, hasta la fecha sólo se ha publicado un número muy limitado de trabajos sobre la influencia de las condiciones de síntesis en la formación de productos, como es el caso del succinato de cobalto. Lo cual pone en evidencia la necesidad de realizar este tipo de investigaciones para profundizar en el estudio del efecto de la relación ligante:metal, tiempo y temperatura de reacción en los enrejados metal-orgánicos. En este sentido se planteó éste trabajo de tesis, el cual propone preparar MOFs, mediante un diseño de experimento, basados en la unión del anión succinato con el metal níquel, con el propósito de determinar la relación de las condiciones de síntesis con la composición de fase de los productos, para lo cual se propone el objetivo general siguiente:

Determinar el efecto de la relación ligante:metal, el tiempo y la temperatura de reacción en la composición de equilibrio del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$.

Para alcanzarlo se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Identificar, mediante espectroscopia en el infrarrojo, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X, las fases de los precipitados presentes en la composición de equilibrio del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$.
- Realizar diagramas de composición en el equilibrio en función de la relación ligante:metal, el tiempo y la temperatura de reacción.

Estos objetivos parten de la hipótesis de que utilizando el diseño experimental adecuado y las técnicas de caracterización apropiadas, es posible obtener información acerca de una relación entre las variables involucrados en la síntesis y la obtención de las diferentes fases de los enrejados metal-orgánicos, utilizando como ligante el anión succinato y como nodo

el metal níquel; como se ha realizado anteriormente en investigaciones en los succinatos de cobalto.

La estructura de este trabajo de tesis se presenta en la siguiente manera. En el capítulo 1 se describen los materiales porosos, particularmente los succinatos de níquel y la importancia de los diagramas de cristalización. En el capítulo 2 se exponen los métodos experimentales utilizados para la preparación de los materiales, se describen las técnicas de caracterización y se presentan las herramientas computacionales empleadas en el procesamiento de datos experimentales. En el capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos correspondientes a la caracterización de las fases obtenidas. Finalmente en el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos concernientes a los diagramas de cristalización y la relación de las variables involucrados en la síntesis con los materiales obtenidos.

Capítulo 1

Estado del arte

1.1 Química del Níquel

El níquel es un elemento químico que se encuentra en la naturaleza, generalmente, en combinación con arsénico, antimonio y azufre y pertenece al grupo 10 de los metales de transición. Junto con el cobalto y el hierro forman parte de la triada del hierro que es conocida por poseer elementos ferromagnéticos similares al gadolinio (Gd) y neodimio (Nd). Además, los elementos de esta triada del hierro se combinan comúnmente con carbono y entre sí para crear distintos tipos de aleaciones. Debido a que el níquel es bastante resistente al ataque del oxígeno del aire y del agua su principal aplicación radica en la fabricación de acero inoxidable austenítico; en segundo lugar se utiliza en la fabricación de superaleaciones de níquel y por último, se emplea en otras aleaciones, baterías recargables, catálisis, acuñación de moneda, recubrimientos metálicos y fundición¹⁹.

El níquel es un elemento que pertenece a la primera serie de transición, con una configuración electrónica $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10})^{19}$ y presenta el estado de oxidación Ni(II) $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8)$ como el más común. Sin embargo, se conocen algunos compuestos en los estados de oxidación Ni(III) $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7)$ y Ni(IV) $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6)^{19}$.

Los complejos de Ni(II) presenta diversas geometrías: plano cuadrado, tetraédrico, pirámide tetragonal, bipirámide trigonal y octaédrica¹⁹, en lo que se refiere a compuestos metal-orgánicos y en particular a los succinatos de níquel, la disposición más común reportada en la literatura es la octaédrica que implica un número de coordinación igual a

seis. En la Figura 1, se presentan fragmentos de moléculas de las tres fases reportadas del succinato de níquel. El fragmento de molécula a) pertenece a la fase reportada por Zheng²⁰, el fragmento de la molécula b) pertenece a la fase reportada por Forster²¹ y el fragmento de molécula c) corresponde a la fase reportada por Guillou²² (estas fases serán analizadas ampliamente en secciones posteriores).

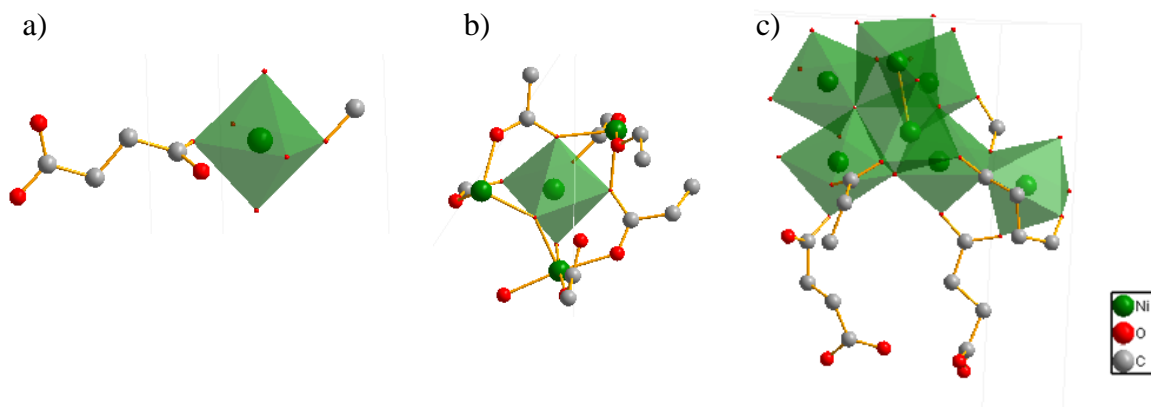


Figura 1. Coordinación octaédrica del níquel en succinatos de níquel.

Debido a que el níquel presenta geometrías de coordinación similares al cobalto existe la posibilidad de formar compuestos isomorfos^{23, 24}, lo cual se observa en los compuestos metal-orgánicos, destacando los succinatos de cobalto y níquel, los cuales serán abordados en este trabajo.

1.2 Enrejados metal orgánicos de dicarboxilatos lineales metálicos.

Recientemente, una nueva familia de materiales microporosos híbridos con estructuras tridimensionales llamados MOFs^{II 25}, formados por la coordinación de cationes metálicos con ligantes orgánicos²⁶⁻³⁴ (Figura 2), han atraído la atención de la comunidad científica. Se pueden formar una variedad de enrejados metal-orgánicos con una amplia gama de

^{II} Del Inglés *Metal-Organic Frameworks*, Enrejados Metal-Orgánicos

propiedades^{35, 36} al variar los ligandos orgánicos, los metales del material y las condiciones de síntesis. Los metales de transición son conocidos por conceder un carácter reductor a los enrejados abiertos³⁷. Por otra parte, las especies orgánicas se pueden utilizar para ajustar el tamaño del canal, alterar la superficie de los poros, y difundir la reactividad química³⁶. Gran parte del esfuerzo actual de los materiales híbridos se dirige hacia la síntesis de estructuras muy abiertas con bloques orgánicos rígidos²¹.

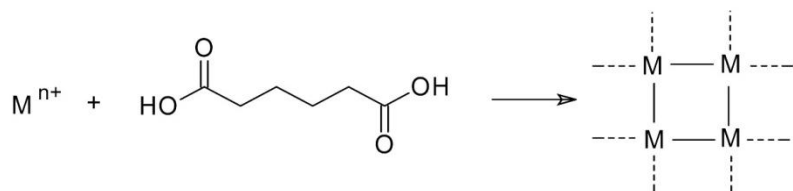


Figura 2. Representación esquemática de la formación de un MOF.

A la fecha, un gran número de MOFs han sido sintetizados, por lo que se han convertido en un importante foco de investigación debido a que han demostrado diversas aplicaciones como son: la retención de moléculas pequeñas nocivas para el medio ambiente², el almacenamiento de gases combustibles³⁸, la separación de componentes de alto valor agregado de diferentes tipos de mezclas³⁹. En particular, los MOFs se han utilizado en el almacenamiento de gases combustibles como el H_2 ^{3, 5, 7-10} y CH_4 ^{4, 6, 11}, además en la separación y recuperación de CO_2 ^{1, 2}

Dentro de los ligandos orgánicos lineales más estudiados, destacan los dicarboxilatos; los cuales han sido recientemente explorados en la síntesis de una gran cantidad de enrejados metal orgánicos con el propósito de obtener materiales microporosos⁴⁰. Entre los dicarboxilatos, se encuentran los succinatos, que se forman mediante el ensamblaje del anión succinato con metales como níquel²⁰⁻²², cobalto^{41, 42}, cobre⁴³, cinc⁴⁴, cadmio⁴⁵, entre otros.

Entre las técnicas usadas para preparar estos materiales, han alcanzado gran desarrollo aquellas que implican temperaturas de reacción moderadas, como son los procesos

hidrotérmicos, los cuales tienen lugar en medio acuoso a temperaturas comprendidas entre 100 y 200°C y presión autogenerada por el uso de autoclave^{44, 46-50}. Con el empleo de procesos hidrotérmicos se ha obtenido la formación de diferentes fases de succinato con el mismo catión y también destacan la formación de compuestos isomorfos; particularmente en los succinatos de cobalto y níquel. En la Tabla 1, se puede apreciar la formación de diferentes fases de estos materiales ya que existen siete fases reportadas de cobalto y tres fases reportadas de níquel. Asimismo, el isomorfismo se hace notar en las fases $[M(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_4]$ y $[M_7(\text{Suc})_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; donde M= Co, Ni y Suc= (C₄H₄O₄) (ver Tabla 1), lo cual se debe a que estos metales presentan características análogas.

Tabla 1. Estructuras reportadas de succinatos de metales de transición y sus modos de coordinación.

<i>Código</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Modo de Coordinación*</i>
Fase A	$[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4]^{52}$	P2 ₁ /c	h,j
Fase B	$[\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{53}$	P-1	e,f
Fase C	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^{42}$	P2 ₁ /c	a
Fase D	$[\text{Co}_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{54}$	P-1	d,i
Fase E	$[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{12}$	Pbca	c,d
Fase F	$[\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{55}$	P-1	d
Fase G	$[\text{Co}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{41}$	P2 ₁ /c	d,i
Fase 1	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^{20}$	P2 ₁ /c	a
Fase 2	$[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{21}$	R-3c	f,i
Fase 3	$[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{22}$	P2 ₁ /c	d,i

*Ver Figura 6, p. 23 para el significado de las letras

Esto pone en evidencia que la familia de los succinatos ha sido parcialmente estudiada y la variedad de estructuras reportadas que existe a partir del metal de transición ensamblador níquel aún es ínfima comparada con las fases que se encuentran reportadas para el cobalto. Sin embargo, esta falta de estructuras reportadas del níquel le brinda una gran potencialidad para ser estudiado y realizar contribuciones de primera importancia en la determinación de

estructuras nuevas. Aunado a ello, la influencia en las condiciones de reacción en la formación de diferentes fases no ha sido estudiada en los succinatos de níquel. La obtención de los diagramas de cristalización es importante para identificar las condiciones que llevan a la formación de fases puras y al control de la formación de las fases con interés práctico.

1.3 Succinatos de níquel y la importancia del ligante succinato

Para que un anión o molécula pueda ser llamado ligante, debe poseer átomos que tengan por lo menos un par de electrones de valencia no compartidos para que puedan unirse al catión metálico⁵⁶; entre los más importantes se encuentran el oxígeno y el nitrógeno.

Las diversas combinaciones entre los metales y los ligantes da como resultado la formación de compuestos con diferentes propiedades, tales como la solubilidad y polaridad que pueden ser usadas en síntesis, separaciones, purificaciones y análisis.

Los ligantes se clasifican de acuerdo al número de átomos que pueden donar electrones; si poseen un único átomo, se les conoce como ligantes monodentados; como por ejemplo el amoníaco o el agua, mientras que si poseen más de un átomo donador reciben el nombre de ligantes polidentados; como por ejemplo los aniones fosfato y carbonato⁵⁷.

Los ligantes orgánicos, particularmente los dicarboxilatos de cadenas lineales tienen la cualidad de que al unirse con un metal de transición pueden formar materiales con arreglos estructurales tridimensionales^{52, 58}, lo que da como resultado enrejados abiertos potencialmente útiles como adsorbentes y tamices moleculares como los materiales tratados en esta tesis.

El anión succinato ($C_4H_4O_4$)²⁻ se caracteriza por ser un ligante polidentado, ya que puede unirse a dos ó más diferentes iones metálicos mediante sus grupos carboxilato. Cuando este anión se coordina con metales de transición divalentes; como por ejemplo Ni(II), a menudo

se obtienen interesantes estructuras con conectividades M-O-M, en las cuales los poliedros de coordinación pueden compartir caras, aristas y/o esquinas ⁵⁹.

A la fecha se encuentran reportadas tres fases del succinato de níquel (Tabla 1), a las cuales llamaremos en este trabajo, “fase 1” a la fase $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ reportada por Zheng en el año 2000 ²⁰, “fase 2” a la fase $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reportada por Forster en el 2002 ²¹ y “fase 3” a la fase $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reportada por Guillou en el año 2002²².

Los precursores, la metodología de síntesis y el producto obtenido de los succinatos de níquel difieren en todos los casos como se muestran en la Tabla 2, en la cual se pueden observar las condiciones de síntesis de cada material. Comenzado con los precursores, en todos los casos la sal del metal es diferente, lo cual tiene repercusión en el uso o no de compuestos para desprotonar al ácido. Tal es el caso de la fase 3 en la cual usan hidróxido de potasio para llevar a cabo la desprotonación del ácido; en el caso de la fase 1 es totalmente diferente ya que el carbonato de níquel al estar en disolución acuosa su equilibrio se desplaza hacia la formación de CO_2 y se lleva a cabo la formación del succinato de níquel; finalmente en la fase 2, los precursores al estar en disolución, se presenta un equilibrio que da lugar a la formación del succinato de níquel.

El tratamiento térmico, también difiere en todos los casos; aunque para la fase 1 es totalmente diferente a las otras dos fases que emplean temperatura durante varios días. En la fase 1 cuando se mezclan los precursores ocurre la reacción y se retira el NiCO_3 que se encuentra en exceso, el tratamiento térmico que se le realiza al filtrado es la evaporación durante varios días para incrementar la concentración del succinato de níquel y dar paso a la precipitación de éste y crecimiento de los cristales. En el tratamiento térmico empleado en la fase 2 se colocaron las disoluciones de ácido succínico en ciclohexanol y acetato de níquel en agua en un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón a una temperatura de 150°C durante 3 días; ya que con el aumento de temperatura y la presión autogenerada en el autoclave se lleva a cabo la reacción y el equilibrio se desplaza hacia la formación del succinato de níquel. De una manera similar se lleva a cabo el tratamiento

térmico en la fase 3, la diferencia radica en la temperatura y el tiempo, los cuales son 180°C y 2 días.

Tabla 2. Síntesis de los succinatos de níquel

	<i>Precursores</i>	<i>Metodología de síntesis</i>	<i>Producto</i>
Fase 1	C ₄ H ₆ O ₄ (0.5g), NiCO ₃ y H ₂ O (50mL). R.M. ^{III} 4.23:exceso:2.77	El ácido succínico con NiCO ₃ en agua. Se removió el exceso de NiCO ₃ por filtración y el filtrado se evaporó por varios días.	Cristales color verde pálido
Fase 2	C ₄ H ₆ O ₄ (0.2g), C ₆ H ₁₁ OH (4g), Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O (0.2g) y H ₂ O (5g). R.M. 1.7:40:0.89:0.27	El ácido succínico se disolvió en ciclohexanol y el acetato de níquel en agua. Se mezclaron y colocaron en autoclave con revestimiento de teflón de 23mL a 150° por 3 días	Plaquetas hexagonales color verde-azul claro
Fase 3	NiCl ₂ ·6H ₂ O (0.55g), C ₄ H ₆ O ₄ (0.411g), KOH (0.543g) y H ₂ O. R.M. 1:1.5:4.1:120	Los precursores fueron mezclados y se colocaron en un recipiente de teflón de 23 mL a 180°C durante 2 días	Polvo color verde pálido

La descripción de las estructuras es muy importante para llevar a cabo la correlación de los efectos de las condiciones de síntesis con la distribución atómica o arreglo atómico de cada compuesto. Como mencionamos en la sección 1.1, el níquel posee un arreglo atómico octaédrico, particularmente en la fase 1, el níquel está coordinado a dos átomos de oxígeno de dos aniones succinato y cuatro átomos de oxígeno de las moléculas de agua (Figura 3a), formando cadenas unidimensionales (Figura 3b), las cuales corren paralelas al plano (10 $\bar{1}$) (Figura 3c), estas cadenas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno. La estructura no cuenta con moléculas de agua de hidratación ni grupos hidroxilo, lo cual se debe al método de síntesis empleado. Cabe mencionar que un átomo de oxígeno de cada grupo carboxilato

III R.M. se refiere a la relación molar

del anión succinato se encuentra libre; lo que le brinda la capacidad de adsorber moléculas pequeñas que pueden coordinarse a estos átomos de oxígeno.

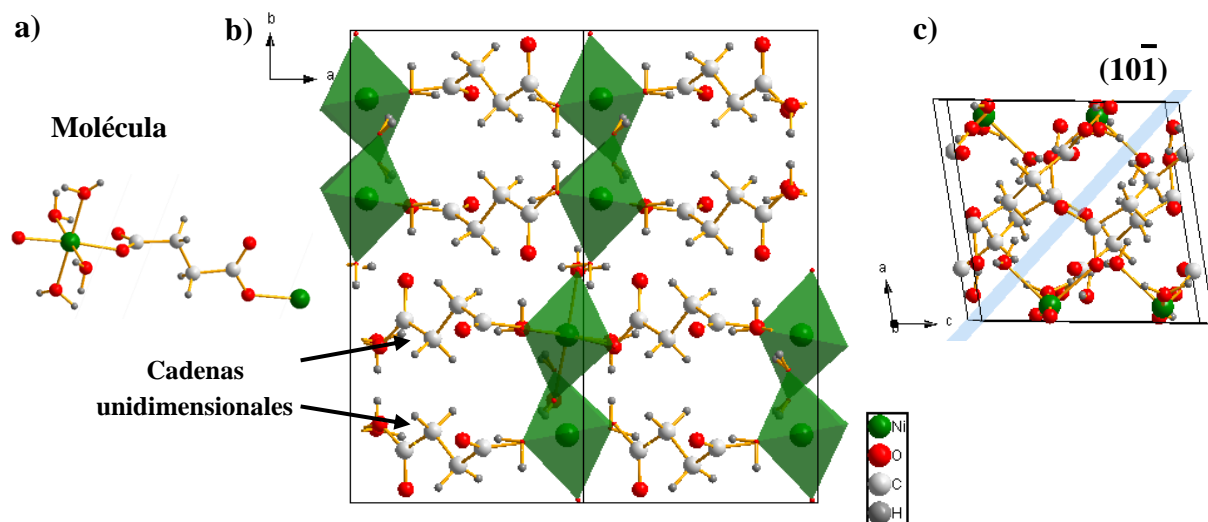


Figura 3. Arreglo estructural de la Fase 1, a) molécula, b) cadenas unidimensionales vistas desde el eje cristalográfico c y c) plano $(10\bar{1})$.

La fase 2 se encuentra constituida por capas orgánico-inorgánicas, las cuales son paralelas al plano (100) (Figura 4a), se encuentran a lo largo del eje b y se conectan mediante aniones succinato a lo largo del eje c. Los átomos de níquel ocupan siete sitios cristalográficos independientes con geometría octaédrica (Figura 4b) y se encuentran coordinados por átomos de oxígeno de moléculas de agua, de grupos hidroxilo y de iones succinato. Los átomos de níquel constituyen cadenas inorgánicas, a partir de bloques de hexaniquel conectados entre sí por un séptimo octaedro (Ni azul en la Figura 4c). La cohesión de las capas sucesivas está asegurada por fuertes enlaces de hidrógeno. Esta conformación da como consecuencia la creación de un enrejado pseudo-tridimensional, con tres tipos de canales con las siguientes dimensiones máximas; poro “a” 8.71Å , poro “b” 6.95Å y poro “c” 9.25Å ; los cuales contienen siete moléculas de agua de hidratación. Además, cabe señalar que esta fase posee propiedades adsorptivas debido a que el proceso de deshidratación es reversible y tiene poros definidos con potencialidad de ser estudiada como adsorbente y separador de moléculas pequeñas (hidrógeno, metano, dióxido de

carbono, nitrógeno). Esto ya se ha comprobado con estudios de adsorción de nitrógeno dando como resultado un área superficial de $135(4) \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo cual es un indicador de la porosidad que posee este tipo de enrejado.

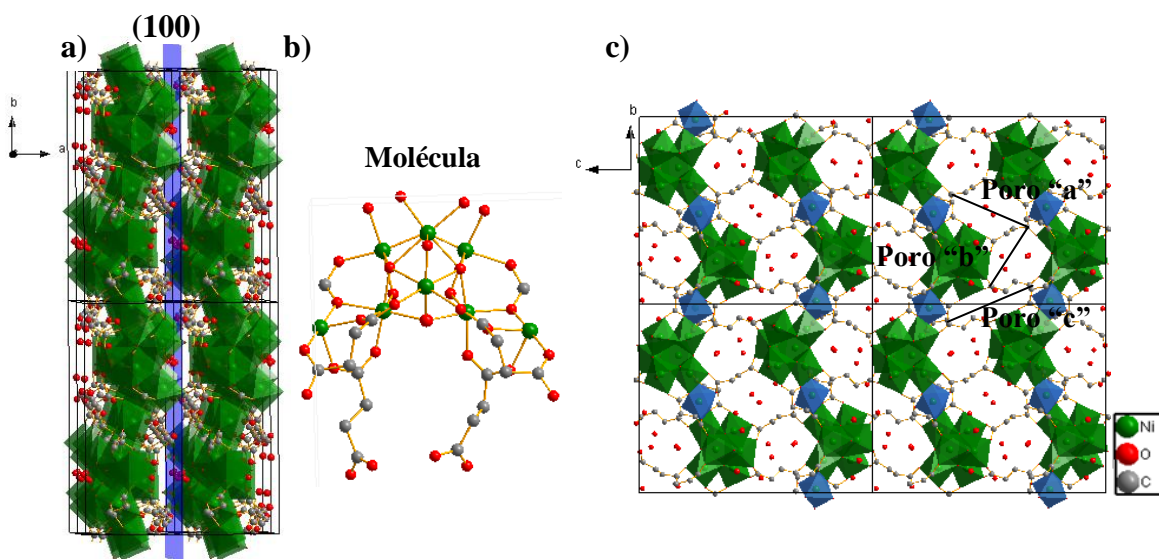


Figura 4. Arreglo estructural de la Fase 2, a) plano (100), b) molécula y c) vista desde el eje cristalográfico a.

La fase 3 es la primera fase reportada de los succinatos de níquel que cuenta con una completa conectividad Ni-O-Ni tridimensional⁵⁹. Como en los compuestos anteriores, el níquel presenta una coordinación octaédrica (Figura 5a), unido a átomos de oxígeno de grupos hidroxilo, de moléculas de agua y de los aniones succinato. En la Figura 5b se puede observar una celda unitaria vista desde el eje cristalográfico c, la cual muestra que el compuesto contiene capas de NiO_6 unidos por los vértices de los octaedros; estas capas constan de anillos de 15 y 12 octaedros que comparten vértices en una proporción 2:1. La característica más prominente de este compuesto son sus poros unidimensionales los cuales se encuentran paralelos al eje c (Figura 5c) y están alineados casi en su totalidad por grupos metileno de los aniones orgánicos. En consecuencia, se forma una superficie hidrofóbica. Los poros tienen regiones amplias y estrechas, además pueden ser visualizados como dos anillos superpuestos (uno de 15 y uno de 12 octaedros), lo que implica que los poros sean en realidad una serie de cavidades abiertas, bloqueadas parcialmente cada 23Å ; las

aberturas estrechas tienen una dimensión aproximadamente 4\AA y las aberturas más amplias tienen una dimensión de 8\AA .

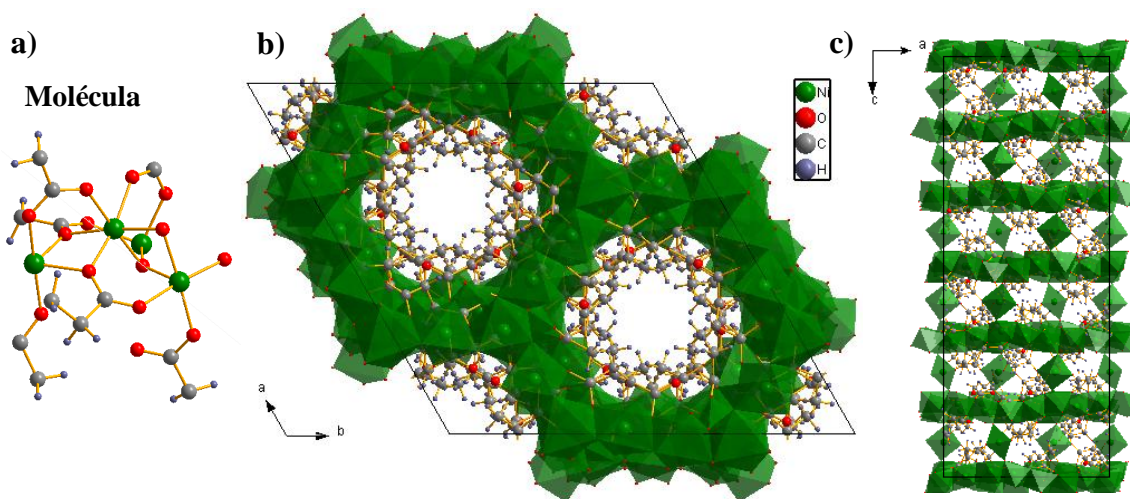


Figura 5. Arreglo estructural de la Fase 3, a) molécula, b) vista desde el eje cristalográfico c y c) vista desde el eje cristalográfico b.

Finalmente, este compuesto tiene propiedades adsorptivas, ya que el proceso de deshidratación es reversible, además de contar con poros unidimensionales definidos. Esto le da una amplia potencialidad para ser estudiado como adsorbente y separador de moléculas pequeñas, ya que no se encuentran estudios de este tipo en este material.

La correlación de las condiciones de síntesis con los succinatos de níquel no se ha llevado a cabo aún, ya que los condiciones de síntesis de estos materiales difieren en demasía, y es un campo de estudio que puede ser explotado, por lo que en este trabajo de tesis se realizó un estudio de 27 muestras para relacionar los efectos de la relación ligante:metal, tiempo y temperatura de reacción en la formación de succinatos de níquel mediante los correspondientes diagramas de cristalización.

1.4 Modos de coordinación del anión succinato en los succinatos metálicos

La gran variedad estructural y formas de coordinarse de los dicarboxilatos, se debe a que estos materiales presentan un gran potencial para modular su arquitectura estructural, además del uso de condiciones hidrotermales durante su síntesis, lo que propicia un amplio número de modos de coordinación del ligando con el metal³⁵.

En el caso de los succinatos de níquel y cobalto, el cobalto presenta dos tipos de arreglos atómicos geométricos: tetraédrico y octaédrico; y el níquel solo presenta coordinación octaédrica³⁵, de forma equivalente, el ligante (anión succinato) posee un solo modo de coordinación, tetradentado, con diversos arreglos lo que implica numerosas posibilidades de disposiciones estructurales.

Los diferentes arreglos o modos de coordinación que presenta el anión succinato son: tetradentado bimetálico, tetradentado trimetálico, tetradentado tetrametálico, tetradentado pentametálico y tetradentado hexametálico; en algunos casos exhibiendo más de una conformación como se muestra en la Figura 6.

El modo de coordinación que se presenta con mayor frecuencia en los succinatos de cobalto es tetradentado tetrametálico (d) (ver Tabla 1), el cual está presente en las fases D, E, F y G del succinato de cobalto. Por otra parte, en los succinatos de níquel el modo de coordinación que tiene mayor incidencia es el tetradentado hexametálico (i), el cual se exhibe en las fases 2 y 3. Sin embargo, estos modos de coordinación, se presentan en diferentes fases de ambos succinatos, el arreglo tetradentado tetrametálico (d) en la fase 3 y el tetradentado hexametálico (i) en las fases D y G (Tabla 1). La existencia del isomorfismo en las fases 1 y C y por otra parte en las fases 3 y G, da como resultado que estas fases presentan los mismos modos de coordinación que son los predominantes, ya mencionados y el modo de coordinación tetradentado bimetálico (a)^{22, 41} como se observa en la Figura 6, cada grupo carboxilo del dicarboxilato es independiente del otro ya que pueden adoptar conformaciones simétricas o disimétricas, por lo que se tiene que hacer uso de diferentes

técnicas complementarias para determinar los modos de coordinación de los succinatos metálicos como puede ser la espectroscopia en el infrarrojo⁶⁰, llevando a cabo la determinación de la diferencia de frecuencias ($\Delta\nu$) de las bandas principales de los carboxilatos. De acuerdo a la literatura, el $\Delta\nu$ del modo de coordinación tetradentado trimetálico se encuentra en un rango de 150-190 cm^{-1} , y el $\Delta\nu$ del modo de coordinación tetradentado tetrametálico se localiza en un rango de 60-100 cm^{-1} . Además, el $\Delta\nu$ del modo tetradentado bimetálico es mayor a las $\Delta\nu$ de los modos de coordinación tetradentado trimetálico y tetradentado tetrametálico¹⁵.

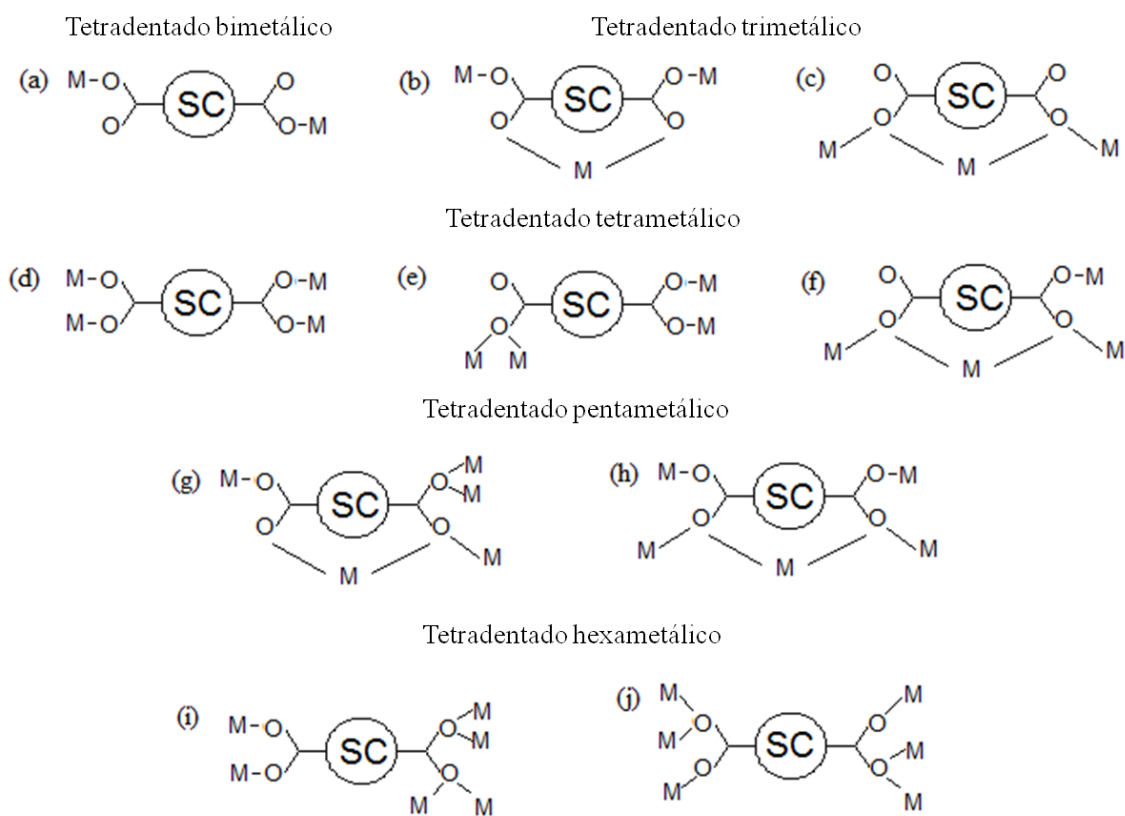


Figura 6. Modos de coordinación del ligante en los succinatos de níquel y cobalto.
(SC: $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, M: metal)

1.5 Importancia de los diagramas de cristalización en la relación de las condiciones de síntesis con los productos

La cristalización es el proceso mediante el cual las moléculas se ordenan de un modo natural, formando un retículo repetitivo al que llamamos cristal. Cuando la cristalización ocurre a partir de una disolución, implica la formación de una nueva fase dentro de una mezcla homogénea. Este proceso tiene lugar en dos etapas: la primera consiste en la formación del cristal, la cual recibe el nombre de nucleación, y la segunda corresponde al crecimiento de los cristales.

La cristalización puede emplearse para analizar los criterios de pureza, rendimiento, consumo de energía, formación de productos, entre otros; para llevar a cabo el análisis de la formación de productos se emplean diagramas de cristalización. Estos diagramas son representaciones gráficas de las condiciones de equilibrio en función de magnitudes como la proporción de los precursores, la temperatura, el tiempo, la presión, el pH entre otros; y permite determinar la influencia de cada uno de estos parámetros en la formación de los productos⁶¹⁻⁷⁰.

Estudios realizados por Forster^{12, 55} sobre el efecto que tienen la temperatura, el pH, la concentración y el tiempo de reacción; en la formación de diversas fases de los succinatos de cobalto, por medio de diagramas de cristalización, dan como resultado que la temperatura en la síntesis de dichos materiales, es la variable más importante ya que define las características más sobresalientes del compuesto, como son la presencia de iones hidroxilo y moléculas de agua de hidratación o coordinadas en los materiales, la dimensionalidad y densidad del enrejado. Este estudio se llevó a cabo variando la temperatura de síntesis desde 75°C hasta 200°C, la concentración de la base y la relación ácido/base; como resultado obtuvieron en total siete fases (Tabla 1) que contienen diferentes grados de hidratación y número de grupos hidroxilo coordinados al metal. Uno de los dos efectos hallados en este estudio sobre relación ácido succínico/base ocurre en la formación de la fases B ($[\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y C ($[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$)

en donde a una mayor concentración del ácido succínico ocurre la formación de la fase B, mientras que a una concentración menor favorece la formación de la fase C, lo que implica que a una concentración mayor del ácido succínico, ocurre la adición de grupos hidroxilo y moléculas de agua de hidratación. El segundo efecto encontrado involucra las fases F y G, dado que la fase F se forma en condiciones más básicas que la fase G, sugiere que las estructuras más condensadas se forman a condiciones más básicas. El efecto del tiempo de reacción reportado a 150°C indica que las reacciones son completadas en un día. Por otra parte, cuando están involucradas condiciones muy ácidas el menor tiempo de reacción produce la fase B y el mayor tiempo de reacción produce la fase C, por lo que un menor tiempo de reacción permite la incorporación de grupos hidroxilo y moléculas de agua de hidratación a la estructura. La variable concentración de la base, solo tiene influencia en la formación de la fase G a bajas concentraciones, lo que implica que con una baja concentración de la base se lleva a cabo la incorporación de grupos hidroxilo y moléculas de agua de hidratación a la estructura. Finalmente, los efectos más importantes de la temperatura de síntesis en las estructuras formadas fueron (1) al incrementar la temperatura disminuyó el número de moléculas de agua por átomo de cobalto, la pérdida de moléculas de agua coordinadas debió ser compensada por un incremento en la coordinación del número de átomos de oxígeno de los grupos carboxilatos; (2) en las fases formadas a temperaturas superiores a 100°C se observó la incorporación de grupos hidroxilo en la estructura; (3) el incremento en la temperatura llevó a la formación de fases más densas; (4) la dimensionalidad de la estructura incrementó con la temperatura. Para temperaturas menores a 100°C se obtuvieron cadenas unidimensionales, a 150°C se obtuvieron láminas bidimensionales y para temperaturas superiores a 190°C se obtuvieron enrejados tridimensionales. Este estudio se llevó a cabo con la ayuda de diagramas de cristalización de los productos y pone en evidencia la formación de diferentes fases de un mismo metal en la familia de los succinatos, por lo que en este trabajo de tesis se pretende realizar un estudio similar en los succinatos de níquel.

1.6 La difracción de rayos X de polvos en el estudio de enrejados metal-orgánicos

Mediante la difracción de rayos X se obtiene información estructural de los compuestos cristalinos (ver Apéndice I). El uso de la difracción de rayos X de polvos ha tenido un gran auge en los últimos 40 años debido a diversos factores, uno de los más importantes fue la implementación del método de Rietveld en 1969⁷², permitiendo en primera instancia la mejora de las estructuras cristalinas sencillas, aunque la mayoría se realizaron con el uso de neutrones, a finales de los años '70 la técnica recibió un nuevo impulso con la extensión del método de Rietveld a partir de datos de rayos X y a principios de los '80 a partir de datos de rayos X obtenidos utilizando luz sincrotrón. Aunado a estos avances instrumentales, el desarrollo de programas computacionales hizo posible el análisis de mezclas complejas o el análisis simultáneo de más de un conjunto de datos. Otro factor importante que dio fuerza al uso de la difracción en polvos ha sido el desarrollo de métodos para la resolución de estructuras desconocidas⁷³.

Los avances de la difracción de rayos X de polvos en los últimos 40 años han permitido el estudio de materiales de diversas áreas como la académica e industrial^{17, 74-77}, en relación al área académica destaca la ciencia de materiales y en particular los compuestos de coordinación. Dentro de estos materiales, existen los MOFs; de los cuales actualmente se están determinando nuevas estructuras empleando la difracción de rayos X de polvos como una herramienta importante^{78, 79}. La determinación de estructuras a partir de rayos X en polvos es un proceso que consiste en los cinco pasos siguientes:

- (1) La determinación de los parámetros de la celda unitaria.
- (2) La descomposición del patrón de polvos en intensidades integradas, I_{hkl} .
- (3) La asignación de los grupos espaciales correspondientes a las ausencias sistemáticas.
- (4) La solución del problema de la fase.
- (5) El perfeccionamiento de la estructura, refinamiento de la estructura por el método de Rietveld.

El paso 1, la indexación del patrón de difracción de polvos se lleva a cabo para hallar los parámetros de celda unitaria, esto es, asignar índices de Miller a los máximos de difracción del difractograma y en base a esto determinar la celda unitaria; generalmente se realiza por métodos de autoindexación; para lo cual existen programas de computadora disponibles como TREOR⁸⁰ y DICVOL⁸¹.

DICVOL, el programa empleado en este trabajo; se fundamenta en el método de dicotomía volumétrica, de ahí su nombre. La metodología del programa se basa en la variación de los parámetros de la celda unitaria dentro de los límites establecidos por el usuario, hasta hallar una celda cuyos máximos de difracción calculados se encuentren lo suficientemente cerca de los experimentales.

La evaluación de la veracidad de los parámetros de red asignados por este programa y otros; se lleva a cabo empleando las figuras de mérito llamadas M de Woolf y F de Snyder, las cuales se expresan matemáticamente de la siguiente manera:

$$M \equiv \frac{q_{max}}{2N_c \langle \delta \rangle}$$

$$F \equiv \frac{N_{obs}}{N_c \langle \delta_{2\theta} \rangle}$$

Donde:

q_{max} : es la máxima $q=1/d^2$ de los picos calculados a partir de la celda unitaria encontrada.

N_c : es el número de picos calculados.

$\langle \delta \rangle$: es la media aritmética de las diferencias entre los valores de q experimentales y calculados.

N_{obs} : es el número de picos observados.

$\langle \delta_{2\theta} \rangle$: es la media aritmética de las diferencias entre los valores de 2θ experimentales y calculados.

El índice M nos brinda una idea cuantitativa de que tan buena es la asignación de la celda unitaria. Soluciones que presentan $M \geq 20$, generalmente son aceptadas como ciertas. Por otra parte, el índice F muestra numéricamente la calidad de los datos experimentales con que se trabaja y al igual que M , soluciones con $F \geq 20$ se les debe prestar atención.

Una indexación exitosa se logra mediante la recopilación de datos de alta calidad que implica una cuidadosa alineación de los instrumentos, una cuidadosa recopilación de datos y por supuesto una precisión en la determinación de las posiciones de los picos de difracción.

El segundo paso de la determinación estructural, es a menudo el más difícil, ya que pueden surgir ambigüedades debido a las superposiciones de los picos ya sean accidentales o por consecuencia de la simetría. El primer desarrollo en esta área que sigue siendo usado a la fecha es un ajuste por el método de Le Bail⁸², este método adopta una aproximación de mínimos cuadrados en la cual se ajusta un perfil calculado al perfil experimental; para esto, se efectúa un refinamiento del cero instrumental, los parámetros del fondo, celda unitaria, de perfil y de asimetría sin refinar posiciones atómicas⁸³. Este método se encuentra implementado en programas como FULLPROF⁸⁴, el cual se emplea en éste trabajo.

En el paso 3, los grupos espaciales posibles pueden ser asignados mediante las ausencias sistemáticas, aunque en casos de incertidumbre, puede ser útil la descomposición del patrón, lo cual puede realizarse en el paso 2 o en el refinamiento. El paso 4, la solución al problema de la fase involucra la determinación del modelo estructural inicial y se resuelve por métodos de espacio directo, métodos de espacio recíproco o por métodos de Monte Carlo (ver apéndice II). Una vez que se tiene el modelo adecuado se procede con el paso 5, el refinamiento de la estructura el cual se lleva a cabo mediante el método de Rietveld^{72, 85-87} (ver apéndice III). Por lo general, el modelo de partida será incompleto y se pueden adicionar átomos durante el refinamiento mediante el uso de diferencias de Fourier.

El uso de la difracción de rayos X de polvos en la determinación de estructuras en el campo de los MOFs presenta una serie de problemas característicos de la naturaleza de estos compuestos como suelen ser: 1) compuestos moleculares que contienen grandes iones

poliatómicos, están enlazados por fuerzas intermoleculares muy débiles, por lo tanto tienen altos parámetros térmicos y anchos de pico considerables que no son atribuidos al tamaño del cristal; 2) la solución del problema de la fase puede ser simplificado debido a la presencia de dispersores pesados, los metales en este caso; aunque la obtención del modelo estructural es más complicada, ya que la contribución de los átomos ligeros es muy débil y pueden pasar desapercibidos o tener una mala localización en mapa de diferencias de Fourier y 3) la mayoría de los compuestos organometálicos contienen ligantes con una amplia flexibilidad, lo que hace que los diferentes pasos de la solución de la estructura y las predicciones teóricas de la estructura cristalina sean aún más difíciles⁸⁸. Como consecuencia se debe hacer uso de técnicas complementarias para tener resultados fructíferos en la determinación estructural.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

En este trabajo se prepararon y estudiaron succinatos de níquel, materiales resultantes del ensamblaje del anión succinato al metal níquel. Para analizar el efecto de cada una de las condiciones involucradas en la síntesis de los succinatos, se realizó un diseño de experimento; con tres variables (relación ligante:metal, temperatura y tiempo) y tres niveles cada una. La pureza de los productos depende de las condiciones de preparación. Para la caracterización de los succinatos se empleó la espectroscopia en el infrarrojo, el análisis termogravimétrico y la piconetría líquida. Para el estudio cristalográfico de los materiales se empleó la difracción de rayos X y sus diferentes técnicas.

2.1 Reactivos empleados

Los precursores que se utilizaron en la síntesis de los dicarboxilatos de níquel se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Características de los reactivos empleados

<i>Nombre del reactivo</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
Sulfato de níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	>99.0%
Ácido succínico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	Química Meyer	99.8%
Hidróxido de sodio	NaOH	Hycel	Solución volumétrica valorada 1N

2.2 Preparación de los succinatos de níquel

Para la obtención de los succinatos de níquel se realizó el diseño experimental que se muestra en la Tabla 4. Este diseño se basó en las condiciones de síntesis que se encuentran reportadas. Además, se agregaron niveles a las diferentes variables para estudiar el efecto de cada una de ellas mediante la realización de diagramas de cristalización y efectuando la relación las variables con la formación de los productos.

Tabla 4. Diseño experimental de los succinatos de níquel

<i>Variables</i>	<i>Niveles</i>
Relación ^{IV} Ligante:Metal	3:3, 3:5 y 5:3
Temperatura	100°C, 150°C y 180°C
Tiempo	1 día, 3días y 5 días

Para llevar a cabo la síntesis de los succinatos de níquel, se empleó un método hidrotermal, que se realizó de la siguiente manera: en un vaso de precipitados se prepararon 10mL de disolución acuosa del ácido succínico, y se le agregó hidróxido de sodio para desprotonar el ácido. Posteriormente, en otro vaso de precipitados se prepararon 10ml de disolución de la sal del metal. La disolución de la sal del metal se añadió lentamente por goteo a la disolución del ácido desprotonado. Se observó la aparición de precipitados desde que se comenzó a añadir la sal del metal. La dispersión resultante se colocó en un autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón en la mufla. Al terminar el tratamiento en autoclave, la fase dispersa se lavó cinco veces con agua destilada para eliminar precursores solubles en

^{IV} La relación ligante:metal 3:3 equivale a 0.003moles de ácido succínico (0.3543g) y 0.003 moles de sulfato de níquel (0.8606g), 3:5 equivale a 0.003moles de ácido succínico y 0.005 moles de sulfato de níquel (1.4342g) y 5:3 equivale a 0.005moles de ácido succínico (0.5905g) y 0.003 moles de sulfato de níquel.

agua que no hayan reaccionado y separándose en todos los casos del líquido por centrifugación. El precipitado final, se dejó secar a temperatura ambiente durante un día.

2.3 Caracterización de los succinatos de níquel

2.3.1 Espectroscopia en el infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrómetro FT-IR marca Termo Scientific modelo Nicolet 6700 capaz de trabajar a una resolución de hasta 0.16cm^{-1} . Dispone de una fuente de IR medio con un rango de trabajo entre $4000\text{-}550\text{cm}^{-1}$. Cuenta con un accesorio ATR^V modelo Smart Orbit. El modo de obtención de los espectros fue por medio de la técnica ATR. La muestra se colocó sobre la superficie plana de un cristal de diamante en el ATR y con el tornillo micrométrico se presionó la muestra sobre la superficie del cristal. Se emplearon aproximadamente 30 mg de muestra y los datos fueron procesados con ayuda del programa OMNIC.

2.3.2 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos estudiados fueron obtenidos en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54183\text{\AA}$) equipado con un detector Vantec-1. Las mediciones se realizaron en el intervalo angular de 6 a 70° en 2θ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 3 segundos en cada paso. Los parámetros de celda y la asignación de los índices de Miller se realizaron con ayuda del programa DICVOL⁸⁹. Previamente al registro de los patrones de polvos las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata.

^V Del inglés *Attenuated Total Reflectance*: Reflectancia Total Atenuada

Cuando se obtuvieron los patrones de polvos de las muestras, se llevó a cabo su análisis mediante comparaciones de los patrones de polvos obtenidos, ya sea con una base de datos o con patrones experimentales de las fases con el propósito de determinar si reaccionaron completamente los precursores, descartar la presencia de óxido de níquel en las muestras y finalmente establecer la(s) fase(s) presente(s) en cada muestra, lo cual fue posible empleando los programas MATCH! Versión 1.9a de Crystal Impact y Win Plotr versión abril 2010 de Full Prof Suite. Finalmente se realizó un refinamiento utilizando el algoritmo diseñado por Le Bail⁸², el cual se implementó en el programa Win Plotr.

2.3.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó en el equipo SDT Q600 de TA Instruments, el cual realiza análisis térmico simultáneo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. El SDT Q600 fue utilizado con una razón de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C, la purga del horno se realizó con un flujo de 100 mL de aire, y se utilizaron 5mg de muestra que fueron colocados en un crisol de alúmina, este crisol se colocó en la balanza del equipo previamente tarada y finalmente se realizó el análisis. Las pérdidas en cada uno de los procesos térmicos así como las temperaturas en que estos comienzan y terminan fueron determinadas utilizando el software Universal Analysis 2000, versión 4.4 A de TA Instruments.

2.3.4 Picnometría

La medición de la densidad específica de los succinatos de níquel se realizó siguiendo el método picnométrico de inmersión en agua (ver apéndice IV). Se empleó un picnómetro con un volumen de 10mL y se usaron 0.15g de la muestra.

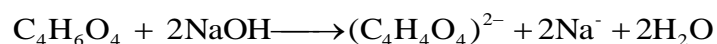
Capítulo 3

Síntesis y caracterización de los succinatos de níquel

Mediante el diseño experimental se obtuvieron dos fases puras: una fase reportada (fase 3) y una fase nueva a la que se le llamó fase 4 con fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$. La caracterización de los succinatos de níquel se llevó a cabo a través de diversas técnicas, por espectroscopia en el infrarrojo se analizaron las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales presentes y se comprobó que los materiales obtenidos son succinatos metálicos. Además, el estudio por espectroscopia en el infrarrojo de los productos obtenidos permitió asignar los modos de coordinación de una de las fases. Mediante difracción de rayos X, se realizó la detección de las fases presentes en las muestras, además de llevar a cabo el indexado de una de las fases. Con el análisis termogravimétrico se determinaron temperaturas de deshidratación y descomposición de los materiales, así mismo se asignaron pérdidas de peso a los termogramas, por una parte para corroborar la fase y por otra parte para proponer una fórmula molecular, finalmente por picnometría se determinaron densidades para determinar el número de fórmulas unitarias por celda.

3.1 Síntesis de los succinatos de níquel

La reacción de desprotonación del ácido succínico es la siguiente:



Según la teoría ácido-base, el ácido succínico se disocia parcialmente por ser un ácido débil, lo cual no ocurre con el hidróxido de sodio que es una base fuerte y se disocia completamente. Al agregar la disolución de hidróxido de sodio a la del ácido, el hidróxido es capaz de desprotonar al ácido siguiendo el mecanismo que se describe a continuación. El hidrógeno se encuentra deslocalizado en el grupo carboxilato del ácido debido a la resonancia que este presenta (Figura 7). Al acercarse los grupos OH⁻ al grupo carboxilato se alcanza el equilibrio cuando el protón se encuentra más cerca del OH⁻ que del carboxilato (Figura 8). Después de haber perdido un protón, la acidez del ión orgánico disminuye y se requiere una concentración mayor de grupos OH⁻ para lograr la segunda desprotonación por un mecanismo similar.

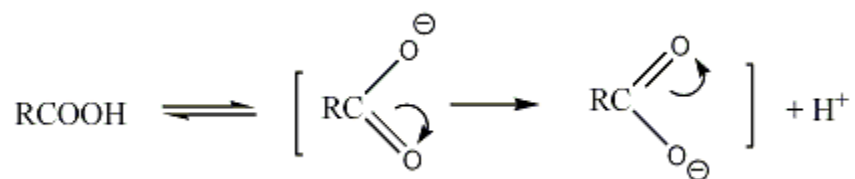


Figura 7. Representación de la resonancia del grupo carboxilato

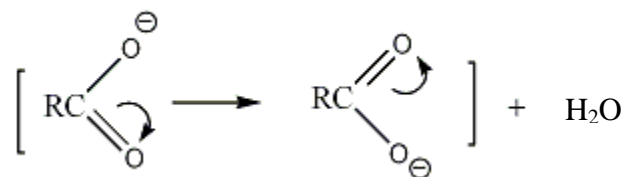
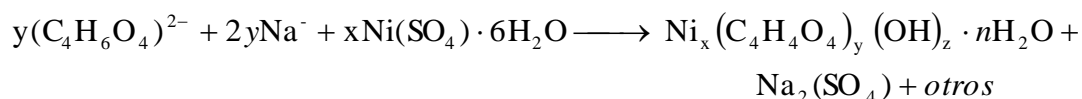


Figura 8. Representación del mecanismo de desprotonación.

La reacción general de formación de los succinatos de níquel es la siguiente^{VI}:



^{VI} Otros en la ecuación se refiere a los productos que el sulfato puede formar reaccionando con el níquel nuevamente y moléculas de agua o grupos hidroxilo.

Al agregar la disolución de sulfato de níquel a la del ácido desprotonado, inicia la formación del succinato de níquel y del sulfato de sodio. El succinato de níquel comienza a precipitar, mientras que el sulfato de sodio no, debido al alto valor de la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) por lo que es soluble en agua. La constante del producto de solubilidad del succinato de níquel es baja ($K_{ps} \sim 10^{-5}$) por lo tanto es insoluble en agua ⁹⁰. Al adicionar sulfato de níquel en presencia del ácido succínico, se incrementa la concentración del catión común Ni^{2+} lo que provoca una disminución de la solubilidad del succinato de níquel, el cual precipita. Al aumentar la concentración de los iones Ni^{2+} , el producto de las concentraciones de los iones succinato e iones níquel es mayor que la K_{ps} del succinato de níquel por lo que se excede el límite de solubilidad del succinato de níquel y precipita. Esta reacción de precipitación, se rige por el principio de Le Chatelier, la disolución que contiene al ácido succínico desprotonado es una reacción en equilibrio, viéndose éste perturbado por la adición de la disolución del sulfato de níquel, como consecuencia el equilibrio debe desplazarse hacia la derecha, que implica la formación de productos, restableciéndose el equilibrio, por lo que al seguir adicionando la disolución del sulfato de níquel se siguen formando precipitados y de esta forma se mantiene el equilibrio.

El empleo del autoclave se debe a que la temperatura aumenta la solubilidad de los succinatos metálicos. El incremento en la solubilidad de los precipitados favorece la disolución de los cristales más pequeños y el crecimiento de los núcleos mayores resultando una formación mayor de cristalitas con mayores dimensiones promedio ⁹¹. Con el uso del autoclave el color verde pálido de los precipitados no cambia, aunque sí aumenta la cantidad de las partículas (Figura 9).

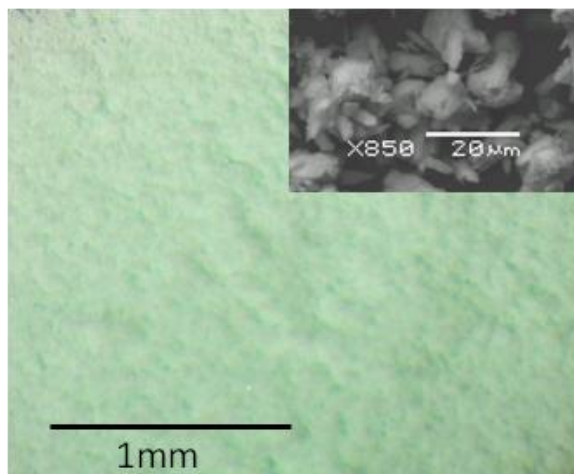


Figura 9. Producto obtenido con el uso del autoclave visto al microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido

3.2 Caracterización de la fase 3 del succinato de níquel

Espectroscopia en el infrarrojo

El ácido succínico posee una banda característica correspondiente a los grupos carboxilos llamada banda de C=O de tensión¹⁴, ésta es una banda intensa ya que el ácido succínico presenta un momento dipolar grande, el rango de frecuencia de esta banda es de 1700-1730 cm^{-1} , por lo que la ausencia de esta banda en el espectro de los succinatos metálicos y la presencia de un par de bandas llamadas COO^- de tensión asimétrica y simétrica en un rango de frecuencias de 1650-1540 y 1450-1360 cm^{-1} respectivamente, indica la inexistencia del doble enlace del grupo carboxilato, que es evidencia de la coordinación del ligante al metal.

El doble enlace C=O del ácido succínico se presentan en una frecuencia de 1678 cm^{-1} (Figura 10a, Tabla 5). El espectro, también presenta la banda de tensión del O-H que se presenta como una ancha señal, la cual se debe al puente de hidrógeno tan fuerte del ácido succínico, esta banda O-H se presenta en un intervalo de frecuencia de 3180-2500 cm^{-1} . En el espectro de infrarrojo se pueden notar los picos agudos que se superponen a la ancha

señal de tensión del grupo OH. Estos picos agudos son bandas de tensión de los grupos CH₂ y tienen frecuencias de 2931, 2631 y 2538 cm⁻¹. La banda de tensión que corresponde al enlace C-O se presenta con una frecuencia de 1306 cm⁻¹. Finalmente las dos bandas de flexión del O-H fuera del plano y en el plano, se presentan con una frecuencia de 912 y 1410 cm⁻¹ respectivamente. Todas las bandas se presentan dentro de los rangos establecidos para las bandas de los ácidos carboxílicos¹⁴ (Tabla 5).

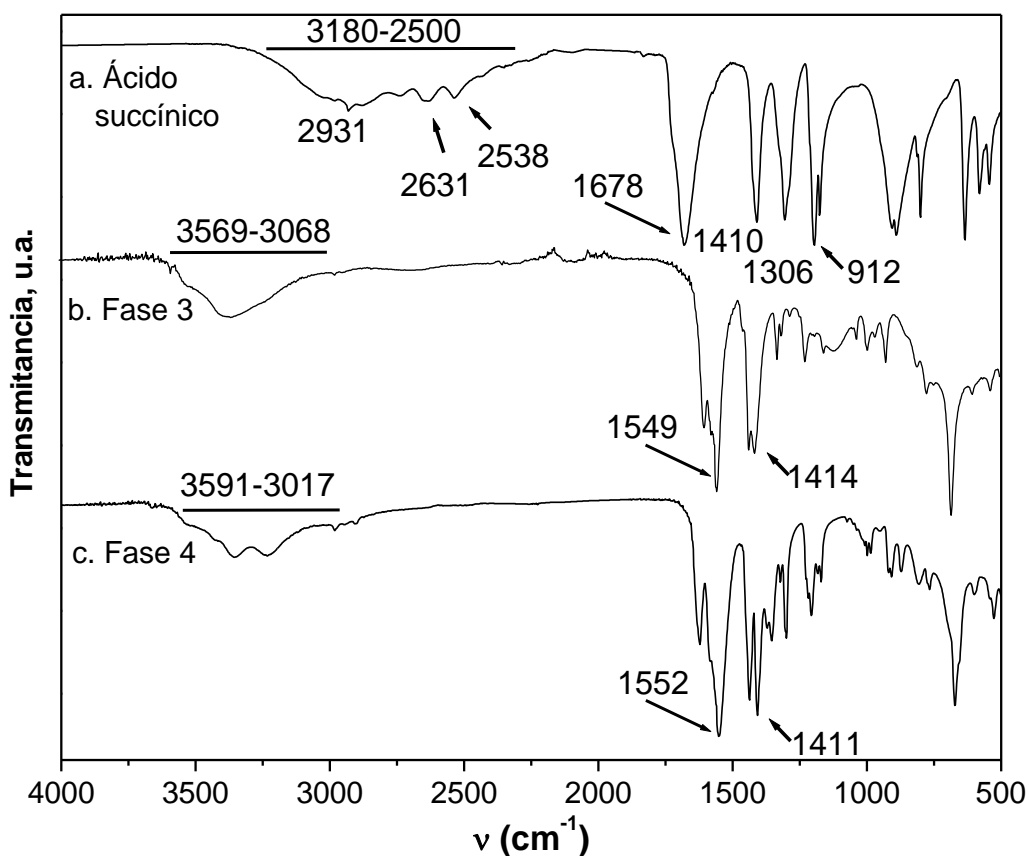


Figura 10. Espectros de infrarrojo del ácido succínico y succinatos de níquel fase 3 y 4.

Tabla 5. Bandas características del ácido succínico

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia, ν (cm^{-1})</i>
OH tensión	3180-2500
CH ₂ tensión	2931, 2631, 2538
C=O tensión	1678
OH flexión en el plano	1410
OH flexión fuera del plano	912
C-O tensión	1306

La fase 3 del succinato de níquel sintetizado en este trabajo presenta la banda de OH de tensión en un intervalo de frecuencia de 3569-3068 cm^{-1} (Figura 10b), lo cual es una indicación de que este succinato posee moléculas de agua y/o presenta grupos OH en su estructura. La ausencia de la banda de tensión del grupo C=O, en la fase 3, que se presenta con una frecuencia de 1678 cm^{-1} en el ácido succínico (Figura 10a) es la indicación de que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión succinato, por lo que se presentan las bandas llamadas COO⁻ de tensión asimétrica y simétrica con frecuencias de 1549 y 1414 cm^{-1} respectivamente. En la Tabla 6 se resume la asignación de las bandas de la fase 3 del succinato de níquel.

Tabla 6. Bandas características de las fases 3 y 4 del succinato de níquel

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia, ν (cm^{-1})</i>	
	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
OH tensión	3569-3068	3591-3017
COO ⁻ tensión asimétrica	1549	1552
COO ⁻ tensión simétrica	1414	1411

Difracción de rayos X

Mediante el análisis del patrón de difracción de rayos X de polvos se encontró que las dimensiones de la celda unitaria y grupo espacial (Tabla 7) coinciden con los datos reportados por Guillou²² para la fase 3 del succinato de níquel, esto se logró llevando a cabo un refinamiento por Le-Bail (Figura 11) para corroborar la formación de la fase 3, descrita en la sección 1.3.

La fase 3, presenta una estructura cristalina con poros definidos (sección 1.3) con dimensiones aproximadas de 4-8Å, además de exhibir propiedades adsorptivas ya que el proceso de deshidratación es reversible⁵⁹. Este material podría ser un buen adsorbente de moléculas pequeñas como hidrógeno y metano, ya que sus diámetros cinéticos son: 2.89Å para el hidrógeno y 3.8Å para el metano⁹², los cuales son menores que las dimensiones de los poros de este material que son de 4y 8Å (sección 1.3).

Tabla 7. Datos cristalográficos de la fase 3 del succinato de níquel

	<i>Fase reportada</i>	<i>Fase obtenida</i>
Fórmula molecular	[Ni ₇ (C ₄ H ₄ O ₄) ₄ (OH) ₆ 3H ₂ O]·7H ₂ O	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	
a (Å)	7.8597(1)	7.858(6)
b (Å)	18.8154(3)	18.83(1)
c (Å)	23.4377(4)	23.46(2)
β°	92.0288(9)	92.00(3)
Volumen (Å ³)	3463.9(4)	3470(5)
Densidad (g/cm ³)	2.137	2.129

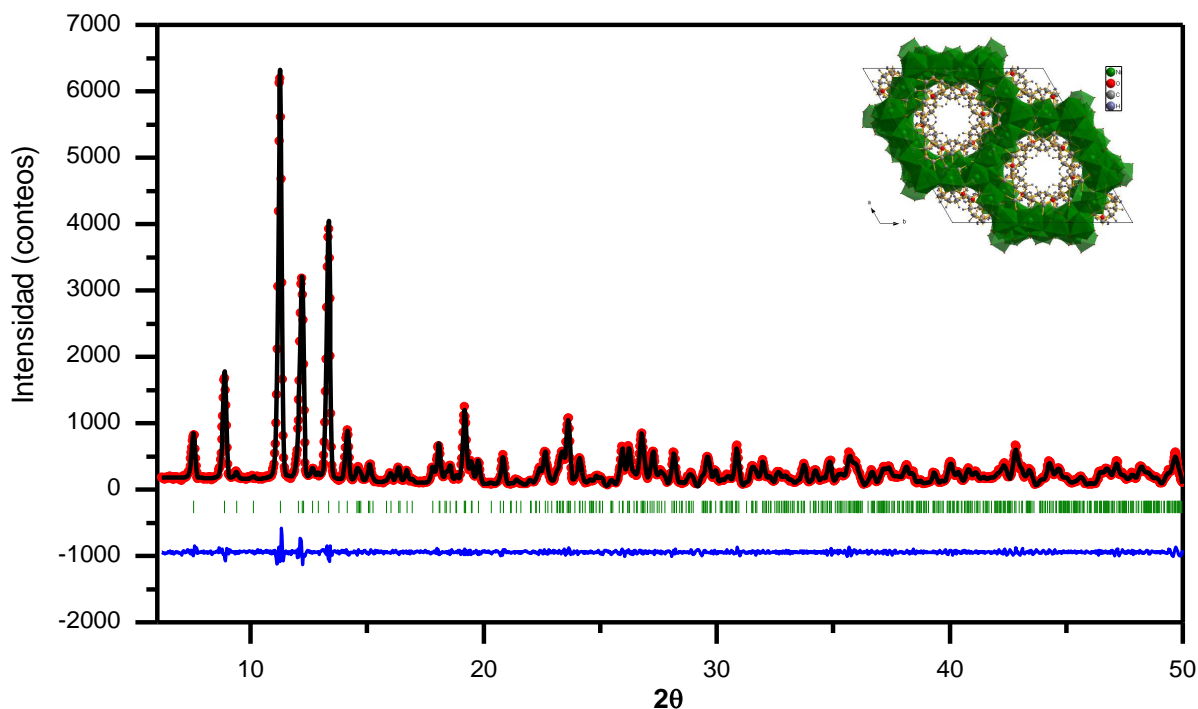


Figura 11. Refinamiento por Le Bail de la fase 3 del succinato de níquel. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores y las líneas verdes indican las posiciones de los máximos de difracción.

Análisis termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico (Figura 12), se evidenciaron la presencia de varios procesos térmicos. El primer proceso corresponde a una pérdida de peso de 10.72% la cual se le asignó a moléculas de agua de hidratación, ya que coincide con el valor calculado (Tabla 8) y tiene lugar desde que comienza el calentamiento hasta una temperatura de 92°C. Posteriormente, el segundo evento, que implica una pérdida del 4.478% de peso, se le asigna a moléculas de agua coordinadas a la estructura (valor calculado 4.67%, Tabla 8), la cual comienza a una temperatura de 92°C y culmina a 244°C. Finalmente, se observa una pérdida de peso del 44.4% que corresponde a la descomposición del ligante y la evolución de los grupos hidroxilo (valor calculado 46.16%, Tabla 8).

La asignación de pérdidas de peso al termograma de la fase 3 (Figura 12), confirmó la presencia de moléculas de agua de hidratación y coordinadas, lo cual coincide con los resultados obtenidos por espectroscopia en el infrarrojo y difracción de rayos X.

En la Tabla 8 se realiza una comparación entre las pérdidas obtenidas experimentalmente con las teóricas y las reportadas. Las diferencias con la fase reportada se debe a que las condiciones de análisis fueron diferentes: el análisis reportado se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno y el experimental se lleva a cabo bajo una atmósfera de aire, por lo que el residuo final es níquel para el caso reportado y óxido de níquel para el caso experimental. Con respecto a las pérdidas teóricas y observadas, existen pequeñas diferencias no significativas.

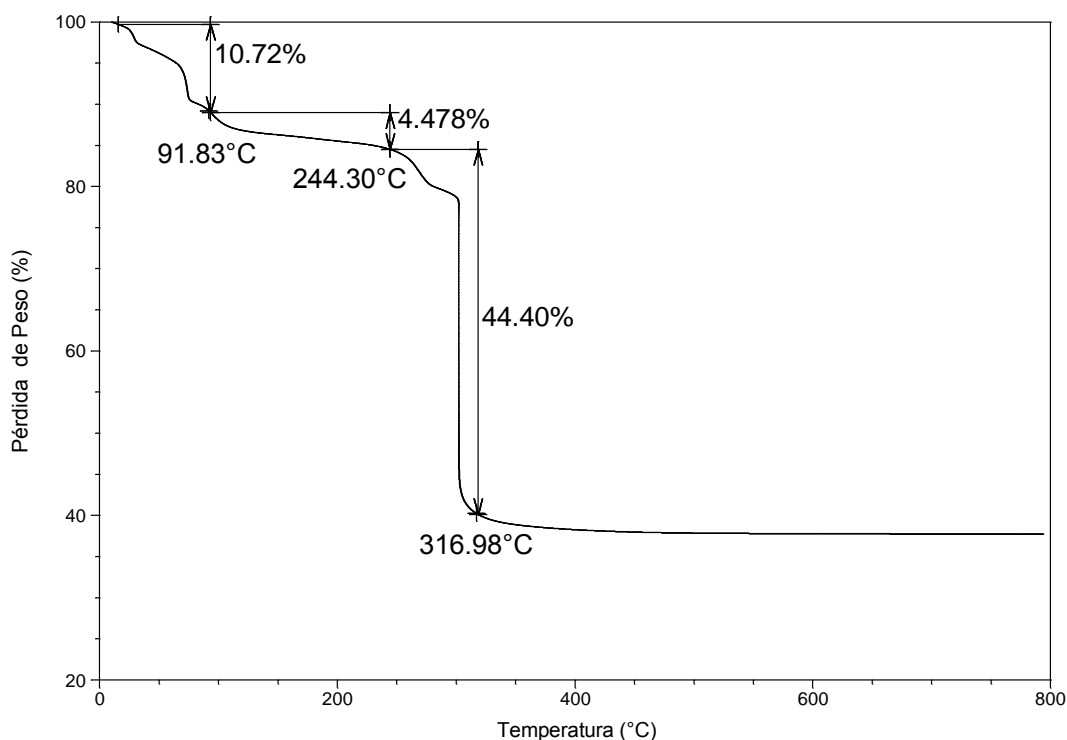


Figura 12. Termograma de la fase 3 del succinato de níquel

Tabla 8. Pérdidas en peso de la fase 3 del succinato de níquel: teóricas, reportadas y experimentales.

<i>Pérdida</i>	<i>% Teórico</i>	<i>% Reportado</i>	<i>% Observado</i>
7H ₂ O hidratación	10.72%	9.9%	10.72%
3H ₂ O coordinadas	4.67%	4.3%	4.478%
C ₁₆ H ₂₂ O ₂₂	46.16%	-----	44.4%
Residuo Final	38.45%(NiO)	(Ni)	40.4%(NiO)

3.3 Caracterización de la fase 4 del succinato de níquel

Espectroscopia en el infrarrojo

La fase 4, presenta la banda de OH de tensión en un intervalo de frecuencia de 3591-3017 cm⁻¹ (Figura 10c), la cual es una indicación de que esta fase puede presentar moléculas de agua y/o grupos OH en su estructura. La ausencia de la banda de tensión del grupo C=O presente en el ácido succínico con una frecuencia de 1678cm⁻¹ (Figura 10a, Tabla 6), es la indicación de que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión succinato, por lo que se presentan las bandas COO⁻ de tensión asimétrica ($\nu= 1552 \text{ cm}^{-1}$, Tabla 6) y simétrica ($\nu= 1411 \text{ cm}^{-1}$, Tabla 6).

Difracción de rayos X

Mediante difracción de rayos X se obtuvo el patrón de polvos de la fase 4, durante el indexado, se inició una búsqueda de los parámetros de celda en los sistemas cristalinos romboédrico y monoclinico ya que en estos sistemas se encuentran las fases reportadas, como no fue posible encontrar una solución en estos sistemas se hizo una exploración en el sistema triclinico obteniendo una única solución, con los parámetros de celda siguientes:

$a= 19.50(2)\text{\AA}$, $b= 19.55(1)\text{\AA}$, $c= 12.73(1)\text{\AA}$, $\alpha= 29.74(4)^\circ$, $\beta= 149.64(4)^\circ$ y $\gamma= 149.62(4)^\circ$, con figuras de merito $M= 10.2$ y $F=19.6$. Posteriormente, la búsqueda de posibles grupos espaciales fue muy sencilla ya que este sistema cristalino sólo posee dos grupos espaciales P1 y P-1, por lo que se optó por el grupo espacial usado con más frecuencia: P-1, según la PDF^{VII}. Posteriormente, se realizó un refinamiento por el método de Le Bail (**Figura 13**), el cual permitió refinar los parámetros de celda (Tabla 9) encontrados por el indexado sin conocer los parámetros atómicos. Conjuntamente, por picnometría se determinó la densidad de la muestra (Tabla 9) y se realizó el cálculo de Z. La densidad de la fase 4 es menor a la de la fase 3 ya que posee un número menor de átomos de níquel en su estructura.

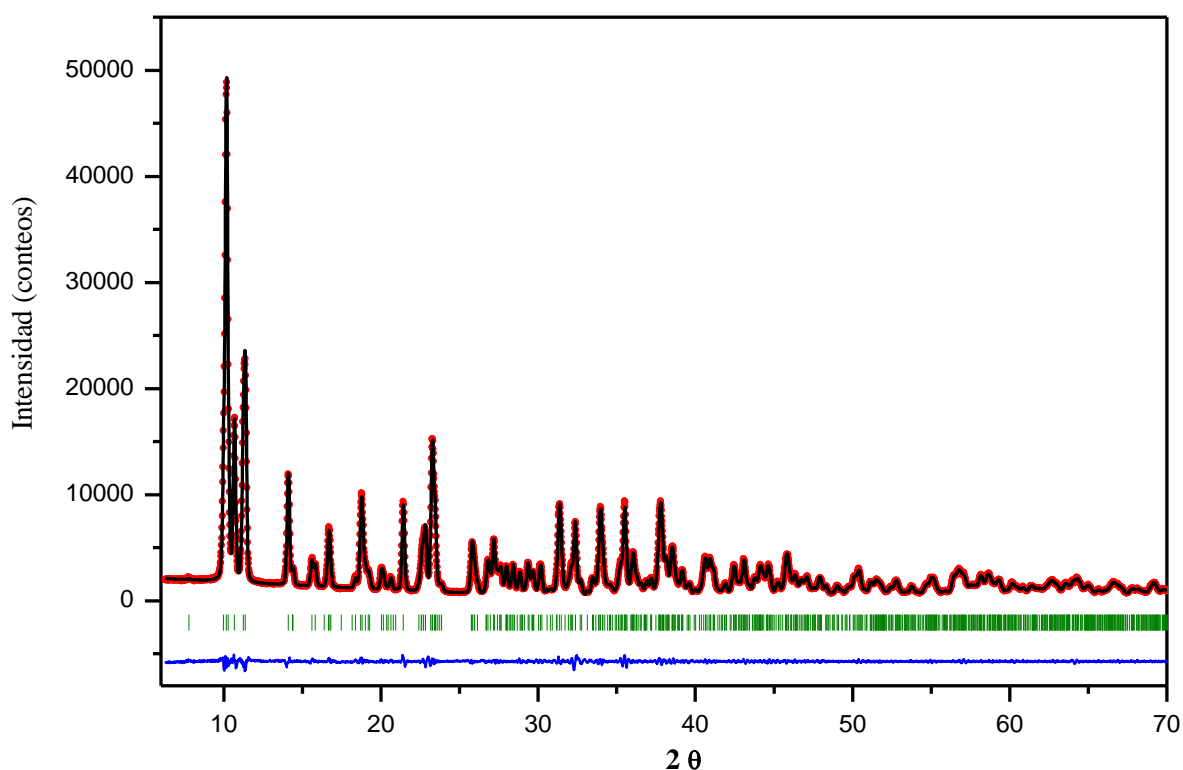


Figura 13. Refinamiento por Le Bail de la fase 4 del succinato de níquel. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores y las líneas verdes indican las posiciones de los máximos de difracción.

^{VII} Del inglés *Powder Diffraction File*, Base de datos de patrones de difracción.

Tabla 9. Datos cristalográficos de la fase 4 del succinato de níquel

Sistema cristalino	Triclínico
a(Å)	19.4615(5)
b(Å)	19.5310(4)
c(Å)	12.7225(3)
α (°)	29.6433(5)
β (°)	149.8205(5)
γ (°)	149.8204(6)
V(Å ³)	1071.19(4)
Grupo espacial	P-1
Z	3
Densidad (g/cm ³)	1.93

Análisis termogravimétrico

En el termograma de la fase 4 del succinato de níquel (Figura 14), el primer evento térmico presenta una pérdida de peso de 5.369%, la cual comienza a temperatura ambiente y culmina a los 144.48°C y se le atribuye a moléculas de agua en la estructura, el segundo evento térmico comienza a 144.48°C y finaliza a los 298.02°C con una pérdida de peso de 6.578% y se considera que pertenece a la evolución de grupos hidroxilo presentes en el enrejado, el tercer evento térmico con una pérdida de peso de 45.10%, inicia a 298.02°C y termina a los 409.29°C y se le asigna a la descomposición de las cadenas orgánicas, quedando como residuo óxido de níquel.

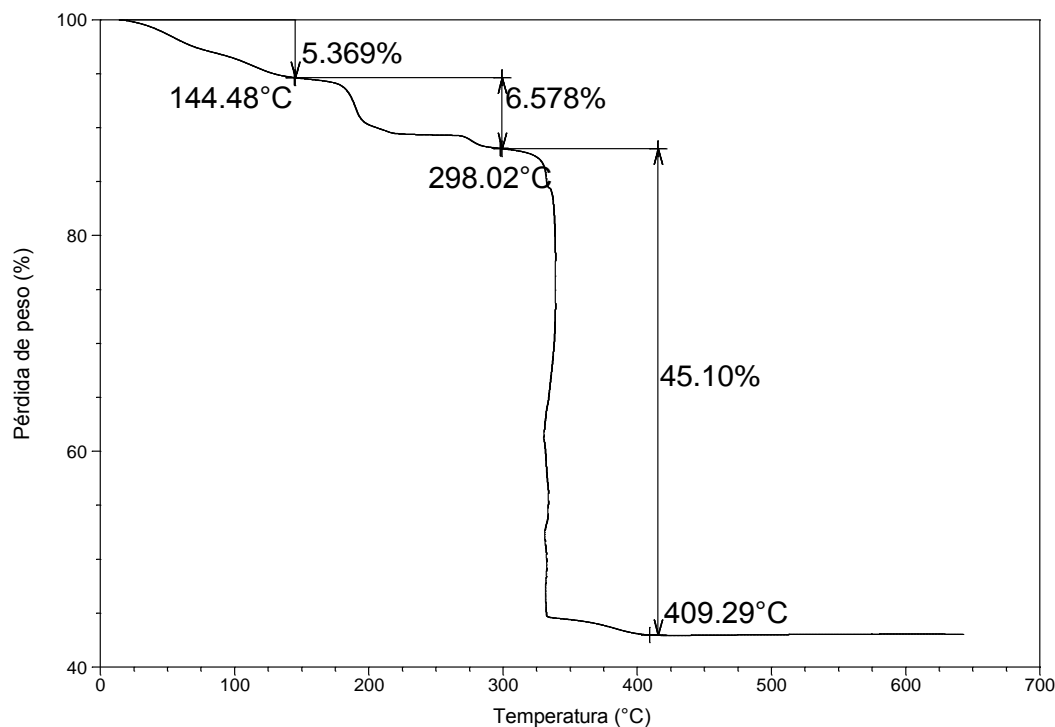


Figura 14. Termograma de la fase 4 del succinato de níquel

Para llevar a cabo la propuesta inicial de una fórmula molecular, se comenzó determinando los átomos de níquel presentes en el óxido de níquel, considerando que el oxígeno presente en el óxido de níquel es tomado del aire, ya que el experimento se realiza bajo una atmósfera de aire. De la misma manera se determinó el número de cadenas orgánicas del anión succinato que se descomponen, el número de grupos hidroxilo y el número de moléculas de agua. Además, se realizó un balance de cargas para corroborar que la fórmula molecular es correcta. La fórmula molecular propuesta es $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

El balance de cargas realizado a la fórmula molecular se muestra en la Tabla 10, en la cual se puede observar que las moléculas de agua no participan en el balance de cargas ya que su carga es neutra. La carga total de la Fase 4 es cero por lo que la fórmula molecular propuesta es admisible en cuanto al balance de cargas. La comprobación de las pérdidas teóricas con las experimentales asignadas se muestra en la Tabla 11, en la cual se puede observar que las pérdidas teóricas y experimentales no presentan diferencias significativas, por lo que la fórmula molecular propuesta es aceptable.

Tabla 10. Balance de cargas de la fase 4

<i>Molécula</i>	<i>carga</i>	<i># de moléculas</i>	<i>Carga*# de moléculas</i>
Ni	2+	3	6+
(C ₄ H ₄ O ₄)	2-	2	4-
OH	1-	2	2-

Tabla 11. Análisis de las pérdidas de peso en el termograma

<i>Número de moléculas</i>	<i>PM(g/gmol)</i>	<i>% peso teórico</i>	<i>% pérdida experimental</i>
3 NiO	224.07	43.32%	42.952%
2 (C ₄ H ₄ O ₄)	232.144	44.88%	45.10%
2 (OH)	34	6.57%	6.578
1.5 (H ₂ O)	27	5.22%	5.369
Total	517.214	99.99%	99.999%

Determinación de los modos de coordinación del anión succinato

Los modos de coordinación del anión succinato en los succinatos de níquel son muy diversos y van desde el tetradentado bimetálico hasta el tetradentado hexametálico (sección 1.4), lo que complica la determinación estructural de estos compuestos.

Cuando se superponen los espectros de infrarrojo (Figura 15) se observa una gran diferencia en la banda de tensión del grupo OH lo que hace suponer que se está en presencia de dos compuestos con grados de hidratación diferentes. No obstante, al observar las bandas correspondientes a los carboxilatos (bandas COO⁻ asimétricas y simétricas, Tabla 12) vemos que existen coincidencias. Sin embargo, la primera banda de COO⁻ asimétrica de la fase 4 que se presenta en 1620 cm⁻¹ podría pertenecer al doblaje del H-O-

H^{13, 14}, por lo que se realizó una deshidratación de la muestra para definir la pertenencia de esta banda. Este análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 150°C, para corroborar que la deshidratación se llevó a cabo, se superpusieron el termograma completo de la muestra y el termograma de la deshidratación (Figura 16). Posteriormente, se obtuvo su espectro de infrarrojo, el cual al ser comparado con el espectro de infrarrojo de la muestra hidratada (Figura 17) se observa, en el espectro infrarrojo de fase deshidratada, la presencia de las bandas en 3479 cm⁻¹, 3339 cm⁻¹ y 3203cm⁻¹ que indica una pérdida de agua. Además, existen desplazamientos de muchas bandas que indican que la deshidratación se llevó a cabo. Sin embargo la primera banda de COO⁻ asimétrica presente en una frecuencia de 1620 cm⁻¹ no desapareció (Figura 17) por lo que ésta banda es la primera banda COO⁻ de tensión asimétrica del succinato de níquel.

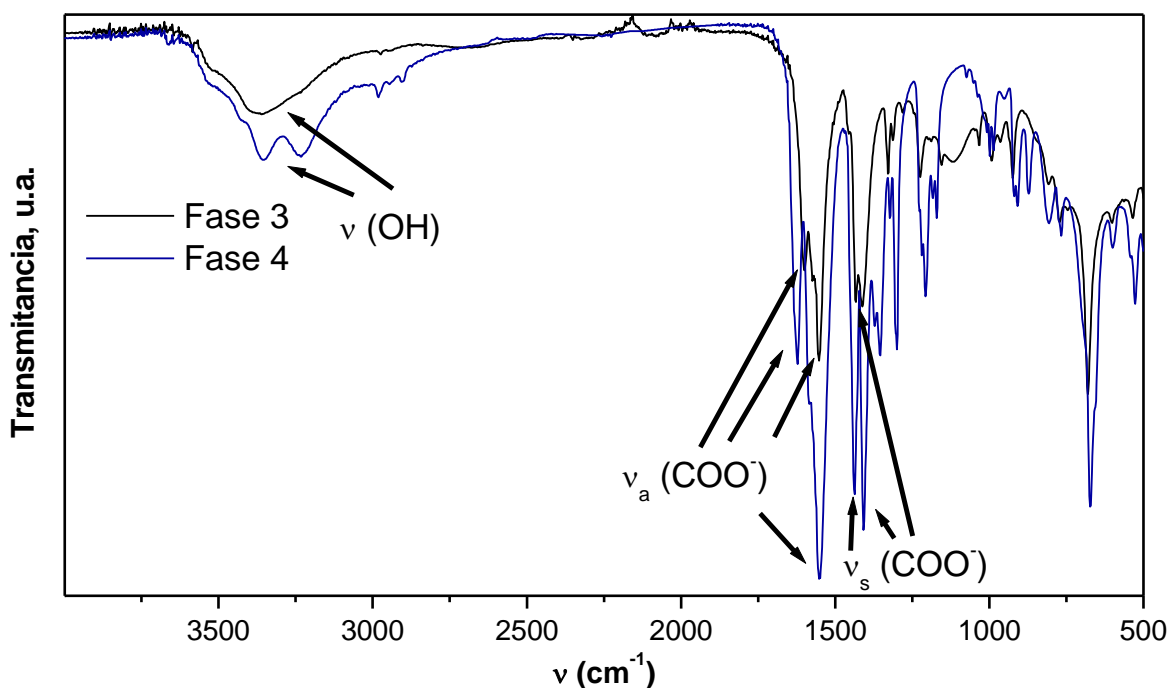


Figura 15. Superposición de los espectros de infrarrojo de los succinatos de níquel: fase 3 y fase 4

Tabla 12. Bandas de los carboxilatos correspondientes a los succinatos de níquel

	<i>Frecuencia (cm⁻¹)</i>			
	$(COO^-)_{a1}$	$(COO^-)_{a2}$	$(COO^-)_{s1}$	$(COO^-)_{s2}$
<i>Fase 3</i>	1600	1552	1434	1411
<i>Fase 4</i>	1620	1552	1437	1411

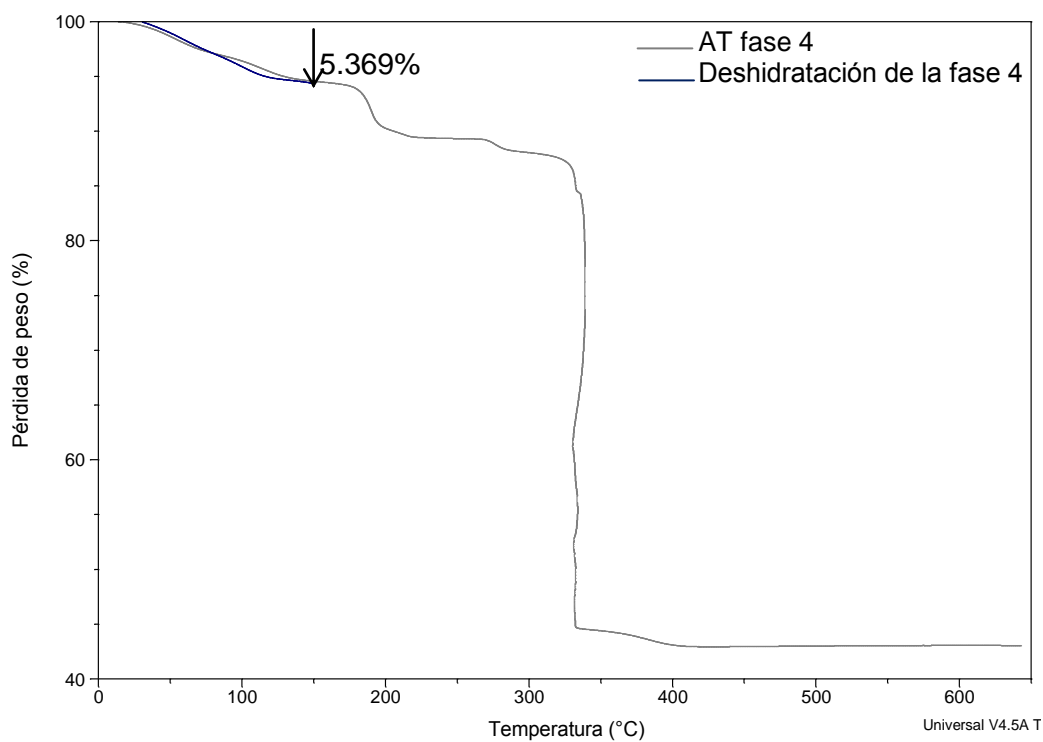


Figura 16. Termograma de la deshidratación de la fase 4.

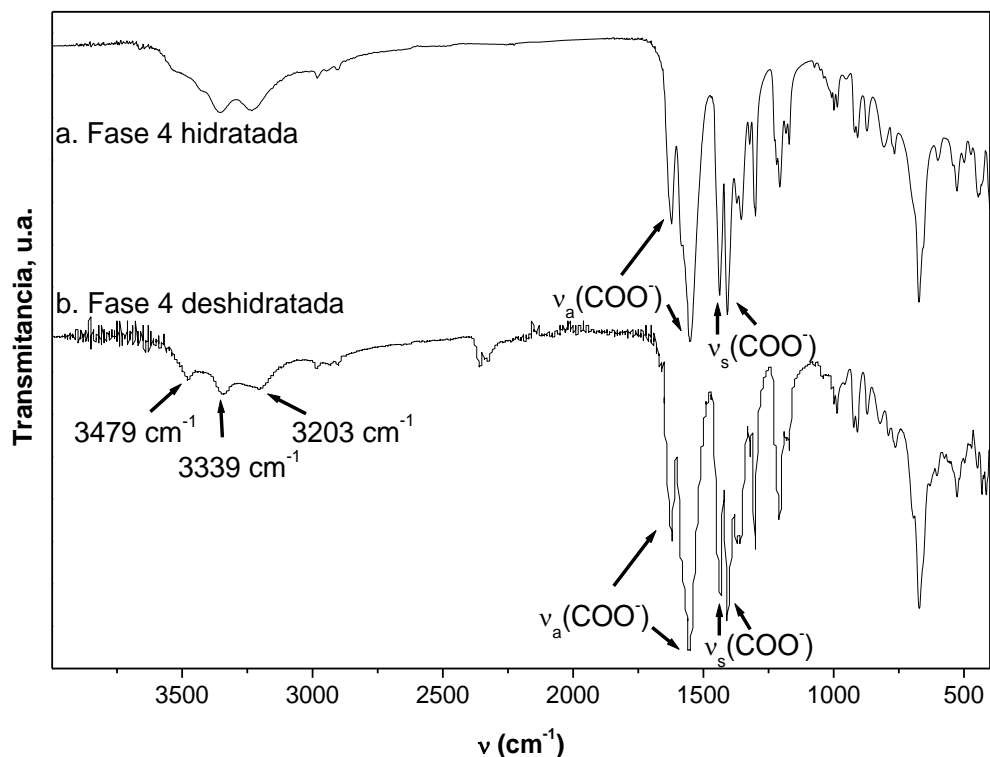


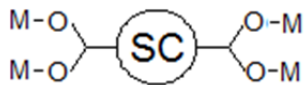
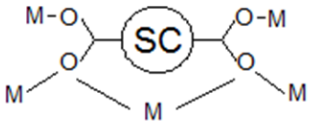

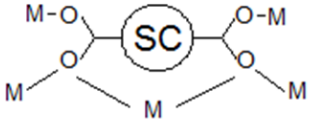
Figura 17. Espectros de infrarrojo de la fase 4 hidratada y deshidratada

La diferencia más importante; y que da la pauta para decir que por lo menos un modo de coordinación es desigual en los compuestos, se encuentra en la primera banda asimétrica de ambos espectros (Figura 15), ya que esta banda se presenta en 1600cm^{-1} en la fase 3 y en 1620cm^{-1} en la fase 4 (Tabla 12), lo que representa una diferencia de 20 unidades, las bandas restantes presentan diferencias no significativas.

En la literatura se reporta¹⁵ que la diferencia de energía entre las bandas de COO^- es útil para determinar los modos de coordinación. Esto se lleva a cabo a través de la resta algebraica ($\Delta\nu$) de las frecuencias de vibración de la primera banda asimétrica con la segunda banda simétrica ($\Delta\nu_1$) y la segunda banda asimétrica con la primera banda simétrica ($\Delta\nu_2$). Los $\Delta\nu$ calculados para la fase 3, a partir del espectro infrarrojo (Tabla 13), son $\Delta\nu_1=189\text{cm}^{-1}$ y $\Delta\nu_2=118\text{cm}^{-1}$, de acuerdo con la literatura¹⁵, el $\Delta\nu_1=189\text{cm}^{-1}$ corresponde al modo de coordinación tetradentado tetrametálico y el $\Delta\nu_2=118\text{cm}^{-1}$ se le asignó al modo de coordinación tetradentado pentametálico. Al realizar el cálculo de los $\Delta\nu$

de la fase 4 (Tabla 13), se obtuvo las siguientes diferencias $\Delta\nu_1=209\text{cm}^{-1}$ y $\Delta\nu_2=115\text{cm}^{-1}$, debido a que el $\Delta\nu_2$ es semejante al $\Delta\nu_2$ de la fase 3, se supuso que ambas fases poseen el mismo modo de coordinación: tetradentado pentametálico y al $\Delta\nu_1=209\text{cm}^{-1}$ se le asignó el modo de coordinación tetradentado bimetalico, ya que el $\Delta\nu$ calculado para esta fase es mayor al $\Delta\nu$ del modo tetradentado pentametálico y tetradentado tetrametálico observados.

Tabla 13. Cálculo de los $\Delta\nu$ y asignación de los modos de coordinación de la fase 4

<i>Fase</i>	$\Delta\nu_1$	<i>Modo de coordinación</i>	$\Delta\nu_2$	<i>Modo de coordinación</i>
Fase 3	189	Tetradentado tetrametálico 	118	Tetradentado pentametálico 
Fase 4	209	Tetradentado bimetalico 	115	Tetradentado pentametálico 

Hasta el momento no ha sido posible la determinación de las posiciones atómicas. Sin embargo, con la información que se cuenta de las diferentes técnicas de caracterización se puede suponer que la estructura es porosa, ya que tiene una densidad menor que la fase 3.

3.4 Aspectos de las muestras que presenta una mezcla de la fase 3 y fase 4.

La mezcla de las fases 3 y 4 se presenta en diversas muestras obtenidas, por lo que es importante mencionar cómo se identificó la presencia de esta mezcla en las muestras que la contienen, mediante las diferentes técnicas de caracterización como son: la espectroscopia en el infrarrojo, la difracción de rayos X y el análisis térmico.

Espectroscopia en el infrarrojo

El espectro de infrarrojo de la mezcla (Figura 18a), exhibe similitudes con los espectros de infrarrojo de las fases 3 y 4, especialmente en las bandas de tensión del carboxilato: la primera banda de tensión asimétrica del COO^- de la mezcla es corta como la de fase la 3 (Figura 18b) y la segunda banda de tensión asimétrica del COO^- es ancha como la de la fase 4 (Figura 18c). Con respecto a las bandas de tensión simétrica y las bandas OH de tensión de la mezcla podemos observar que son semejantes a las de la fase 4. Los corrimientos que se presentan en el espectro de infrarrojo de la mezcla se deben a que éste es una combinación de los espectros de infrarrojo de las fases 3 y 4. La asignación de bandas del espectro infrarrojo de la mezcla se presenta en la Tabla 14.

La muestra estudiada en esta sección se obtuvo con una relación ligante:metal 3:5, una temperatura de 150 °C y un tiempo de reacción de un día, de acuerdo con el diseño experimental (ver Tabla 4). Debido a que las semejanzas, en el espectro de infrarrojo de esta muestra, son en mayor parte con el espectro de infrarrojo de la fase 4, se puede señalar que en este caso, el porcentaje molar de la fase 4 es mayor al porcentaje molar de la fase 3.

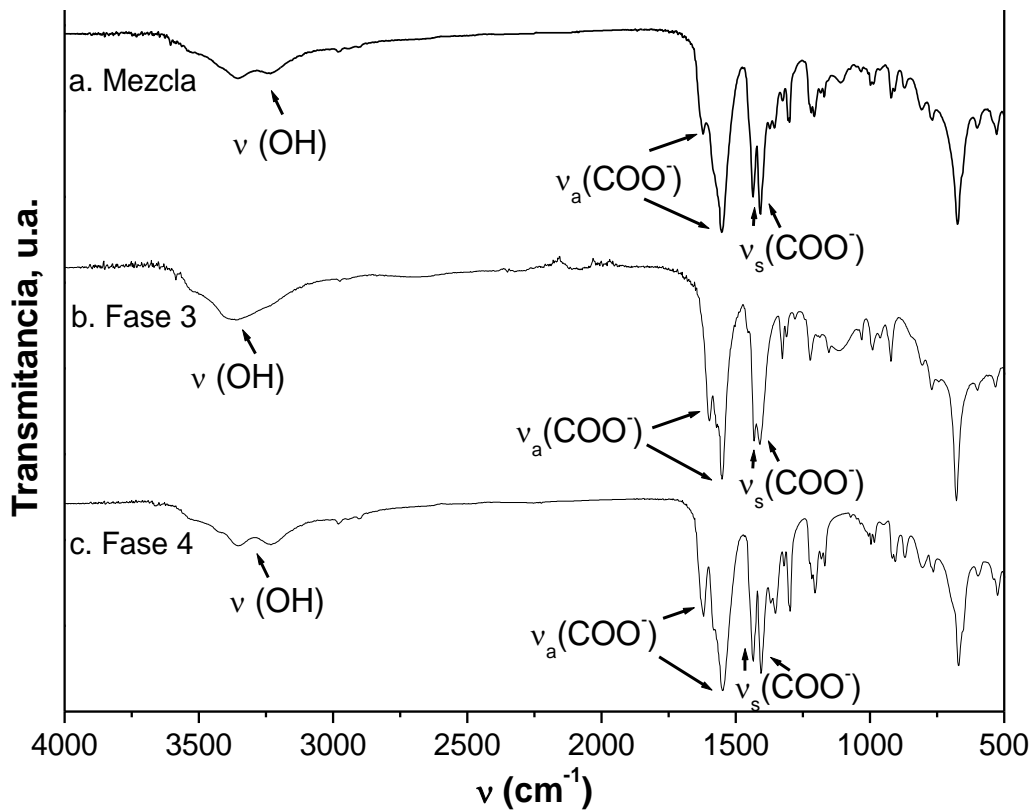


Figura 18. Espectros de infrarrojo de la fase 3, fase 4 y mezcla de éstas.

Tabla 14. Bandas características de la mezcla: fase 3 y fase 4

<i>Banda</i>	<i>Frecuencia, ν (cm^{-1})</i>
OH tensión	3591-3017
COO ⁻ tensión asimétrica	1623, 1548
COO ⁻ tensión simétrica	1436, 1405

Difracción de rayos X

Por medio de difracción de rayos X se corroboró la presencia de una mezcla de fases en algunas muestras obtenidas de acuerdo con el diseño experimental. Las fases que se

hallaron en mezcla fueron las fases 3 y 4, para confirmar estos resultados se realizó un refinamiento por el método de Le Bail (Figura 19). Comparando con los datos cristalográficos de las fases 3 y 4 (Tabla 7, Tabla 9 y Tabla 15), observamos que no existen diferencias significativas, por lo tanto, este refinamiento confirma la presencia de las dos fases en la muestra, situación que se repite en varias muestras del diseño experimental.

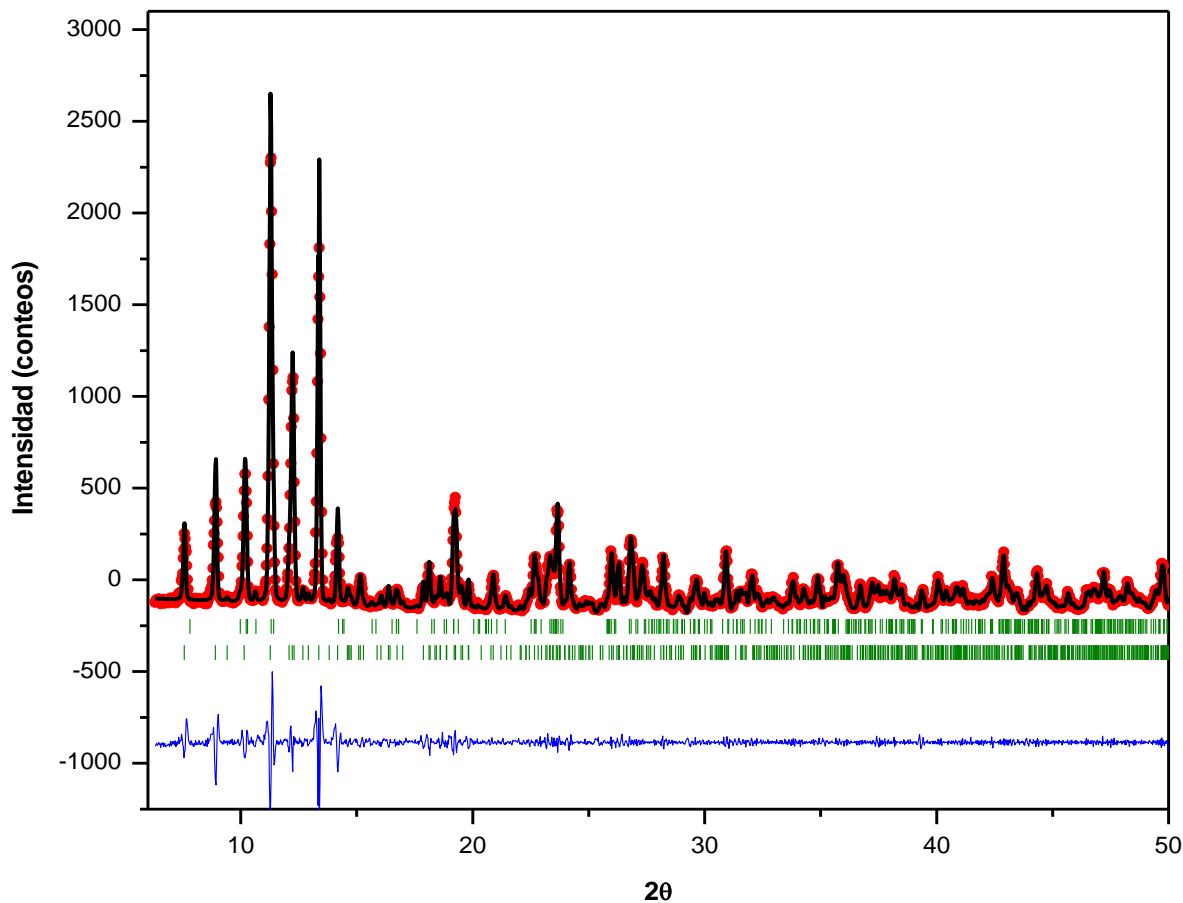


Figura 19. Refinamiento por Le Bail de la muestra que presenta mezcla de la fase 3 y fase 4. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores, las líneas verdes superiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la fase 3 y las líneas verdes inferiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la fase 4.

Tabla 15. Datos cristalográficos de las fases 3 y 4 obtenidos del refinamiento por el método de Le-Bail de la mezcla que contiene ambas fases

	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
a(Å)	7.8574(4)	19.451(1)
b(Å)	18.823(1)	19.527(1)
c(Å)	23.440(1)	12.7111(6)
α (°)	90	29.673(1)
β (°)	92.026(3)	149.802(1)
γ (°)	90	149.827(1)
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	P-1

Análisis termogravimétrico

Con el objetivo de estudiar el comportamiento térmico de la mezcla de las fases 3 y 4, se mezclaron a partes iguales en masa ambas fases y se realizó un análisis termogravimétrico. En el termograma de la muestra resultante (Figura 20), no se distinguen los procesos de descomposición de ambas fases. Se esperaba que el comienzo del evento térmico correspondiente a la descomposición del ligante orgánico de la fase 3 fuese a 244.3°C (punto A en la Figura 20) y el inicio de un segundo evento térmico correspondiente a la descomposición del ligante orgánico de la fase 4 fuese a 298.02°C (punto B en la Figura 20), lo que impidió utilizar este análisis en un análisis cuantitativo de fases.

El primer evento térmico corresponde a la pérdida de moléculas de agua de hidratación y coordinadas en ambas fases, la cual comienza a temperatura ambiente y culmina a 154.71°C con una pérdida de peso de 10.68%, el segundo evento térmico corresponde a una pérdida de peso del 45.84% la cual se le tribuye a la descomposición de la cadena orgánica junto con los grupos hidroxilo la cual inicia a 154.71°C y termina a 299.01°C, para tener como producto final óxido de níquel.

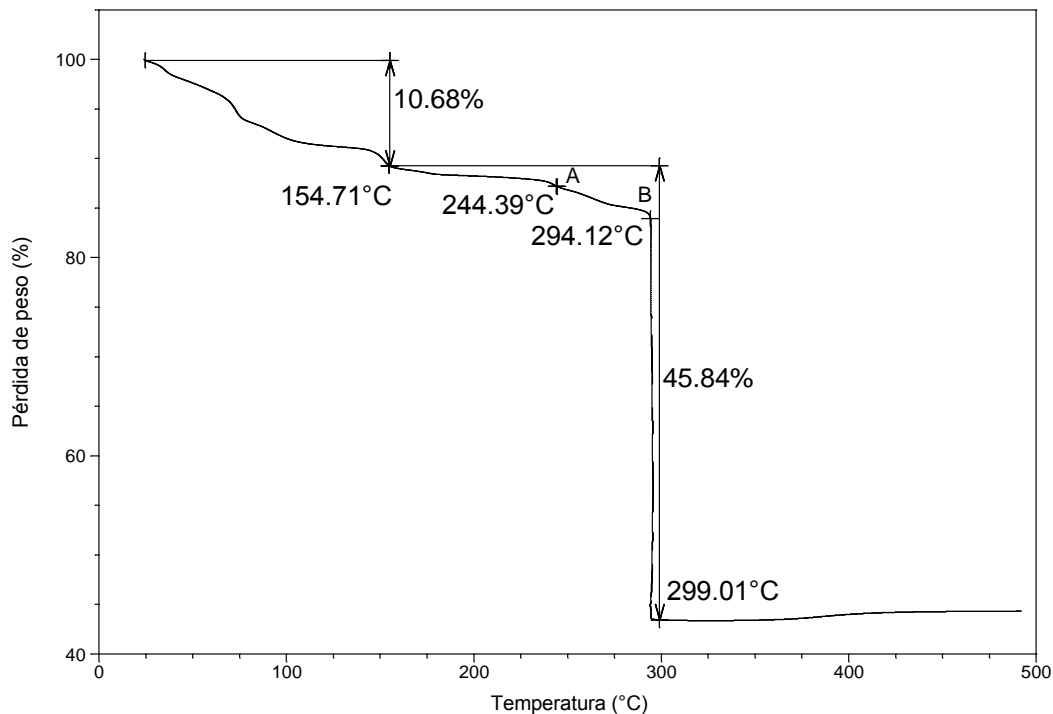


Figura 20. Termograma de la mezcla: fase 3 y fase 4 (50% en peso de cada fase)

En la Tabla 16 se realiza una comparación entre las pérdidas obtenidas experimentalmente con las teóricas, en la cual se observa que no existen diferencias significativas, lo que valida las asignaciones realizadas.

Tabla 16. Pérdidas en peso de la mezcla: fase 3 y fase 4 del succinato de níquel: teóricas y experimentales.

<i>Pérdida</i>	<i>% Teórico</i>	<i>% Observado</i>
Moléculas de H ₂ O	10.64%	10.68%
Grupos hidroxilo y cadenas orgánicas	42.91%	45.84%
Residuo Final: NiO	46.45%	43.48%

Capítulo 4

Diagramas de cristalización y relación de las variables con la formación de las fases

En este capítulo, se retomaron los aspectos más importantes de los estudios realizados por Forster^{12, 55}, en los cuales se demostraron que la temperatura es la variable más importante en la síntesis de succinatos de cobalto, ya que ésta determina la dimensionalidad del enrejado, la incorporación de moléculas de agua y grupos hidroxilo a la estructura. Esto es, a mayor temperatura la dimensionalidad del enrejado aumenta, se obtienen fases más densas, se logra la incorporación de iones hidroxilo y disminuye el número de moléculas de agua presentes en los sólidos estudiados. También se encontraron los efectos de la concentración del ácido succínico y la base, además del tiempo de reacción. Con una mayor concentración de la base favorece la incorporación de grupos hidroxilo y moléculas de agua al enrejado, además de formarse estructuras más condensadas; y un menor tiempo de reacción permite la agregación de grupos hidroxilo y moléculas de agua a los productos.

De acuerdo al diseño experimental propuesto en este trabajo, se sintetizaron veintisiete muestras bajo tres diferentes niveles de cada variable (temperatura, tiempo y relación ligante:metal) involucrada en las condiciones de síntesis (ver Tabla 4). Esto con el fin de realizar los respectivos diagramas de cristalización y determinar el efecto de las variables involucradas en la formación de los productos obtenidos. Los diagramas de cristalización son muy útiles, ya que se emplean para representar gráficamente las fases obtenidas de cada muestra sintetizada, lo que hace posible una cómoda interpretación de los resultados. Las fases que se hallaron en las diferentes muestras, como ya se mencionó en el capítulo

anterior; son la fase 3 pura y la fase 4 pura, además de la mezcla de éstas; también se encontró Paraotwayita ($\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$) pura y en mezcla con la fases 3 o 4 (Figura 21).

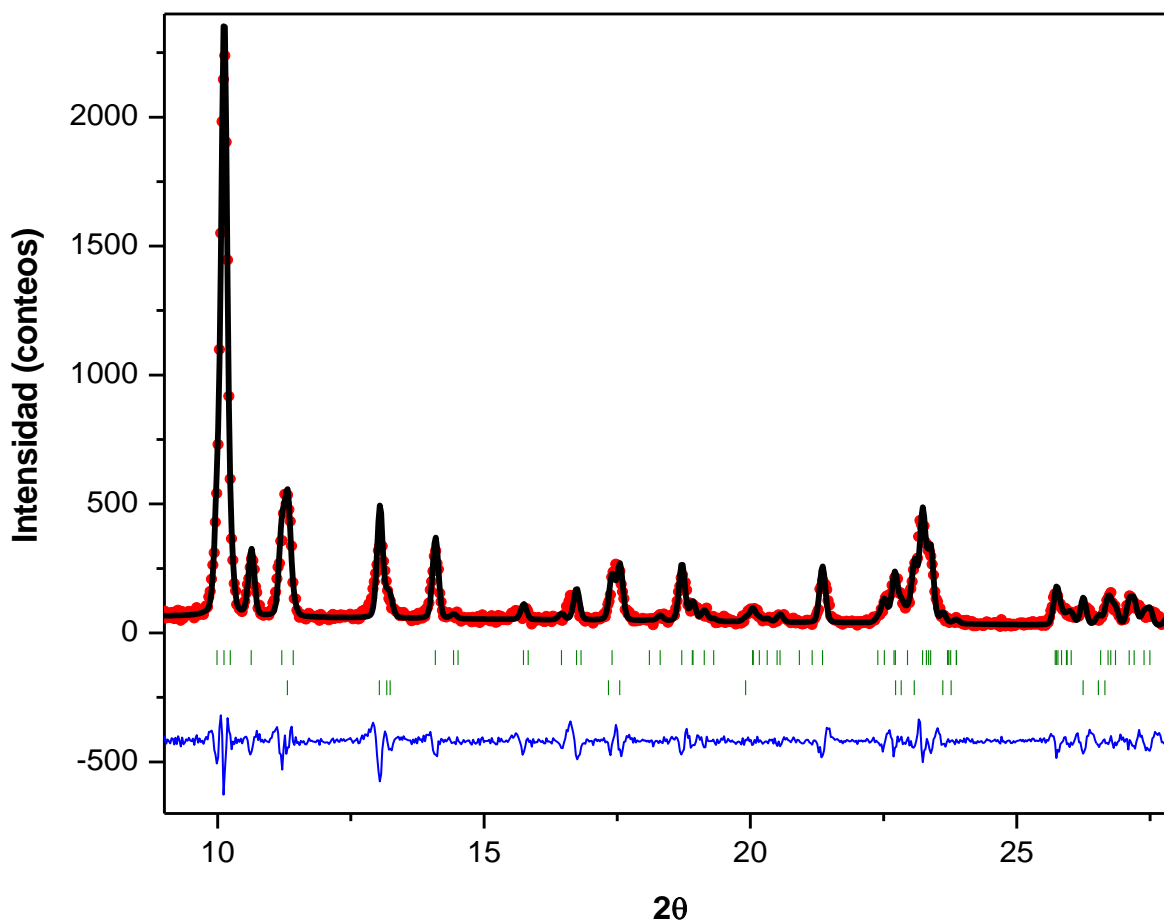


Figura 21. Refinamiento por Le Bail de la mezcla: fase 4 y Paraotwayita. Los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra el patrón calculado, la línea azul es la diferencia de los dos anteriores, las líneas verdes superiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la fase 4 y las líneas verdes inferiores indican las posiciones de los máximos de difracción de la paraotwayita.

El tiempo de reacción es el primer factor que permanece constante para llevar a cabo los diagramas de cristalización correspondientes y analizar la relación de las variables en la síntesis de los succinatos de níquel. Por lo tanto, estos diagramas se encuentran en función de la relación ligante:metal y la temperatura de reacción. Cuando el tiempo de reacción es 1 día (Figura 22a) y 5 días (Figura 22c), los diagramas de cristalización son idénticos, es

decir; las fases puras y mezclas presentes en ambos diagramas de cristalización son análoga, a diferencia del tiempo de 3 días (Figura 22b). Cuando el tiempo es de 1 y 5 días solo se logró obtener una fase pura: la fase 3, en contraste con un tiempo de 3 días con el cual se lograron obtener dos fase puras: la fase 3 y 4. En el primer caso, cabe señalar que la obtención de paraotwayita no se considera como una fase importante ya que no se trata de un succinato de níquel que son los materiales objeto de estudio en este trabajo.

Por otra parte, si se deseara obtener la fase 4 minimizando el gasto de energía los diagramas de cristalización pudieran ser de utilidad. En la Figura 22a, al pasar de una temperatura de 150 a 180°C existe una transición de una mezcla de las fases 3 y 4 a una mezcla de la fase 4 con paraotwayita, es decir; esta transición implica el termino de la formación de la fase 4 y el comienzo de la formación de paraotwayita, por lo que si empleásemos una temperatura intermedia entre 150 y 180°C y una relación ligante:metal equimolar, es probable que se favorezca la formación de la fase 4 pura, ya que como se muestra en el diagrama de cristalización, a esta temperatura intermedia el equilibrio sería desplazado hacia la formación de la fase 4.

Además, si se deseara emplear el tiempo de 3 días, para obtener otros escenarios y conseguir la fase 4 pura, del mismo modo que en el caso anterior, tendría que escogerse una temperatura intermedia entre 150 y 180°C con relaciones ligante-metal 3:3 y 5:3.

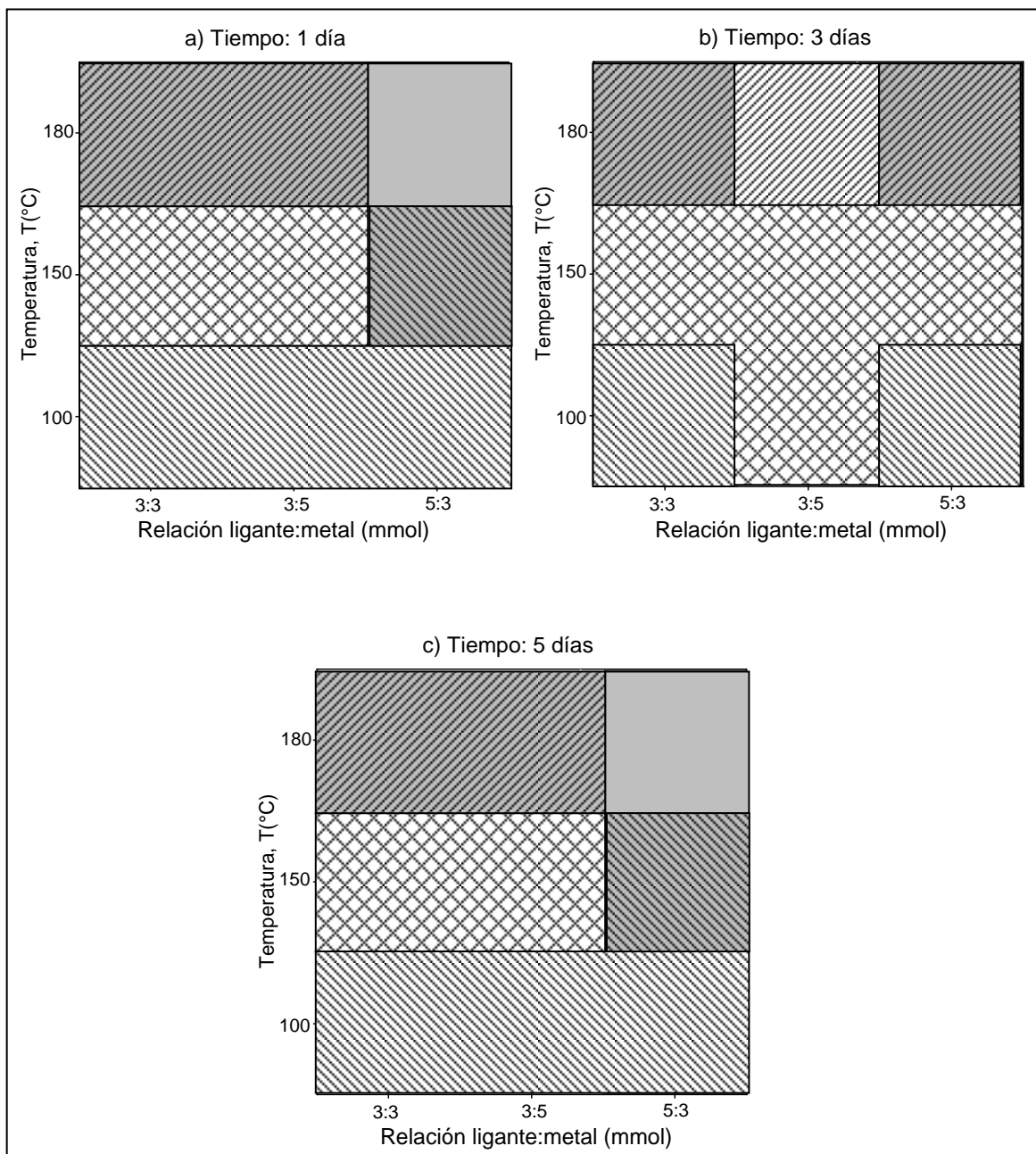








Figura 22. Diagramas de cristalización del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ en función de la relación ligante:metal y la temperatura, permaneciendo constante el tiempo de reacción. Fase 3 pura del succinato de níquel, ; fase 4 pura del succinato de níquel, ; paraotwayita, ; mezcla de las fases 3 y 4 del succinato de níquel ; mezcla de la fase 3 y la paraotwayita  y mezcla de la fase 4 y la paraotwayita, .

Los diagramas de cristalización en función del tiempo y temperatura de reacción, permaneciendo constante la relación ligante:metal, muestran que con una relación ligante:metal equivalente a una temperatura de 100°C, sin importar el tiempo de reacción, se obtiene la fase 3 pura (Figura 23a). Lo mismo ocurre cuando la proporción del ligante es mayor a la del metal (Figura 23c). Sin embargo, cuando la proporción del metal es mayor a la de ligante a 100°C con un tiempo de 3 días se obtiene una mezcla de las fases 3 y 4 (Figura 23b). Esto sugiere que la formación de la fase 4 está estrechamente relacionada con el incremento de la proporción del metal.

Por otro lado, si se deseará obtener la fase 4 con condiciones de reacción diferentes, basta con observar el diagrama de cristalización representado en la Figura 23a (relación ligante:metal equimolar), en el cual se puede observar, de igual manera que en los diagramas anteriores, que con una temperatura intermedia entre 150 y 180°C se obtendría la fase 4. De manera semejante, ocurre con una relación mayor del ligante y un tiempo de reacción de 3 días; y con una proporción mayor del metal y un tiempo de reacción igual a 1 y 5 días, se tendría que emplear, de forma equivalente una temperatura entre 150 y 180°C.

Como se observa en los diagramas de cristalización analizados, en la mayoría de los casos, una temperatura entre 150°C y 180°C nos asegura la formación de la fase 3 sin importar el tiempo de reacción y la relación ligante:metal, y la formación de la fase 3 pura se da en general a 100°C exceptuando un solo caso el cual implica 3 días de tiempo de reacción y una relación ligante:metal mayor del metal que da como resultado la formación de una mezcla de la fase 3 y 4.

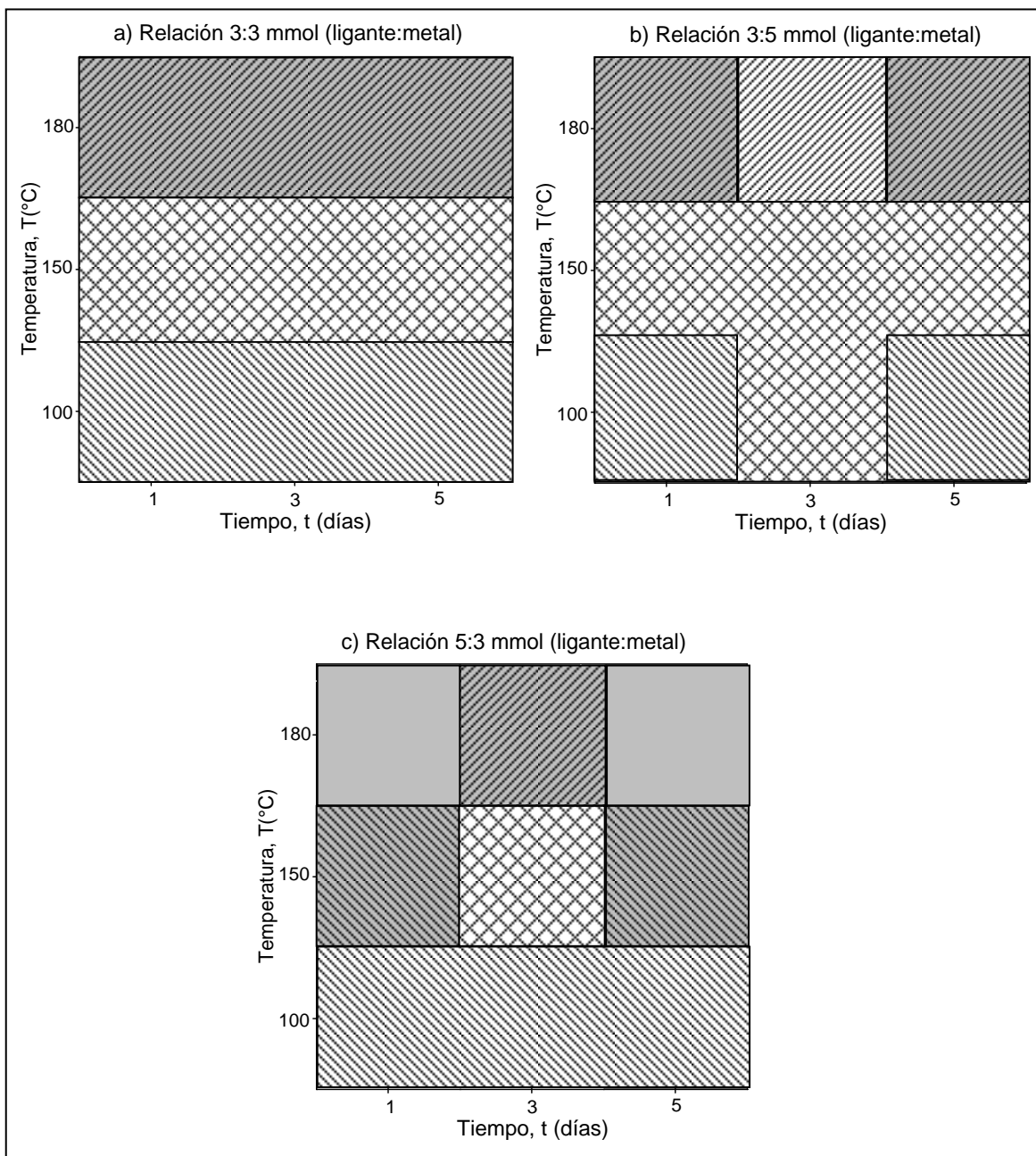








Figura 23. Diagramas de cristalización del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$, en función del tiempo y temperatura de reacción, permaneciendo constante la relación ligante:metal. Fase 3 pura del succinato de níquel, ; fase 4 pura del succinato de níquel, ; paraotwayita, ; mezcla de las fases 3 y 4 del succinato de níquel ; mezcla de la fase 3 y la paraotwayita  y mezcla de la fase 4 y la paraotwayita, .

Finalmente, analizando la variable temperatura de reacción (Figura 24), permaneciendo ésta constante en los diagramas de cristalización y modificando tiempo de reacción y relación ligante:metal, observamos que a una temperatura de 100°C solo se encuentra una fase pura: fase 3, a 150°C no se observa la formación de fase pura alguna, debido a que en todas las muestras se identificó mezcla de fases, ya sea de las fase 3 y 4 o de la fase 3 y paraotwayita; y a 180°C la fase pura que se halló fue la fase 4, el resto de las muestras en su mayoría son mezclas de la fase 4 y paraotwayita y en minoría la formación de paraotwayita.

Por lo tanto, retomando las condiciones con las que se obtienen las fases 3 y 4 puras, se puede llevar a cabo una comparación con el análisis realizado por Forster. La fase 3, $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo con 1 día de tiempo de reacción, 100°C y una relación (ligante:metal) 3:3 y la fase 4, $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ se consiguió con 3 días de tiempo de reacción, una temperatura de 180°C y una relación (ligante:metal) 3:5. Por lo cual, la única influencia de la relación ligante:metal radica en que una proporción mayor del metal a la del ligante favorece la formación de la fase 4. En la obtención de la fase 3 puede emplear el tiempo más economizador y 3 días son suficientes para obtener la fase 4. Con respecto a la temperatura y empleando los criterios hallados por Forster, se encuentra que, se cumple que al incrementar la temperatura disminuye el número de moléculas de agua de hidratación y coordinadas ya que la fase 3 contiene 3 moléculas de agua coordinadas y 7 de hidratación a diferencia de la fase 4 que solo posee 1.5 moléculas de agua; la incorporación de los grupos hidroxilo, según Forster, se observa en las muestras formadas a temperaturas superiores a los 100°C, en este caso la temperatura mínima del diseño experimental son 100°C por lo tanto ambas fases presentan grupos hidroxilo y se cumple éste segundo criterio; de acuerdo con Forster, con el aumento de la temperatura las fases son más densas, lo cual no se corrobora ya que la densidad de la fase 4 (Tabla 9) es menor que la fase 3 (Tabla 7), debido a que el número de átomos metálicos y moléculas de agua es menor, finalmente la dimensionalidad de las fase 4 no fue determinada pero se supone que esta fase es porosa debido a que la densidad de ésta fase es menor que la fase 3.

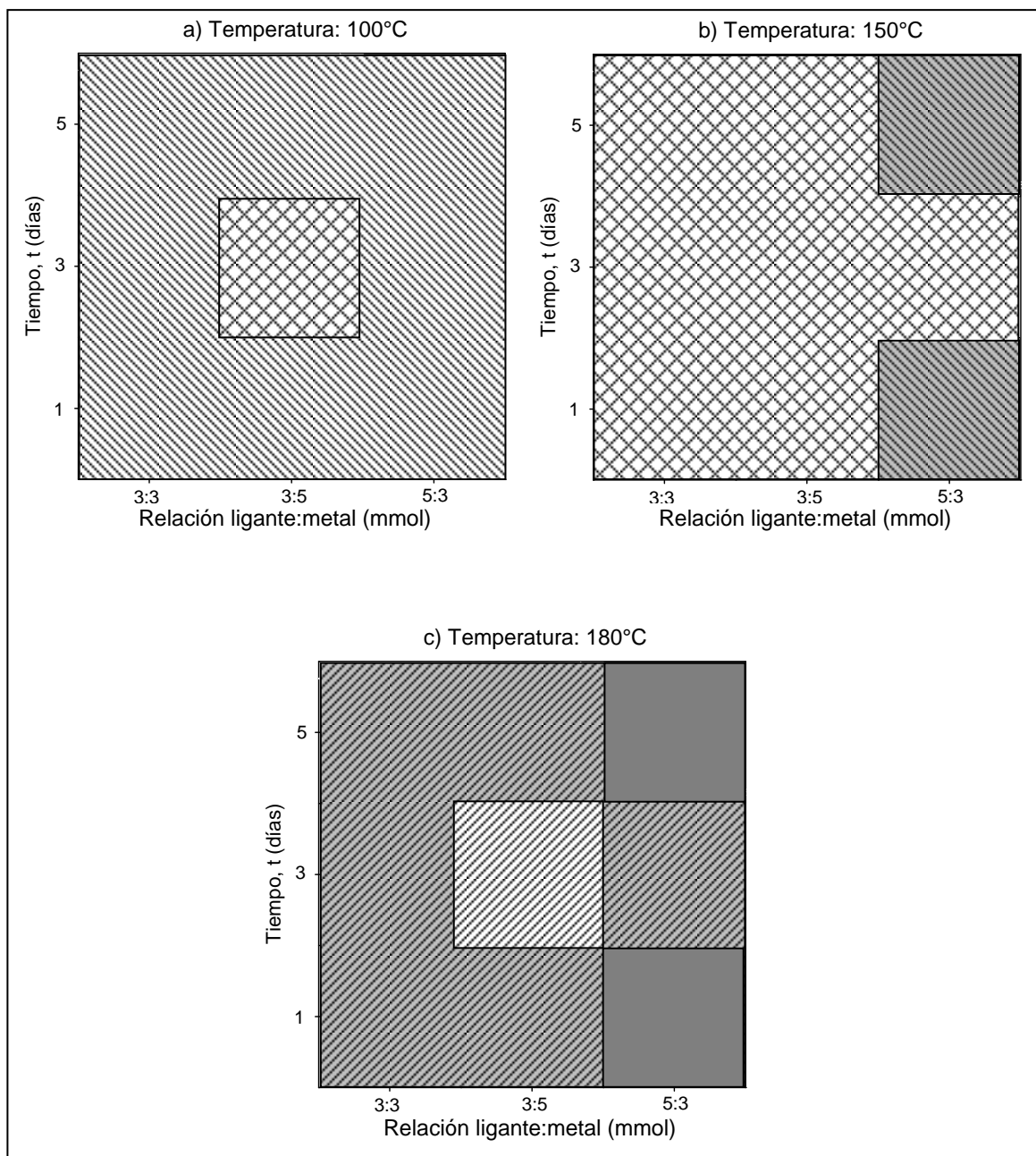








Figura 24. Diagramas de cristalización del sistema $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$, en función del tiempo de reacción y la relación ligante:metal, permaneciendo constante la temperatura de reacción. Fase 3 pura del succinato de níquel, ; fase 4 pura del succinato de níquel, ; paraotwayita, ; mezcla de las fases 3 y 4 del succinato de níquel ; mezcla de la fase 3 y la paraotwayita  y mezcla de la fase 4 y la paraotwayita, .

Conclusiones

Se logró la síntesis de dos succinatos de níquel por medio de una reacción de precipitación en condiciones hidrotermales, mediante la adición del metal como ión común a la disolución del ácido succínico desprotonado, disminuyendo la solubilidad de los succinatos de níquel hasta que precipitaran.

Se lograron obtener dos succinatos de níquel. Uno de ellos es una fase reportada con fórmula molecular $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ²² y grupo espacial P2₁/c y el otro succinato de níquel con fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ y grupo espacial P-1.

Cuando el ligante se encuentra en una proporción igual o mayor a la del metal la formación de la fase reportada con fórmula molecular $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se ve favorecida, mientras que con una proporción mayor del metal la formación de la fase nueva con fórmula molecular: $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ es la favorecida.

Con el menor tiempo de reacción: un día, se logró obtener la fase reportada con fórmula molecular: $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, con un tiempo de reacción de tres días se logro obtener la fase nueva con fórmula molecular: $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

La fase que predomina a 100°C es la fase reportada, con fórmula molecular $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y a 180° se obtuvo el succinato de níquel con fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.

Finalmente, se encontró que uno de los criterios hallados por Forster^{12, 55} en estudios anteriores en succinatos de cobalto es aplicable a los succinatos de níquel: al incrementar la temperatura disminuye el número de moléculas de agua de hidratación y coordinadas en las estructuras

Recomendaciones para trabajos futuros

- Continuar y culminar la determinación estructural de la fase 4, empleando los datos obtenidos en este trabajo.
- Continuar con la determinación de los efectos de las condiciones de reacción de los succinatos metálicos empleando diferentes metales y tratar de realizar un estudio similar al de esta tesis.
- Emplear métodos de alto rendimiento para elaborar el diseño experimental.
- Llevar a cabo estudios de adsorción física de gases en la fase 4, con el fin de determinar sus aplicaciones.

Bibliografía

1. Belmabkhout, Y.; Sayari, A., *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 3729-3735.
2. Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A., *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 3721--3728.
3. Chen, B.; Ockwig, N. W.; Millward, A. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (4745-4749).
4. Lee, J.; Jhung, S.; Yoon, J.; Hwang, Y.; Chang, J., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2009**, *15* (5), 674-676.
5. Lee, J. Y.; Pan, L.; Kelly, S. P.; Jagiello, J.; Emge, J.; Li, J., *Advanced Materials* **2005**, *17* (22), 2703-2706.
6. Ma, S., *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81* (12), 2235-2251.
7. Panella, B.; Hirscher, M., *Advanced Materials* **2005**, *17* (5), 538-541.
8. Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science* **2003**, *300*, 1127-1129.
9. Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (18), 5666-5667.
10. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4670-4679.
11. Russell, E.; Morris, P. S. W., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4966 - 4981.
12. Forster, P. M.; Burbank, A. R.; Livage, C.; Férey, G.; Cheetham, A. K., *Chemical Communications* **2004**, 368–369.
13. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Wiley: 2009.
14. Smith, B. C., *Infrared spectral interpretation : a systematic approach*. CRC Press: 1999.
15. Dobson, K. D.; McQuillan, A. J., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, *55* (7-8), 1395-1405.
16. Aguirre, G.; Ortega, F.; Bernés, S.; Rodríguez, C.; Moreno, R., *Cristalografía por Métodos Directos y Refinamientos de Estructuras Orgánicas*. Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C.: México D.F., 1998.
17. David, W. I. F.; Shankland, K.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C., *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. Oxford University Press/International Union of Crystallography: 2002.
18. Lipson, H.; Cochran, W., *The crystalline state. Vol. III: The determination of crystal structures*. G. Bell, London, 1953.
19. Wells, A. F., *Química inorgánica estructural*. Reverte: Barcelona, 1978; p 1154.
20. Zheng, Y. Q.; Lin, J. L., *Zeitschrift für Kristallographie, New Crystal Structures* **2000**, *215* (1), 157-158.
21. Forster, P. M.; Cheetham, A. K., *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (3), 457-459.

22. Guillou, N.; Livage, C.; Van Beek, W.; Férey, G., *Materials Science Forum* **2002**, 443-444, 333-336.
23. Sivasankar, B. N.; Sharmila, J. R.; Ragunath, L., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2004**, 34 (10), 1787-1800.
24. Yasodhai, S.; Govindarajan, S., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1999**, 29 (6), 919-934.
25. Férey, G., *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 191-214.
26. Batten, S. R.; Robson, R., *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 1460-1494.
27. Eddaoudi, M.; Li, H.; Yaghi, O. M., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 1391-1397.
28. Feng, S. H.; Xu, R. R., *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34 (3), 239-247.
29. Férey, G., *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3084 - 3098.
30. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I., *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 116, 2388 - 2430.
31. Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 176-182.
32. Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R., *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 116, 1490-1521.
33. Rosseinsky, M. J., *Microporous Mesoporous Materials* **2004**, 73, 15-30.
34. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature* **2003**, 423, 705-714.
35. Guillou, N.; Livage, C.; Férey, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 4963.
36. Livage, C.; Forster, P. M.; Guillou, N.; Tafoya, M. M.; Cheetham, A. K.; Férey, G., *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46 (31), 5877-5879.
37. Constable, E. C., *Metals and ligand reactivity*. VCH Publishers: New York, USA, 1996.
38. Russell E. Morris, P. S. W., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 4966 – 4981.
39. Alexander U. Czaja, N. T., Ulrich Müller, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1284-1293.
40. Carson, C. G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 16, 2338-2343
41. Forster, P. M.; Burbank, A. R.; O'Sullivan, M. C.; Guillou, N.; Livage, C.; Férey, G.; Stock, N.; Cheetham, A. K., *Solid State Sciences* **2005**, 7, 1549-1555.
42. Zheng, Y. Q.; Lin, J. L., *Zeitschrift für Kristallographie, New Crystal Structures* **2000**, 215 (1), 159-160.
43. Ang, S. G.; Sun, B. W.; Gao, S., *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7 (6), 795-798.
44. Bowden, T. A.; Milton, H. L., *Dalton Transactions* **2003**, (5), 936-939.
45. Seguatni, A.; Smiri, L. S.; Petit, P. E.; Paris, M.; Jouini, N., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, 69, 1419-1421.
46. Cui, G.; Li, J.; Zhang, R.; Bu, X., *Journal of Molecular Structure* **2005**, 740 (1-3), 187-191.
47. Kim, Y.; Jung, D., *Inorganic Chemistry* **2000**, 39 (7), 1470-1475.

48. Serre, C.; Millange, F.; Marrot, J.; Férey, G., *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (5), 2409-2415.
49. Vaidyanathan, R.; Natarajan, S.; Rao, C. N. R., *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (20), 5226-5234.
50. Yang, E.-C.; Zhao, H.-K.; Ding, B.; Wang, X.-G.; Zhao, X.-J., *Crystal Growth & Design* **2007**, *7* (10), 2009-2015.
51. Bokii, G. B., *Introduction to crystal chemistry*. U. S. Atomic Energy Commission, Office of Technical Information: 1960; p 528.
52. Livage, C.; Egger, C.; Noguesb, M.; Férey, G., *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2743-2747.
53. Livage, C.; Egger, C.; Férey, G., *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1546-1550.
54. Long, L. S.; Chen, X. M.; Tong, M. L.; Sun, Z. G.; Ren, Y. P.; Huang, R. B.; Zheng, L. S., *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2001**, 2888-2890.
55. Forster, P. M.; Stock, N.; Cheetham, A. K., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7608 -7611.
56. Valenzuela, C. C., *Química general: introducción a la química teórica*. Universidad de Salamanca: 1995; p 559.
57. Burriel, M. F.; Arribas, J. S.; Lucena, C. F.; Hernández, M. J., *Química Analítica Cuantitativa*. Editorial Paraninfo: 2007.
58. Cantwell, G.; Carson, K. H.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *16*, 2338-2343.
59. Guillou, N.; Livage, C.; Beek, W.; Noguès, M.; Férey, G., *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (6), 643-647.
60. Nara, M.; Torii, H.; Tasumi, M., *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (51), 19812-19817.
61. Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (16), 5882-5889.
62. Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, G.R.; Stock, N., *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (17), 7568-7576.
63. Maniam, P.; Näther, C.; Stock, N., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, (24), 3866-3874.
64. Maniam, P.; Stock, N., *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (11), 5085-5097.
65. Schmidt, C.; Feyand, M.; Rothkirch, A.; Stock, N., *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *188*, 44-49.
66. Schmidt, C.; Lieb, A.; Stock, N., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637* (14-15), 2163-2168.
67. Sonnauer, A.; Näther, C.; Höpfe, H. A.; Senker, J.; Stock, N., *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (23), 9968-9974.
68. Sonnauer, A.; Stock, N., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, (32), 5038-5045.
69. Stock, N.; Bein, T., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (13), 1384-1391.
70. Stock, N.; Jargstorff, C.; Wriedt, S., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637* (5), 572-577.
71. Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y., *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer: New York, 2005.
72. Rietveld, H. M., *Journal of Applied Crystallography* **1969**, *2* (65).
73. Masciocchi, N.; Sironi, A., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, (24), 4643-4650.

74. Chernyshev, V. V., *Russian Chemical Bulletin* **2001**, 50 (12), 2273-2292.
75. Favre-Nicolin, V.; Černý, R., *Zeitschrift für Kristallographie, New Crystal Structures* **2004**, 219, 847-856.
76. Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 1626.
77. Tremayne, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Chemistry and Life Sciences* **2004**, (362), 2691.
78. Harris, K. D.; Cheung, E. Y., *Chemical Society Reviews* **2004**, 33 (8), 526-538.
79. Harris, K. D. M., *Zeitschrift für Kristallographie, New Crystal Structures* **2007**, 26, 45-51.
80. Werner, P. E.; Ericksson, L.; Westpahl, M., *Journal of Applied Crystallography* **1985**, 18, 367.
81. Boultif, A.; Louer, D., *Journal of Applied Crystallography* **1991**, 24 (987-993).
82. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., *Materials Research Bulletin* **1988**, 23, 447-452.
83. Pawley, G. S., *Journal of Applied Crystallography* **1981**, 14, 357-361.
84. Rodriguez-Carvajal, J., *Physica B: Condensed Matter* **1993**, 192, 55-69.
85. McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louer, D.; Scardi, P., *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32, 36-50.
86. Rietveld, H. M., *Acta Crystallographica* **1967**, 2, 65-71.
87. Young, R. A.; Mackie, P. E.; von Dreele, R. B., *Journal of Applied Crystallography* **1977**, 10, 262-269.
88. Masciocchi, N.; Sironi, A., *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 1617-1630.
89. Boultif, A.; Louër, D., *Journal of Applied Crystallography* **2004**, 37, 724-731.
90. Wade, L. G., *Química orgánica* 5a ed.; Prentice Hall: México, 2004.
91. Feliciano Grases Freixedes, A. C. B., O. Söhnle, *Cristalización en disolución: conceptos básicos*. Editorial Reverté: Barcelona, España, 2000; p 111.
92. Freeman, B.; Pinnau, I., *Trends in polymer science* **1997**, 5 (5), 167-173.
93. Sheldrick, G. M. *Program for the solution of crystal structures*, Institut Für Anorganische Chemie, Goettingen: Germany.
94. Beurskens, P. T. *Structure solution using difference structure factors*, Lab. voor Kristallografie, U. Nijmegen: Netherlands.
95. Giacovazzo, C. *Program for the solution of crystal structures*, Institute fur Anorganische Chemie der Universitat Gottingen: Germany.
96. Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P., *Science* **1983**, 220 (4598), 671-680.
97. Metropolis, N.; Ulam, S., *American Statistical Association* **1949**, 44, 335-341.
98. Young, R. A., *The Rietveld Method*. IUCr monographs on Crystallography 5, Oxford University Press: US, 1993.

APÉNDICES

I. Difracción de rayos X

La información estructural de los compuestos cristalinos es codificada en un patrón de difracción de polvos por medio de picos de difracción (reflexiones de Bragg) superpuestos sobre un fondo continuo. Los componentes de estas reflexiones a las cuales se les atribuye la información estructural son: la posición, que está determinada por los parámetros de la celda unitaria; la intensidad, que depende de las posiciones atómicas y la forma, que fija la cristalinidad de la muestra^{17, 71}. La ley de Bragg establece que las posiciones de los picos de Bragg son función de la longitud de onda y las distancias interplanares, mediante la siguiente ecuación⁷¹:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Las distancias interplanares pueden ser calculadas a partir de los parámetros de la celda unitaria. La máxima intensidad de difracción es función de la periodicidad de los centros de dispersión y por lo tanto las intensidades pueden ser calculadas para cada reflexión de Bragg. La forma de los picos de difracción es representada usualmente por una campana, la cual depende débilmente de la estructura cristalina y es más bien una convolución de varias funciones individuales establecidas por los parámetros instrumentales y propiedades de la muestra⁷¹.

El arreglo atómico en un cristal se describe como una repetición infinita de motivos en un enrejado tridimensional. Las dimensiones habituales de la celda unitaria (2 – 1000 Å en un lado) son lo suficientemente pequeñas para que la aproximación de red infinita sea válida en los cristales de aproximadamente 1 µm de lado. En consecuencia, la densidad de dispersión $\rho(r)$ puede ser representada por la serie de Fourier:

$$\rho(r) = \frac{1}{V_c} \sum_h F_h e^{2\pi i(h \cdot r)}$$

Donde $r = xa + yb + zc$, es un vector del espacio directo y a, b, c representan los vectores de la red directa y $h=ha^*+kb^*+lc^*$ es un vector en el espacio recíproco; donde a^*, b^*, c^* denotan los vectores de la red recíproca, V_c es el volumen de la celda unitaria, $F(h)$ son los factores de estructura. Además el factor de estructura $F(h)$ es una función de la amplitud $|F(h)|$ y la fase $\varphi(h)$ de la siguiente manera:

$$F(h) = |F(h)|e^{i\varphi(h)}$$

La amplitud puede ser calculada, pero la fase se pierde durante la medición del patrón de difracción de polvos lo cual se conoce como el problema de la fase en cristalografía⁷¹. Para resolver este problema y llevar a cabo la determinación de la estructura cristalina, es necesario recurrir a métodos que estimen el valor de las fases $\varphi(h)$ a partir de los valores de $|F(h)|$ derivados experimentalmente.

La difracción de rayos X puede ser empleada con monocristales o polvos. La difracción de rayos X en monocristales, permite determinar las estructuras cristalinas con mayor facilidad, ya que se cuenta con un patrón de difracción que contiene información tridimensional con miles de reflexiones y del cual se obtienen las densidades electrónicas de los átomos para así cumplir tarea. En cambio, la resolución de una estructura por difracción de rayos X de polvos XRPD^{VIII}, se hace más compleja que la difracción en monocristales pero no imposible de llevar a cabo, ya que la información obtenida tridimensionalmente por monocristal, se ve colapsada a una sola dimensión a lo largo de los ángulos de difracción 2θ en el patrón de difracción de polvos, lo que tiene como consecuencia la superposición sistemática y accidental de picos que implica la pérdida de información; por lo que la indexación, la solución y el refinamiento se complican, especialmente estos dos últimos ya que la superposición aumenta enormemente a mayores

^{VIII} Del inglés X-ray powder diffraction, XRPD

ángulos de difracción y la indexación se realiza principalmente a partir de los datos de bajo y medio ángulo de difracción¹⁷.

II. Determinación del modelo estructural inicial

Para llevar a cabo la solución al problema de la fase, es decir, determinar el modelo estructural inicial, existen diversos métodos que pueden ser clasificados en:

- a) Métodos de espacio directo
- b) Métodos de espacio recíproco
- c) Métodos de Monte Carlo

La elección del método a emplear se rige en gran parte por la naturaleza química del material a estudiar. Cuando un material posee únicamente átomos ligeros se recurre, generalmente, a los métodos directos, en cambio si se trata de átomos pesados es conveniente usar métodos de espacio recíproco. La descripción de cada método se presenta a continuación.

a) Métodos de espacio directo

Estos métodos se basan en el empleo de relaciones estadísticas a partir de la medición de las intensidades difractadas $I(hkl)$. Lo cual es posible si tenemos en cuenta que la densidad electrónica es no negativa y que la estructura electrónica se puede considerar, aproximadamente, formada por átomos esféricos aislados lo cual significa que el número de parámetros a encontrar (las posiciones atómicas) es mucho menor que el número de mediciones experimentales, lo que hace que el problema pueda ser resuelto. Estos métodos se encuentran implementados en software como: SHELX⁹³, DIRDIF⁹⁴, SIR⁹⁵, entre otros.

Una de las desventajas más importantes de estos métodos, es que requieren de una buena calidad y cantidad de datos experimentales. Fue demostrado que los métodos de espacio directo requieren un 50% de total de la $I(hkl)$ para encontrar la solución, mientras que los

métodos de espacio recíproco requieren un 20% y en algunos casos hasta un 10% para hallar la solución⁸².

b) Métodos de espacio recíproco

Estos métodos se basan en cálculos sobre espacio recíproco. El principal de ellos es conocido como el método de Patterson.

La función de Patterson $P(\vec{u})$ se define como la transformada de Fourier inversa del cuadrado del modulo del factor de estructura:

$$P(\vec{u}) = \int_v |F(\vec{R})|^2 \exp[-2\pi i(\vec{R} \cdot \vec{u})] dR \quad (1)$$

Esta integral puede ser entendida como una convolución de la densidad electrónica consigo misma:

$$P(\vec{u}) = \int_v \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} - \vec{u}) dv$$

y puede ser aproximada por la siguiente suma:

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{R}} |F(\vec{R})|^2 \exp[-2\pi i(\vec{R} \cdot \vec{u})]$$

Como se ve en la ecuación (1), la función de Patterson usa únicamente las amplitudes de los factores de estructura y no requiere información de las fases de las reflexiones. Se puede señalar que presenta las siguientes características importantes:

- Consiste en picos situados en (u, v, w) , cuya intensidad es proporcional al producto de las densidades electrónicas en el espacio real. Cuando se grafica ésta información obtenemos el mapa de Patterson.
- El pico del origen es proporcional a la suma de los cuadrados de los números atómicos Z de los n átomos que conforman la estructura, esto es:

$$P(0, 0, 0) \propto \sum_{j=1}^n Z_j^2$$

- La distancia de cada pico al origen corresponde a una distancia interatómica en el espacio real. Esto representa que un pico ubicado en (u, v, w) en el mapa de Patterson, indica que existen átomos (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) , tales que $u=x_1-x_2$, $v=y_1-y_2$, $w=z_1-z_2$.
- La función de Patterson siempre es centrosimétrica, aunque el grupo espacial del cristal no lo sea. Además el tipo de red es idéntico al grupo espacial original.
- El grupo espacial del mapa de Patterson se obtiene a partir del grupo espacial original, reemplazando los elementos de simetría traslacional por sus correspondientes elementos no traslacionales y añadiendo el centro de simetría si no está ya presente.
- Para una molécula que contiene n átomos en la celda unitaria, el mapa de Patterson muestra n^2 picos correspondientes a los posibles vectores interatómicos entre cada uno de ellos. De esos n^2 picos, n picos están en el origen donde se concentran los vectores interatómicos nulos procedentes de la relación de un átomo consigo mismo. Los restantes n^2-n se distribuyen en la celda unitaria, que mantiene las dimensiones de la original, por lo que los picos están más densamente repartidos que los máximos de la densidad electrónica.

En principio, las posiciones de los átomos de la celda unitaria pudieran ser deducidas del conjunto de vectores interatómicos representando del mapa de Patterson. Sin embargo, debido a que para una estructura que contenga N átomos tenemos $N(N-1)/2$ vectores interatómicos, el solapamiento a menudo imposibilita la interpretación de mapa. Por tal motivo, este método es usado, por regla general, para resolver estructuras que contienen un número pequeño de átomos pesados. En este caso los vectores interatómicos entre los átomos predominan en el mapa de Patterson, lo que permite la ubicación en la celda unitaria. Este método también es usado para determinar la posición de un fragmento estructural de geometría bien definida.

c) Métodos de Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo son usados prácticamente en todos los campos de la ciencia moderna que requieren de simulación de procesos por computadora. La principal ventaja de estos métodos, es que permiten tratar con funciones que dependen de un gran número de parámetros en una escala de tiempo razonable.

En el caso de determinación de estructuras cristalinas, uno de los métodos de Monte Carlo que ha tenido más éxito es el llamado templado simulado⁹⁶ mejor conocido por su nombre en inglés simulated annealing.

La esencia de este método es fácil de entender si hacemos una analogía con la termodinámica, especialmente con la manera en que los líquidos se congelan y cristalizan o los metales se enfrían y se templean. En el caso particular de un líquido a altas temperaturas, sus partículas y constituyentes se mueven libremente unas con respecto a otras. Si el líquido es enfriado lentamente, las partículas pierden su movilidad y son capaces de agregarse en un arreglo ordenado para formar un cristal. Este cristal representa el estado de menor energía del sistema. Si el líquido es enfriado rápidamente, no alcanza este estado de mínima energía, sino que acaba en un estado policristalino o amorfo con una energía algo más alta (en un estado meta-estable). La esencia del proceso es el enfriado lento, que da tiempo para la redistribución de las partículas conforme pierden movilidad. Esta es la definición técnica del templado y es esencial para asegurarse que se alcanza un estado de mínima energía.

La manera de llevar a cabo la analogía con la termodinámica es la siguiente: se comienza por llevar a cabo una exploración del espacio de las fases a una cierta temperatura T , utilizando el método de Monte Carlo con la aproximación de Metropolis⁹⁷. Después de un cierto número de pasos a esa temperatura, una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico, la temperatura desciende a una cierta cantidad. A esta nueva temperatura, se realiza una nueva exploración del espacio de las fases hasta que el equilibrio se alcanza nuevamente. A cada paso, con el sistema en el estado i , se genera un intento de transición entre el estado i y un estado j . Luego se evalúa la probabilidad de transición. Esta probabilidad será igual a 1 si la energía del nuevo estado j es menor que la energía del estado i , y será igual a:

$$\exp\left(\frac{-\Delta E_{ij}}{k_B T}\right)$$

Si la energía del estado j es mayor que la del estado i . Donde k_B es la constante de Boltzman. Como se puede observar, a $T > 0$ hay una probabilidad finita de aceptar una transición que implique un aumento de la energía, mientras que una transición que implique una disminución en la se acepte siempre. Sin embargo en la ecuación anterior observamos que la probabilidad de aceptar una transición que implique un aumento en la energía disminuye al ascender la temperatura, que es al final de cuentas, el parámetro que regula el tamaño de la región del espacio de las fases accesible al sistema. Esta paulatina disminución de la temperatura va confinando al sistema hacia lo que, si el proceso ha sido exitoso, debería ser el mínimo global de la función a minimizar.

La clave del procedimiento está en que el sistema tiene a $T > 0$, probabilidad de aceptar movidas que impliquen aumento de la energía, lo cual le permite al sistema escapar de mínimos locales.

La aplicación del método es completamente general, no solo se restringe a sistemas termodinámicos. En el caso más general, para aplicar éste método se deben especificar los siguientes elementos:

- Una descripción de las posibles configuraciones del sistema.
- Un generador de cambios aleatorios en la configuración.
- Una función de costo E análoga a la energía, cuya minimización es el objetivo del procedimiento.
- Un parámetro de control T análogo a la temperatura, junto con un esquema de templado, que determina la forma en que la temperatura desciende conforme procede la simulación.

Hay mucho de sutileza dependiendo de cada problema en particular para elegir un esquema de templado. El más utilizado es el dado por $T_{n+1}=\alpha T_n$ con $0<\alpha<1$. El valor adecuado de α , así como el número de pasos a cada temperatura también depende enormemente de cada problema en particular y deben ser determinados en cada caso.

III. Refinamiento por el método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente el difractograma calculado al difractograma experimental, mediante la minimización por mínimos cuadrados la función S_y , la cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i es la intensidad del difractograma de polvos medida en el punto i ; i representa a un ángulo de difracción, una distancia o una energía,

y_{cal} es la intensidad calculada en el punto i .

La sumatoria es sobre todo el conjunto de puntos del difractograma que se desean ajustar. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los factores de estructura $|F_k|^2$, y tomando en cuenta que el difractograma experimental contiene tres contribuciones: i) la producida por el equipo como el arreglo experimental, ii) la producida por el fondo y iii) la producida por las fases cristalinas. Estas contribuciones son representadas por la siguiente ecuación:

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi}$$

donde:

s es el factor de escala

k representa los índices de Miller, hkl , asociados a un máximo de difracción

L_k corresponde a la polarización de Lorentz

φ es la función que modela el perfil de los picos de difracción

O_k es la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra

A es el factor de absorción

F_k es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg k

y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

Los principales criterios numéricos usados en el método de Rietveld para estimar la validez del ajuste son los siguientes:

$$R_B = \frac{\sum |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum |I_k(obs)|}$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum |y_i(obs)|}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum |w_i(y_i(obs) - y_i(calc))^2|}{\sum w_i |y_i(obs)|} \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2}$$

donde:

I_k es la intensidad asignada al k-ésimo máximo de difracción de los ciclos del refinamiento.

N es el número de datos.

P es el número de parámetros.

Desde un punto de vista matemático, R_{wp} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte, éste parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro que debe ser tomado en cuenta es la bondad del ajuste, S :

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Cuando S toma un valor ≤ 1.3 se considera como satisfactorio⁹⁸. Sin embargo, se debe tener en cuenta que un valor muy pequeño de S puede ser debido a un valor de R_{exp} muy grande, el cual implica que el tiempo de toma de datos fue insuficiente, o un valor muy bajo de R_{wp} , el cual puede aparecer cuando existe un fondo muy grande. Por lo que los valores obtenidos para éstos criterios constituyen una guía al momento de decidir la validez del ajuste.

IV. Picnometría

Descripción del procedimiento usado, para determinar la densidad específica de los materiales, empleando el picnómetro por medio de la norma ASTM D 854-00 Standard Test Method for Specific Gravity Of Soils.

1. Se determinó y registró la masa del picnómetro limpio y seco (M_f).
2. Se colocó el material en el picnómetro (aproximadamente 0.15g de material).
3. Se determinó la masa del material en el picnómetro y se le restó la masa del picnómetro. Este valor determinó la masa del material (M_o).
4. Se adicionó agua desionizada hasta llenar $\frac{3}{4}$ partes del picnómetro
5. Se removió el aire atrapado, aplicando un vacío parcial por 10 minutos.
6. Se llenó el picnómetro con agua desionizada. El agua se agregó lenta y cuidadosamente para prevenir que burbujas de aire quedaran atrapadas. Se limpió el picnómetro por fuera con una tela limpia y seca. Se determinó y registró la masa del picnómetro lleno con agua y la muestra (M_b).
7. Se vació el picnómetro y se limpió. Se lleno solo con agua desionizada y se limpió por fuera con una tela limpia y seca. Se determinó y registró la masa del picnómetro y agua (M_a).
8. Se vació el picnómetro, se lavo y se secó.

Para realizar el cálculo de la densidad específica del material; G, se hizo uso de la siguiente ecuación:

$$G = \frac{M_o}{M_{agua}} \quad M_{agua} = M_o - (M_b - M_a)$$

Donde:

M_o : Masa de material (g)

M_{agua} : masa del agua (g)

M_a : Masa del picnómetro llenado con agua

M_b : Masa del picnómetro llenado con el material y agua (g)

M_f : masa del picnómetro