



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE LA CONSTANTE
APARENTE DE FORMACIÓN DEL BENCENOTRICARBOXILATO DE
COBRE**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

KARINA JAQUELINE TORIZ ARENAS



MÉXICO, D.F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Alejandro Baeza Reyes**

VOCAL: **Profesor: Silvia Elena Castillo Blum**

SECRETARIO: **Profesor: Jorge Balmaseda Era**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Martha Patricia García Camacho**

2° SUPLENTE: **Profesor: Jorge Luis López Zepeda**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA: DR. JORGE BALMASEDA ERA

SUSTENTANTE: KARINA JAQUELINE TORIZ ARENAS

RESUMEN

Uno de los enrejados metal orgánicos más conocidos y estudiados es el bencenotricarboxilato de cobre, a pesar de esto actualmente no se conocen cuáles son las mejores condiciones de síntesis. En este trabajo se busca abordar este problema desde una perspectiva termodinámica.

El bencenotricarboxilato de cobre se sintetizó por vía solvotermal utilizando diferentes condiciones de síntesis. Se varió el tiempo de reacción y los disolventes utilizados. Los precipitados que se obtuvieron como productos de reacción fueron caracterizados mediante: espectroscopía en el infrarrojo, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. Además, se propuso una metodología para la estimación de la constante aparente de formación del compuesto.

El espectro en el infrarrojo del ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico presenta una banda característica que se le atribuye al carbonilo (C=O) con frecuencia 1692cm^{-1} y el bencenotricarboxilato de cobre presenta un par de bandas asignadas a las vibraciones del carboxilato (COO^-) de tensión simétrica y asimétrica en un intervalo de frecuencia de $1650\text{-}1540$ y $1450\text{-}1360\text{cm}^{-1}$. La aparición de las bandas del carboxilato permitió determinar la coordinación del metal al anión bencenotricarboxilato. El análisis del patrón de difracción de rayos X de polvos nos permitió determinar que es un sistema cristalino cúbico con grupo espacial Fm-3m y la dimensión de la celda unitaria es aproximadamente 26 \AA , que coinciden con los datos informados para el bencenotricarboxilato de cobre. El análisis termogravimétrico nos muestra que el bencenotricarboxilato de cobre es estable hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se planteó un modelo termodinámico de reacción, para determinar la constante de formación de la reacción de síntesis del bencenotricarboxilato de cobre, el cual se estudió con ayuda de la teoría del equilibrio químico, esto nos permitió llevar a cabo un número pequeño de experimentos en el que se mide el avance de reacción. Para medir dicho avance de reacción se realizó un seguimiento potenciométrico.

En base a los resultados obtenidos será posible resolver la discrepancia que existe en la literatura respecto a las diferentes condiciones de síntesis para el HKUST-1. La estimación de la constante de formación debe permitir predecir las condiciones óptimas de síntesis.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	10
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
Capítulo 1. Estado del arte.....	14
1.1. Aspectos generales de la síntesis de MOFs	14
1.2. Química del cobre	16
1.3. Ácidos Carboxílicos	17
1.4. Benceno tricarboxilato de cobre, CuBTC	18
1.5. Equilibrio químico y termodinámica	20
1.6. Métodos analíticos para caracterizar los carboxilatos metálicos	24
1.6.1. Espectroscopía en el infrarrojo	25
1.6.2. Difracción de rayos X.....	29
1.6.3. Análisis Termogravimétrico	30
Capítulo 2. Materiales y métodos.....	33
2.1 Reactivos empleados en la síntesis del CuBTC	33
2.2 Síntesis solvotermal del CuBTC.	33
2.3 Caracterización del CuBTC.....	34
2.4 Análisis potenciométrico basado en el equilibrio químico para el CuBTC.	35
2.5 Seguimiento potenciométrico del CuBTC	38
2.6 Regla de las fases	39
2.7 Cálculo de la constante del CuBTC.....	40
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	41
3.1 Espectroscopía en el infrarrojo del CuBTC.....	41
3.2 Difracción de Rayos X del CuBTC	44
3.3 Análisis Termogravimétrico del CuBTC.....	45
3.4 Rendimientos de la reacción del CuBTC	49
3.5 Constante aparente de formación del CuBTC	51
3.6 Modelo de reacción global y ecuación termodinámica para el CuBTC	60

3.7	Seguimiento potenciométrico y caracterización del CuBTC.....	60
a.	Seguimiento potenciométrico del CuBTC.....	61
b.	Espectroscopía en el Infrarrojo del CuBTC.....	62
c.	Difracción de Rayos X del CuBTC.....	64
d.	Análisis Termogravimétrico del CuBTC	66
e.	Rendimientos de la reacción del CuBTC.....	69
3.8	Cálculo de la constante aparente de formación del CuBTC.....	70
	Conclusiones.....	74
	Trabajos a futuro.....	75
	Referencias.....	76
	Apéndices.....	81
A.	Equilibrio Químico	81
B.	Potenciometría	82
C.	Electrodos	83
D.	Modelo de reacción.....	85
E.	Tablas de constantes	88
F.	Difracción de Rayos X. Concepto e Importancia.	89
G.	Ensayo de síntesis agregando DMF al sistema de disolventes	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estrategia general de la construcción de un MOF. Un metal y un ligante se hacen reaccionar para producir una estructura tridimensional.	14
Figura 2 Estructura de un ácido carboxílico, donde R es un hidrógeno o un grupo orgánico.	17
Figura 3 Arreglo espacial del CuBTC deshidratado. El poro se representa con la esfera amarilla.....	19
Figura 4 Vibraciones de estiramiento simétrica, asimétrica, de flexión en el plano y fuera del plano. Nota: + y – se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel.....	26
Figura 5 Sistema para el seguimiento del pH durante el proceso de reacción del CUBTC a 130 °C, 18 horas.	39
Figura 6 Espectros de ATR-IR de a) H ₃ BTC (ácido bencen- 1,3,5 tricarboxílico) b) CuBTC18-1 síntesis de 18 horas en etanol:agua a 130 °C c) CuBTC3-1 síntesis de 3 horas en etanol: agua a 130 °C.....	42
Figura 7 Patrón de difracción de polvos de las muestras CuBTC18-1.y CuBTC3-1 obtenidas por síntesis solvotermal a 130 °C por 18 y 3 horas respectivamente en el sistema etanol:agua. Los * muestran las reflexiones correspondientes a la cuprita.	45
Figura 8 Termograma de la muestra CuBTC18-1 obtenida mediante síntesis solvotermal por 18 horas a 130 °C.....	47
Figura 9 Diagrama de predominio de especies $pe=f(pH)$, para el cobre(II) 0.2 M en medio acuoso.....	48
Figura 10 Prueba cualitativa de Tollens para una A) Acetona (control negativo), B) aldehído (control positivo), C) aguas madres de las síntesis solvotermal D) aguas madres de las síntesis con seguimiento potenciométrico y E) etanol matriz.	49
Figura 11 Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio (DUEP) para las especies de cobre(II) en disolución.....	52
Figura 12 Diagrama de solubilidad de los hidróxo complejos de cobre(II) en función del pH. Línea roja logaritmo de la concentración de $[H^+]$, la verde logaritmo de la concentración de $[OH^-]$ y líneas azules delimitan las zonas de predominio de las diferentes especies de cobre en disolución.....	56
Figura 13 Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio (DUPE) del ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico.....	56
Figura 14 Diagrama de predominio de especies ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico. Línea roja logaritmo de la concentración de $[H^+]$, verde logaritmo de la concentración de $[OH^-]$, azul concentración de $[H_3BTC]$, morada concentración de $[H_2BTC^-]$, naranja de $[HBTC^{2-}]$ y rosa concentración de $[BTC^{3-}]$	58
Figura 15 Espectros de ATR-IR de a) H ₃ BTC (ácido bencen- 1,3,5 tricarboxílico) b) CuBTC-E-1601 síntesis con seguimiento potenciométrico c) CuBTC-mAc-0807 síntesis con menos ácido y seguimiento potenciométrico etanol: agua a 130 °C.	63
Figura 16 Patrón de difracción de polvos de las muestras CuBTC-E-1601.y CuBTCmAc-0807 obtenidas por síntesis con seguimiento potenciométrico a 130 °C por 18 horas en el sistema etanol:agua. Los * muestran las reflexiones correspondientes a la cuprita.	66

Figura 17 Termograma de la muestra CuBTCE-1601 obtenida mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas a 130 °C.....	68
Figura 18 Termograma de la muestra CuBTCmAc-0807 que contiene menos ácido y es obtenida mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas a 130 °C.	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Peso molecular (PM) y constantes de acidez (pKa1, pKa2 y pKa3) de algunos ácidos tricarboxílicos (25,26,27).	18
Tabla 2 Intervalo de frecuencias de las bandas características de los ácidos carboxílicos (35).	27
Tabla 3 Frecuencias de las bandas características de las sales de ácidos carboxílicos: carboxilatos (35).	28
Tabla 4 Reactivos empleados en la síntesis.	33
Tabla 5 Parámetros experimentales ensayados para la síntesis solvotermal.	34
Tabla 6 Relación experimental del potencial eléctrico (E (mv)) con el pH de las disoluciones amortiguadoras a diferentes temperaturas en la mezcla etanol: agua.	37
Tabla 7 Frecuencias de las bandas características del H ₃ BTC la muestras CuBTC18-1 y la muestra Cu BTC3-1 de la síntesis solvotermal a 18 y 3 horas respectivamente el sistema etanol:agua.	43
Tabla 8 Datos cristalográficos del Cu ₃ BTC ₂ , cuprita, y de las muestras CuBTC18-1 y CuBTC3-1 obtenidas por síntesis solvotermal con el sistema de disolventes etanol:agua a 18 y 3 horas respectivamente.	44
Tabla 9 Pérdidas en peso para la muestra CuBTC18-1: observado, calculado e informado.	46
Tabla 10 Rendimientos de la síntesis solvotermal a 130 °C, por 18 y 3 horas para los sistemas etanol:agua y etanol:agua:DMF.	50
Tabla 11 Especies químicas contempladas para el cálculo de componentes.	59
Tabla 12 Equilibrios químicos independientes asociados al cálculo de componentes.	59
Tabla 13 Frecuencias de las bandas características del H ₃ BTC (ácido 1,3,5-bencentricarboxílico), la muestras CuBTC-E-1601 de la síntesis con seguimiento potenciométrico y la muestra CuBTC-mAc-0807de la síntesis etanol:agua.	64
Tabla 14 Datos cristalográficos del Cu ₃ BTC ₂ , cuprita, y de las muestras CuBTC-E-1601y CuBTC-mAc-0807 obtenidas por síntesis con seguimiento potenciométrico con el sistema de disolventes etanol:agua por18 horas.	65
Tabla 15 Pérdidas en peso para la muestra CuBTCE-1601: observado, calculado e informado.	67
Tabla 16 Pérdidas en peso para la muestra CuBTCmAc-0807: observado, calculado e informado.	68
Tabla 17 Rendimientos de la reacción solvotermal con seguimiento potenciométrico a 130 °C por 18 horas en el sistema de disolventes de etanol:agua	70

Tabla 18 Resumen de los datos de las muestras obtenidas por síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico para el cálculo de la constante de formación aparente. 71

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Curva de calibración de los electrodos de tungsteno (W) y cobre (Cu) a una temperatura de 20 °C (línea azul) y 130 °C (línea roja) en la mezcla etanol:agua.	38
Gráfico 2 Rendimientos de la síntesis solvotermal a 130 °C, 18 y 3 horas para los sistemas etanol:agua y etanol:agua:DMF.	51
Gráfico 3 Seguimiento del pH durante la reacción de síntesis a 130 °C con los electrodos tungsteno como electrodo de trabajo y cobre como electrodo de referencia.	61
Gráfico 4 Rendimientos de la reacción con seguimiento potenciométrico a 130 °C, 18 horas en el sistema de disolventes de etanol:agua.	70
Gráfico 5 Energía libre de Helmholtz con respecto a los precursores (ΔF) en función del avance de reacción (ξ) para diferentes combinaciones de precursores. Las líneas continuas corresponden a las muestras de CuBTC con condiciones relación molar metal:ligante 2:1 a 130 °C durante 18 horas mientras que la línea discontinua se refiere al cambio de la relación molar metal:ligante 4:1.	72
Gráfico 6 Relación metal/ligante en función de la cantidad de cuprita. Los cuadrados representan la relación molar metal:ligante experimental y los triángulos representa la relación molar metal:ligante calculada para los mínimos de la función.	73

INTRODUCCIÓN

Durante la última década se han observado avances significativos en la creación de nuevos sólidos porosos con estructuras ordenadas para la retención de moléculas pequeñas en favor de la remediación ambiental. Ello ha dado por resultado materiales con propiedades inusuales, lo que ha permitido ampliar las aplicaciones de los sólidos microporosos más allá de su uso tradicional como catalizadores y adsorbentes. Dentro de estos nuevos materiales destacan los Enrejados Metal-Orgánicos (MOF¹) como un subconjunto de los Polímeros de Coordinación Porosos (PCP²). Estos materiales se obtienen a partir de la combinación de módulos de síntesis orgánicos e inorgánicos (1,2,3). Además, como dichas unidades se conservan durante la reacción, ellas ofrecen al producto final algunas de sus propiedades físicas, permitiendo funcionalizar el producto.

Actualmente existen dos tendencias en la forma de investigar la síntesis de los MOFs. Una de ellas, se basa en el empleo de herramientas estadísticas y sistemas automatizados de síntesis de alto desempeño (4). Esta metodología permite realizar un gran número de reacciones en poco tiempo pero requiere una infraestructura costosa. La otra tendencia, conocida como secuencial, consiste en estudiar sistemáticamente los procesos de síntesis y proponer nuevas condiciones de reacción para modificar la composición de los productos y mejorar el rendimiento (5).

La síntesis secuencial minimiza el número de experimentos necesarios para encontrar las condiciones óptimas de una síntesis haciendo uso de los equilibrios químicos que interrelacionan las especies químicas. Se utilizan modelos de optimización que, en vez de evaluar toda una superficie termodinámica, se centra en acercarse al mínimo local modificando los parámetros experimentales de los ensayos de acuerdo a los resultados del ensayo anterior, reduciendo así el número de experimentos al racionalizar el camino de síntesis. Esta metodología se

¹ Del inglés: Metal-Organic Framework

² Del inglés: Porous Coordination Polymer

empleará en este trabajo para estudiar el equilibrio químico que conduce a la obtención del bencenotricarboxilato de cobre (CuBTC).

El CuBTC posee un enrejado poroso potencialmente útil para un gran número de aplicaciones (6) debido a su gran área superficial y a que su temperatura de descomposición supera los 250 °C (7). Sin embargo, no existe un consenso acerca de las condiciones óptimas para obtenerlo y en los reportes consultados no se hace un análisis de la pureza de los productos ni del rendimiento de las síntesis propuestas (8,9). En experimentos previos, realizados en el marco de este trabajo y en algunos reportes, realizados por otros autores, se observó la presencia de cuprita en los productos de reacción (10). Se requiere, por tanto, un estudio sistemático de la síntesis, que proporcione las condiciones para obtener el CuBTC con el mayor rendimiento y pureza posibles.

En base a los antecedentes descritos en el párrafo anterior se plantea el siguiente objetivo para este trabajo:

Proponer una metodología para minimizar la proporción de cuprita en la síntesis del CuBTC por medio de un modelo termodinámico que conduzca a la determinación de la constante aparente de equilibrio de la reacción de formación del CuBTC en disolución.

Este objetivo parte de la hipótesis de que la formación de los MOFs se puede estudiar en las condiciones de equilibrio termodinámico caracterizado por una constante de formación, sin tomar en cuenta la cinética de la reacción.

Con este trabajo se pretende determinar las condiciones de síntesis del CuBTC que minimicen la presencia de cuprita y sentar las bases para futuros procesos de optimización del rendimiento. Ambos factores son claves al diseñar adsorbentes y tamices a partir del CuBTC. Por otra parte, la optimización de la síntesis a nivel de laboratorio facilita el proceso de escalado y reduce los costos de producción al aprovechar al máximo los precursores.

Capítulo 1. Estado del arte

1.1. Aspectos generales de la síntesis de MOFs

Los MOFs tienen sus orígenes en el estudio y mejora continua de los materiales porosos, a los que podemos clasificar en orgánicos e inorgánicos. Dentro de los materiales orgánicos porosos, el más común es el carbón activado, este tipo de material cuenta con una gran área superficial y una capacidad de adsorción muy grande, pero no posee una estructura ordenada, aun así tiene varios usos: la separación y almacenamiento de gases, la purificación de agua y la eliminación y recuperación de disolventes (11). Por otro lado, los enrejados porosos inorgánicos poseen estructuras muy ordenadas, tal es el caso de las zeolitas, las cuales son muy utilizadas en aplicaciones como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores (12). La síntesis de éstas a veces requiere de una plantilla; la cual se deberá eliminar al término de la síntesis, lo que puede resultar en el colapso de la estructura. Además los elementos que se utilizan rara vez cambian de aluminio, silicio y elementos calcógenos lo que limita el número de sólidos que es posible obtener.

A partir del estudio de las propiedades de estos dos tipos de materiales porosos (inorgánicos y orgánicos), se desarrollaron los enrejados metal-orgánicos (MOF) los cuales consisten en estructuras tridimensionales construidos a partir del ensamblaje de centros metálicos conectados por ligantes orgánicos poliatómicos. Figura 1, este tipo de construcción brinda la posibilidad de obtener enrejados flexibles con gran funcionalidad y una estructura porosa bien definida.

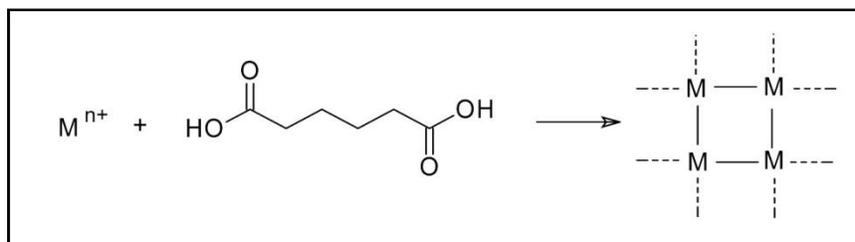


Figura 1 Estrategia general de la construcción de un MOF. Un metal y un ligante se hacen reaccionar para producir una estructura tridimensional.

Las características del ligante (ángulos de enlace, longitud del ligante, volumen, quiralidad, etc.) juegan un papel crucial en la forma del enrejado resultante (**13**). Además, la estructura de los MOFs también se ve influenciada por la tendencia de los iones metálicos de transición de combinarse fácilmente con ligantes, para formar complejos de coordinación, los cuales pueden presentar diversas geometrías: plano cuadrado, tetraédrico, pirámide tetragonal, bipirámide trigonal y octaédrica (**14**).

Algunos métodos de síntesis de los MOFs, descritos en la literatura son:

1. Síntesis bifásica, en mezcla de disolventes no miscibles (**15**).
2. Síntesis electroquímica, oxidación controlada del metal en un medio con el ligante deseado (**16**).
3. Síntesis solvotermal, una reacción heterogénea a temperaturas y presiones altas (**16**).
4. Síntesis asistida por microondas, se utiliza menor cantidad de disolvente que en la síntesis solvotermal y se reducen los tiempos de reacción (**17**).
5. Síntesis mecanoquímica, se caracteriza por la ausencia de disolventes y utilizando la fuerza mecánica para romper enlaces intramoleculares y dar lugar a la reacción (**18**).
6. Síntesis sonoquímica, consiste en aplicar ultrasonido de alta energía a la mezcla de reacción (**18**).

El método de síntesis de MOFs más comúnmente utilizado consiste en mezclar ligantes orgánicos y sales metálicas en reacciones solvotermales a temperaturas por debajo de los 300 °C. La reacción química se lleva a cabo a volumen constante en recipientes de politetrafluoroetileno (teflón), recubiertos de acero, y colocados en el interior de una mufla que suministra la temperatura deseada. Los reactivos se mezclan en disolventes de alto punto de ebullición, polares como el agua, formamidas dialquilo, dimetilsulfóxido o acetonitrilo. Los parámetros más importantes de una síntesis de MOFs solvotermal son la temperatura, la concentración de la sal metálica y del ligante, la solubilidad de los reactivos en el disolvente, el pH de la disolución y el tiempo de reacción (**19**).

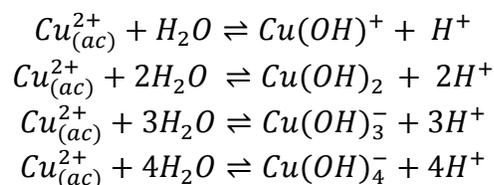
En este trabajo se escogió el método de síntesis solvotermal usando como disolventes al agua y el etanol (síntesis hidrotérmal), debido a que en esas condiciones se incrementan los choques entre los átomos con la temperatura y la presión autogenerada favoreciéndose el crecimiento de los cristales.

1.2. Química del cobre

Para la síntesis de un MOF, es necesario un centro metálico que actúe como nodo. Una de las características importantes de estos conectores es su número de coordinación. Los metales de transición son comúnmente utilizados como conectores y dependiendo del metal y de su estado de oxidación, el número de coordinación puede ir de 2 a 7, dando lugar a varias geometrías (20).

El metal de transición que se empleó en este trabajo para la síntesis de los MOFs es el Cobre, el cual forma principalmente compuestos divalentes, aunque se dan casos de estados de oxidación formales que varían entre +1 y +4. La mayoría de los complejos de cobre(II) son básicamente lábiles desde el punto de vista cinético y son de color azul o verde (21).

El estado de oxidación 2+ es muy común en los complejos de metales de transición. Los iones metálicos de transición actúan como ácidos de Lewis y sufren hidrólisis, lo que resulta en que puedan combinarse fácilmente con una gran variedad de bases de Lewis como son los ligantes, pueden ser iones o moléculas, para así formar los complejos de coordinación (22). Un complejo es una especie que consiste en un átomo o ión central de un metal al cual se une un número de moléculas o iones mediante enlaces covalentes coordinados. Puesto que el agua en estos casos puede funcionar como una base de Lewis, forma complejos con la mayoría de los iones del bloque *d* cuando estos se disuelven en ella. Las disoluciones acuosas de iones de metales *d* son generalmente disoluciones de sus complejos con H₂O:



1.3. Ácidos Carboxílicos

Los ácidos carboxílicos constituyen un grupo de compuestos que se caracterizan por poseer un grupo carboxílico (COOH), como se muestra en la Figura 2. La presencia de éste grupo en su estructura aporta polaridad y permita la formación de puentes de hidrogeno. La importancia de estos ácidos como ligantes es que puede funcionar como un ligante monodentado, bidentado y sus oxígenos como puente lo que da lugar a diversas estructuras con un mismo ligante (23).

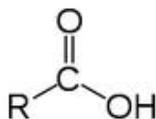
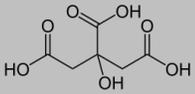
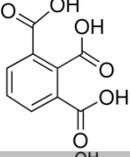
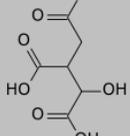
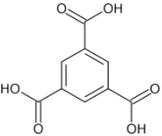


Figura 2 Estructura de un ácido carboxílico, donde R es un hidrógeno o un grupo orgánico.

Un ácido carboxílico puede ceder protones por ruptura heterolítica del enlace O—H dando un protón y un ion carboxilato. Si la cadena o el ciclo contienen tres grupos carboxílicos se le conoce como ácido tricarboxílico. En la Tabla 1 se resumen algunos ácidos tricarboxílicos simples y algunas características simples (24).

Los ácidos carboxílicos con más de seis carbonos son ligeramente solubles en agua pero las sales de los metales alcalinos de los ácidos carboxílicos con frecuencia tienen una gran solubilidad en agua (25).

Tabla 1 Peso molecular (PM) y constantes de acidez (pK_{a1} , pK_{a2} y pK_{a3}) de algunos ácidos tricarbóxicos (25,26,27).

<i>IUPAC</i> ³	Nombre Común	Fórmula	PM	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Ácido 2-hidroxi, 1,2,3-propanotricarbóxico	Ácido cítrico		192.13	3.13	4.76	6.40
Ácido Bencen-1, 2,3-tricarboxílico.	Hemimelítico		210.14	2.88	4.75	7.13
Ácido 1-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico	Ácido isocítrico		192.12	4.7	--	--
Ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico	Ácido Trimésico		210.14	3.12	3.89	4.70

En la Tabla 1 se encuentra el ácido bencen-1,3,5 –tricarbóxico, del cual se parte para la obtención del CuBTC, el que lleva por nombre común ácido trimésico, y es un derivado de benceno con tres grupos carboxílicos. De los pK_a se puede predecir que al realizar la desprotonación del ácido bencen-1,3,5 – tricarbóxico la cesión de un protón, le resulta más fácil por ser una especie neutra, que cuando se cede el segundo y el tercer protón debido a que es una especie cargada negativamente.

1.4. Benceno tricarbóxilato de cobre, CuBTC

El MOF $[Cu_3(BTC)_2]$ Figura 3 también conocido como CuBTC (o MOF-199), fue informado por primera vez en 1999 por Stephen S.-Y. Chui, et al, y es uno de los MOF más citados, ya que tiene una gran área superficial, poros en forma de cuadro de $9 \times 9 \text{ \AA}$, alta estabilidad química y también tiene la capacidad de unirse al agua, entre otras moléculas (7). El CuBTC es muy conocido por mostrar alta

³ Del inglés International Union of Pure and Applied Chemistry, Union Internacional de la Química Pura y Aplicada.

estabilidad estructural en adsorción /desorción de agua. La principal característica estructural de CuBTC es una unidad monomérica que contiene un clúster de dicobre con una distancia de cobre-cobre de 2.63 Å (28). Doce átomos de oxígeno, de los grupos carboxilato de los cuatro ligantes de BTC, se unen a los 4 sitios de coordinación de cada uno de los tres iones de Cu²⁺. Estas unidades forman una red cristalina centrada en las caras con simetría Fm- 3m que posee un sistema de canal de tres dimensiones con un tamaño de poro bimodal parámetros de la celda de distribución, el volumen celular de 26.34 y 18.28 Å³ (29).

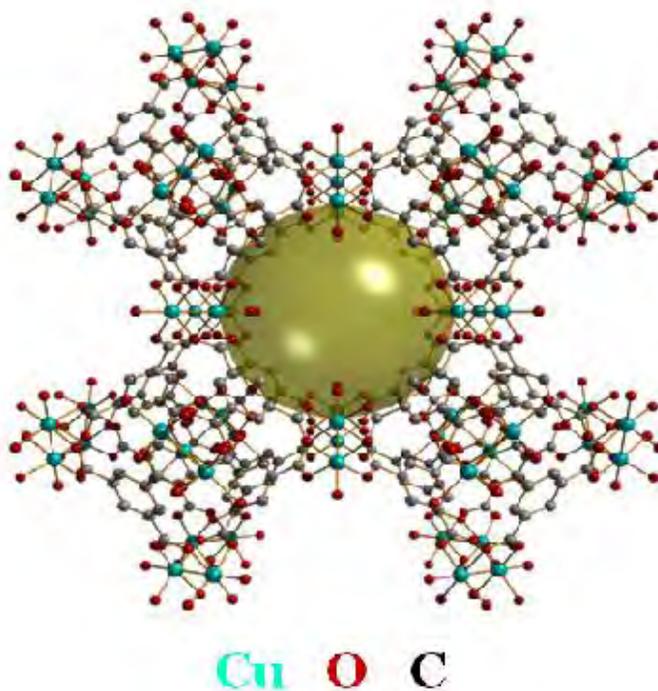


Figura 3 Arreglo espacial del CuBTC deshidratado. El poro se representa con la esfera amarilla.

La síntesis de CuBTC normalmente se lleva a cabo mediante un proceso solvotermal, pero existen otras técnicas reportadas tales como síntesis electroquímica, difusión de disolvente, síntesis asistida por ultrasonido. En comparación con las técnicas tradicionales se encontró que el método de síntesis asistido por ultrasonido es más eficiente y amigable con el medio ambiente (30).

El almacenamiento seguro y eficaz de hidrógeno sigue siendo un gran reto para resolver la crisis energética de la demanda futura. El HKUST-1 ha demostrado ser capaz de adsorber cantidades significativas de hidrógeno a 77K. Sin embargo, la capacidad de adsorción a temperatura ambiente o superior es todavía por debajo de los niveles requeridos para su aplicación comercial y práctico en sistemas de celdas de combustible (7).

1.5. Equilibrio químico y termodinámica

Las reacciones químicas llegan al estado de equilibrio dinámico en el cual tanto reactivos como productos se encuentran presentes pero ya no cambia su concentración. En algunos casos la concentración del producto es tan grande en comparación con la de los reactivos que se considera que la reacción se llevó a cabo completamente. Así mismo, existen casos en los que se encuentran concentraciones significativas tanto de los productos como de los reactivos en el equilibrio, son de este tipo de reacciones de las que podemos obtener información de la naturaleza química de la reacción haciendo uso de la termodinámica (31).

De acuerdo al primer postulado de la termodinámica existen estos estados de equilibrio que podemos caracterizar macroscópicamente por la energía interna, el volumen y el número de moles de los componentes químicos. Dichos estados de equilibrio son difíciles de distinguir experimentalmente ya que están caracterizados por los parámetros extensivos mencionados anteriormente; por ejemplo se necesitan valores de energía absolutos los cuales son casi imposibles de determinar.

Existe una función de los parámetros extensivos para cualquier sistema llamada entropía (S), definida para todos los estados de equilibrio, donde los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de restricciones internas son aquellos que maximizan la entropía de entre todos los posibles estados de equilibrio con restricciones (32).

Principio de máxima entropía: el valor al equilibrio de cualquier parámetro interno sin restricción alguna, es tal que maximiza la entropía para un valor dado de energía interna(U) (**33**).

Principio de mínima energía: el valor al equilibrio de cualquier parámetro interno sin restricción alguna, es tal que minimiza la energía para un valor dado de entropía (**33**).

Para describir el sistema y solucionar el problema del estado de equilibrio, necesitamos formular una ecuación de estado para la energía en función de los demás parámetros extensivos, a continuación se muestra la ecuación de estado para la energía:

$$\sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} dX_j = dU(X_1, \dots, X_j, \dots, X_t) \dots \text{Ecuación 1.1}$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N_1} dN_1 + \dots \frac{\partial U}{\partial N_r} dN_r \dots \text{Ecuación 1.2}$$

Donde X es un parámetro extensivo, las derivadas parciales de la energía (U) respecto a cualquier X son parámetros intensivos que se definen a continuación:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = T(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \dots \text{Ecuación 1.3}$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = P(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \dots \text{Ecuación 1.4}$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_i \neq N_j} = \mu_j(S, V, N_i \neq N_j) \dots \text{Ecuación 1.5}$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \dots \text{Ecuación 1.6}$$

Donde los parámetros intensivos están definidos a partir de la energía interna los cuales son: temperatura (T) Ecuación 1.3, presión (P) Ecuación 1.4, y potencial químico (μ) Ecuación 1.5, con estos obtenemos la ecuación de Euler Ecuación 1.6, que describe los cambios de energía del sistema en función de la entropía, el volumen y el número de moles de las r especies químicas.

Esta ecuación presenta una limitación experimental, ya que no se pueden medir cambios de entropía, por lo que se recurre al potencial de Helmholtz

Ecuación 1.7. Este último es la transformada de Legendre parcial de la energía que reemplaza como variable independiente la entropía por la temperatura. El potencial de Helmholtz se denota como F y sus variables naturales son: la temperatura, el volumen y el número de moles de las r especies químicas **(33)**.

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \dots \text{Ecuación 1.7}$$

La manera directa de trasladar el principio de máxima entropía a otra representación, consistente en escribir el principio de mínima energía en la representación energética y cambiar sus variables por las de la nueva representación empleando la transformación de Legendre.

Principio de mínimo potencial de Helmholtz: el valor al equilibrio de cualquier parámetro interno no restringido en un sistema que se halle en contacto diatérmico con un reservorio de calor, minimiza el potencial de Helmholtz de entre todos los estados posibles para una temperatura igual a la del reservorio **(33)**.

La condición de equilibrio viene dada por la condición de mínimo de la función de Helmholtz, $F(T, V)$. Luego en el equilibrio:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \dots \text{Ecuación 1.8}$$

A temperatura y volumen constantes:

$$dF = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \dots \text{Ecuación 1.9}$$

Definiendo el grado de avance de la reacción, χ , como el número de reacciones moleculares unitarias:

$$d\chi = \frac{dn_i}{\nu_i} \dots \text{Ecuación 1.10}$$

La condición de equilibrio adopta la forma:

$$(\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i) d\chi = 0 \dots \text{Ecuación 1.11}$$

Como $d\chi$ es arbitraria:

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0 \dots \text{Ecuación 1.12}$$

Asumiendo que las soluciones son ideales

$$v_P \mu_P + v_R \mu = 0 \dots \text{Ecuación 1.13}$$

$$v_P(\mu_P^0 + RT \ln f_P) + v_R(\mu^0 + RT \ln f) = 0 \dots \text{Ecuación 1.14}$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($8.314472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y la fracción molar la definimos como:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \dots \text{Ecuación 1.14}$$

$$\Delta F^0 = v_P \mu_P^0 + v_R \mu^0 = -RT \ln \left(\frac{f_P^{|v_P|}}{f_R^{|v_R|}} \right) \dots \text{Ecuación 1.15}$$

Definiendo la constante de equilibrio como:

$$K_f = \frac{f_P^{|v_P|}}{f_R^{|v_R|}} \dots \text{Ecuación 1.16}$$

Sustituyendo en la condición de equilibrio:

$$v_P \mu_P^0 + v_R \mu^0 = -RT \ln K_f \dots \text{Ecuación 1.17}$$

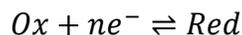
Despejando la constante de equilibrio:

$$K_f = \exp \left(\frac{v_P \mu_P^0 + v_R \mu^0}{-RT} \right) = \frac{f_P^{|v_P|}}{f_R^{|v_R|}} \dots \text{Ecuación 1.18}$$

Se define la constante de equilibrio como el producto de las fracciones molares de cada especie en disolución elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$K_f = \prod f_i^{v_i} \dots \text{Ecuación 1.19}$$

Al caso anterior (Ecuación 1.19) le podemos agregar una componente eléctrica cuando se trata de reacciones del tipo oxido reducción, como la reacción que se muestra a continuación:



Donde describimos el potencial electroquímico como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + Z_i F \phi \dots \text{Ecuación 1.20}$$

Donde Z_i es la carga de la especie i , F es la constante de Faraday (96485.3399 C mol⁻¹) y ϕ es el potencial interno de fase.

$$v_P(\mu_P^0 + RT \ln a_P + Z_i F \phi_P) + n(\mu_{e^-}^0 + RT \ln a_{e^-} - F \phi_{e^-}) + v_R(\mu^0 + RT \ln a + Z_i F \phi_R) = 0 \dots \text{Ecuación 1.21}$$

Donde R es la constante de los gases ideales (8.314472 JK⁻¹mol⁻¹) y es la a actividad de la especie.

$$v_P(\mu_P^0 + RT \ln a_P) + n(\mu_{e^-}^0 + RT \ln a_{e^-}) + v_R(\mu^0 + RT \ln a) + Z_i F \phi_P - n F \phi_{e^-} + Z_i F \phi_R = 0 \dots \text{Ecuación 1.22}$$

$$v_P \mu_P^0 - n \mu_{e^-}^0 + v_R \mu^0 + RT(v_P \ln a_P + n \ln a_{e^-} + v_R \ln a) + n F \Delta \phi = 0 \dots \text{Ecuación 1.23}$$

Se despeja $\Delta \phi$ de la Ecuación 1.23

$$-n F \Delta \phi = v_P \mu_P^0 - n \mu_{e^-}^0 + v_R \mu^0 + RT(v_P \ln a_P + n \ln a_{e^-} + v_R \ln a) \dots \text{Ecuación 1.24}$$

$$\Delta \phi' = \frac{v_P \mu_P^0 - n \mu_{e^-}^0 + v_R \mu^0}{n F} + \frac{RT}{n F} (v_P \ln a_P + n \ln a_{e^-} + v_R \ln a) \dots \text{Ecuación 1.25}$$

$\Delta \phi'$ se define como el potencial del electrodo y los potenciales normales químicos definen el potencial normal eléctrico al que también contribuye el término de actividad del electrón en el medio.

$$E = E_a^0 + \frac{RT}{n F} (v_P \ln a_P + v_R \ln a) \dots \text{Ecuación 1.26}$$

Este tipo de Ecuación 1.26 se le llama Ecuación de Nernst.

1.6. Métodos analíticos para caracterizar los carboxilatos metálicos

En la mayoría de los casos, es posible identificar los compuestos por métodos químicos. Si el compuesto fue analizado previamente se puede comparar sus propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición, etc.) con los valores publicados. Sin embargo, estos procedimientos no son suficientes para compuestos complejos que nunca se hayan sintetizado ni caracterizado. Además, no resultan prácticos para síntesis con bajos rendimientos, ya que se necesita una muestra relativamente grande para llevar a cabo este tipo de análisis. Se

necesitan técnicas analíticas no destructivas que requieran de muestras pequeñas, para esto tenemos los métodos espectroscópicos.

Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medición de la radiación electromagnética emitida o absorbida por los analitos. Se clasifican de acuerdo con la región del espectro electromagnético que se utiliza. Estas regiones incluyen los rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y radiofrecuencias.

1.6.1. Espectroscopía en el infrarrojo

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales constitutivos de sólidos cristalinos, así como de la configuración total de sus átomos. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en un espectrofotómetro (34). El espectrofotómetro infrarrojo común es un instrumento que cubre un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} (2.5 a $25\text{ }\mu\text{m}$).

Los fotones infrarrojo se absorben provocando transiciones a estados excitados de los modos de vibración (fotones en el caso de los sólidos cristalinos). La frecuencia de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependerá de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: estiramiento y de flexión.

Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace Figura 4. Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo del enlace Figura 4



Figura 4 Vibraciones de estiramiento simétrica, asimétrica, de flexión en el plano y fuera del plano. Nota: + y – se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel

La absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a las moléculas en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. El intervalo de frecuencia de 1400 a 4000 cm^{-1} , es de especial utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas. Las bandas de adsorción que aparecen en este intervalo, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento.

El intervalo de frecuencia de 1400 a 650 cm^{-1} es, por lo general, complejo, debido a que en él aparecen tanto vibraciones de alargamiento como de flexión Figura 4. Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares (**34**).

Cada compuesto tiene un espectro infrarrojo propio, es por esto que se puede determinar mediante esta técnica si la coordinación del metal al ligando se ha llevado a cabo. Para lograr este fin debemos tener en cuenta las bandas características de los ácidos carboxílicos y los carboxilatos metálicos, realizar una comparación de las bandas y así determinar las bandas que indican la coordinación de los metales a los ligantes, en los carboxilatos metálicos.

En los ácidos carboxílicos, el doble enlace C=O produce bandas de tensión intensas en el infrarrojo, debido a que tiene un momento dipolar grande, éstas se presentan en un intervalo de frecuencias aproximadamente de 1730 a 1700 cm^{-1} (35). La participación del grupo carbonilo en puentes de hidrógeno, con frecuencia ocasiona un ensanchamiento de la fuerte banda del carbonilo. Un ácido carboxílico también produce una banda O-H característica, debido al puente de hidrógeno tan fuerte de los ácidos carboxílicos, la ancha señal de la banda O-H aparece en el intervalo de frecuencias: 3500-2500 cm^{-1} . Los ácidos carboxílicos tienen un enlace C-O y la banda de tensión correspondiente a este enlace se presenta con un intervalo de frecuencia alrededor de 1320-1210 cm^{-1} . Finalmente, se tienen dos bandas de flexión del O-H fuera del plano y en el plano, la banda de flexión en el plano se da con un intervalo de frecuencia de 1440-1395 cm^{-1} y la banda de flexión fuera del plano se presenta con un intervalo de frecuencia de 900-690 cm^{-1} . En la Tabla 2 se resumen las bandas características de los ácidos carboxílicos (35).

Tabla 2 Intervalo de frecuencias de las bandas características de los ácidos carboxílicos (35).

Banda	Frecuencia (cm^{-1})
C=O tensión	1730-1700
C-O tensión	1320-1210
O-H tensión	3500-2500
O-H flexión en el plano	1440-1395
O-H flexión fuera del plano	960-900

Los dos átomos de oxígeno del ácido carboxílico son electronegativos y tienden a atraer a los electrones del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo con lo que se debilita el enlace, produciéndose en ciertas condiciones una ruptura heterolítica (36), cediendo el correspondiente protón H^+ , y quedando el resto de la molécula con carga -1 debido al electrón que ha perdido el átomo de hidrógeno, por lo que la molécula queda como R-COO^- . Además, en este anión, la carga negativa se distribuye (se deslocaliza) simétricamente entre los dos átomos de oxígeno, de forma que los enlaces carbono-oxígeno adquieren un carácter de

enlace parcialmente doble a estos enlaces se dice que se encuentran en resonancia (35).

Las bandas de adsorción de interés para los aromáticos son las siguientes: la vibración C=C presenta hasta 4 bandas del producto de acoplamiento de las vibraciones de los dobles enlaces de los carbonos del anillo aromático, que corresponden a los modos normales que se encuentran en el intervalo de frecuencia de $1600-1450\text{cm}^{-1}$. Las vibraciones C-H, debido a la hibridación sp^2 de los carbonos aromáticos aparecen entre $3150-3050\text{cm}^{-1}$, la torsión fuera del plano $950-650\text{cm}^{-1}$ y los sobretonos $2000-1600\text{cm}^{-1}$, en el caso de la sustitución 1,3,5 los sobretonos están entre $674-730\text{cm}^{-1}$ y $865-810\text{cm}^{-1}$.

Aunque los carboxilatos se derivan de los ácidos carboxílicos, la ausencia del grupo OH hace que su espectro sea diferente. Es decir, se debe tener en cuenta la ausencia de las bandas de tensión y flexión del grupo OH que se encuentran en el espectro de ácidos carboxílicos, el carboxilato contiene agua de hidratación o agua coordinada. Los dos enlaces existentes en un carboxilato presentan bandas de tensión asimétrica y simétrica. A estas bandas las llamamos “ $-\text{CO}_2$ de tensión” son bandas intensas y únicas. La intensidad de estas bandas se debe al momento dipolar de los enlaces C-O. La tensión asimétrica de CO_2 , generalmente se presenta en un intervalo de frecuencias de $1650-1540\text{ cm}^{-1}$, y la tensión simétrica se encuentra entre las frecuencias 1450 y 1360 cm^{-1} Tabla 3. Ambas bandas deben estar presentes en un espectro para que exista un carboxilato lo que hace relativamente fácil la identificación de estos compuestos mediante sus espectros infrarrojos

Tabla 3 Frecuencias de las bandas características de las sales de ácidos carboxílicos: carboxilatos (35).

Banda	Frecuencia (cm^{-1})
CO_2 tensión asimétrica	1650-1540
CO_2 tensión simétrica	1450-1360

1.6.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del haz incidente. Se utiliza para identificar las fases cristalinas de las muestras y para medir sus propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales.

En esta técnica, un haz de rayos X con longitud de onda entre 0.5 y 2 Å, se hace incidir en la muestra. Este haz es difractado por los planos cristalinos de la muestra. De acuerdo con la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots \text{Ecuación 1.27}$$

Donde d es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina, λ es la longitud de onda del haz incidente, y θ es el ángulo de incidencia. Si la longitud de onda es comparable o más pequeña que la constante de red ($\lambda < 2d$), resultan haces difractados en direcciones diferentes a la del haz incidente. La intensidad de los rayos X difractados se mide como una función del ángulo de difracción 2θ . La interferencia constructiva ocurrirá cuando se cumpla la Ley de Bragg (37).

Conociendo los parámetros experimentales λ y θ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción con base en la distancia d entre ellos. El instrumento utilizado para realizar este estudio se denomina difractómetro de rayos X.

Los patrones de interferencia resultantes son como una —huella dactilar” para cada material cristalino. Cada máximo de difracción tiene una posición —propia” en el patrón de difracción de cada material. Además, el análisis del ancho del pico nos permite calcular el tamaño del cristal que difractó en esa dirección (38)

Una característica de esta técnica, y que resulta de gran ventaja, es el hecho de que la obtención de los patrones de difracción en polvos sólo requiere de algunos miligramos de muestra. Además es una técnica no destructiva que permite recuperar la muestra estudiada.

Otra ventaja de esta técnica es que a partir de los datos de los parámetros de celda y del sistema cristalino podemos realizar una determinación estructural del material analizado. Para obtener los parámetros de celda es necesario asignar los índices de Miller a cada máximo usando los métodos de dicotomía volumétrica y/o prueba-error (39). A continuación se introducen estos valores y el grupo espacial de simetría en el fichero, con el propósito de ajustar el perfil total y extraer los factores de estructura correspondientes mediante el método de descomposición de patrones de Le Bail. Analizando las figuras de mérito (R_{wp} , R_{exp} , χ^2) es posible decidir si el refinamiento es correcto o no, un buen ajuste resulta de los valores más bajos de estos residuales. Un valor de $\chi^2 < 3$ indica que el ajuste obtenido es correcto.

1.6.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico ha llegado a ser una técnica muy popular para la caracterización, evaluación y determinación de los parámetros de procesos de diversos tipos de materiales. La evolución térmica de los carboxilatos es parte de la caracterización de estos, ya que determina si contienen agua de hidratación, alguna impureza presente y principalmente el intervalo de temperaturas a las cuales estos materiales son estables.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se puede distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. En este trabajo de tesis nos centramos en la técnica de Análisis Termogravimétrico o Termogravimetría (TGA) (40) la cual mide el de cambio de la

masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada.

Típicamente, el material es calentado bajo un flujo de aire, oxígeno o nitrógeno, y la tasa de cambio de la masa que ocurre es debido a la descomposición escalonada de las diversas especies presentes en el material se mide como una función de la temperatura. El intervalo de temperatura en que ocurre la pérdida de masa y la cantidad perdida ofrecen una estimación cuantitativa de las especies presentes en el material, las cuales pueden ser utilizadas para verificar su composición; además de determinar la estabilidad térmica del compuesto.

En un TGA, se registra en forma continua la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se conoce como termograma.

Los resultados también se pueden representar como la derivada de la curva experimental TGA en función de la temperatura o el tiempo. La producción de estas curvas se llama termogravimetría diferencial (DTG por sus siglas en inglés). La curva de DTG es de gran ayuda para la resolución de curvas complejas donde se observa una superposición de las reacciones o para encontrar la temperatura/tiempo exacto en que ocurren los procesos.

Con la información que proporciona este método se pueden definir las temperaturas a las cuales un compuesto es estable. Con base en lo anterior, este método se utiliza en reacciones de descomposición, oxidación y procesos como la vaporización sublimación y desorción.

La curva termogravimétrica reportada en la literatura del MOF- CuBTC, nos muestra un primer evento con pérdida de peso de alrededor del 22% que se debe a la desorción de agua y moléculas huésped. La fórmula molecular del MOF se asume como $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ y la cantidad de agua cristalina (X) es

aproximadamente de 3.0 moléculas de agua. El CuBTC muestra estabilidad hasta los 250 °C, después de esta temperatura se observa el daño total del bencenotricarboxilato (BTC, $C_9H_3O_3$) y como producto remanente se tiene CuO todo esto bajo un flujo de aire (7).

Capítulo 2. Materiales y métodos

En el presente trabajo se preparó y estudió el CuBTC, material resultante del ensamblaje del anión bencenotricarboxilato y el metal de transición cobre(II). La obtención de la estructura cristalina adecuada y de su pureza dependió de las condiciones de preparación. Para el estudio de los productos de reacción se emplearán técnicas de caracterización como: difracción de rayos X de polvos, espectroscopía en el infrarrojo y análisis termogravimétrico. En este capítulo se describe el método de preparación del compuesto.

2.1 Reactivos empleados en la síntesis del CuBTC

Para la síntesis del CuBTC se emplearon como reactivos una sal de cobre y un ácido carboxílico. Las características de los reactivos que se utilizaron se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4 Reactivos empleados en la síntesis.

Nombre del Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)
Ácido bencen 1,3,5-tricarboxílico	$C_6H_3(COOH)_3$	Fluka	97%	210.14	300
Nitrato de cobre(II) trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Strem Chemicals	99.99%	241.6	114
Alcohol etílico absoluto anhidro	C_2H_5OH	J.T. Baker	99.9%	46.07	114,1

2.2 Síntesis solvotermal del CuBTC.

Como ya se mencionó existe una discrepancia en la literatura acerca de las condiciones de síntesis, en específico para la síntesis solvotermal (41). De acuerdo a lo informado en la literatura (29, 10, 42) para la obtención del CuBTC se ensayaron los parámetros que se muestran en la Tabla 5, son los más recurrentes y de los que se tienen más datos para comparar.

Tabla 5 Parámetros experimentales ensayados para la síntesis solvotermal.

Parámetros	Valores	
Relación molar de metal:ligante	2:1	
Disolventes	EtOH:H ₂ O	
Tiempo	18 horas	3 horas
Temperatura	130°C	

Para llevar a cabo la síntesis solvotermal del CuBTC se prepararon 12 mL de una disolución 0.1 M de ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC) en etanol y 12 mL de una disolución 0.2 M de nitrato de cobre trihidratado en agua. La disolución de la sal de cobre se añadió a la disolución del carboxilato y enseguida esta mezcla se puso en una parrilla con agitación magnética constante por 30 minutos. La disolución resultante se colocó en una autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón a una temperatura de 130 °C, en los tiempos que anteriormente establecimos 3 y 18 horas. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado de color azul, el cual se lavó 3 veces en etanol y agua con relación volumétrica 1:1 y se puso a secar en la mufla a 120 °C por 24 horas.

El lavado consiste en dejar sedimentar los sólidos para posteriormente decantar las aguas madre, agregando una mezcla 1:1 de etanol y agua, agitándolo lentamente. Finalmente, se deja que los precipitados sedimenten y se realiza el mismo procedimiento tres veces más. El lavado tiene la finalidad de eliminar las impurezas y precursores que puedan encontrarse en el CuBTC y que sean solubles en el medio.

2.3 Caracterización del CuBTC

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrómetro FT-IR marca Termo Scientific modelo Nicolet 6700 utilizando la técnica de ATR (Attenuated Total Reflectance). La muestra sólida es colocada sobre la superficie plana de un

cristal de diamante en el accesorio de ATR y con un tornillo micrométrico se presiona la muestra sobre la superficie del cristal.

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos fueron medidos en un difractómetro Bruker-D8 Advance, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$), equipado con un detector Vantec-1. Antes de registrar los patrones de polvos las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. Las mediciones se realizan en el intervalo angular de 5 a 60° en 2θ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 1.5 segundos en cada paso. Los parámetros de celda y el grupo espacial se determinaron con el programa FULLPROF (versión 2-05) (43).

El análisis termogravimétrico se realizó en el equipo TGA Q5000 V3.15 de TA Instruments, el cual realiza análisis térmico simultáneo de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. El TGA Q5000 V3.15, fue utilizado con una razón de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la purga del horno se realizó con un flujo de $10 \text{ mL}/\text{min}$ de aire, y se utilizaron 10 mg 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 eventos 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.

Para corroborar el modelo propuesto para la evolución térmica, que consta de un sistema de ecuaciones lineales, se utilizara el complemento Solver de Office Excel 2007 de Microsoft, con este se optimizaron los coeficientes estequiométricos de acuerdo a los resultados experimentales.

2.4 Análisis potenciométrico basado en el equilibrio químico para el CuBTC.

El análisis potenciométrico está basado en el equilibrio de la reacción, y consta en el seguimiento del potencial eléctrico durante ésta. A partir del equilibrio planteado, se define el avance de reacción como función del pH. Este último se obtiene a partir de los valores de potencial y la curva de calibración.

ELECTRODOS

Los electrodos que se ocuparon son una barra de tungsteno (W) como electrodo de trabajo o indicador, y una placa de cobre (Cu) como cuasireferencia. El electrodo de W se ocupa porque muestra respuesta Nernstiana en medios acuosos dentro del intervalo de pH 2 a 11 y exhibe potenciales estables y reproducibles, a temperaturas altas (44). El electrodo de Cu se ocupa como cuasireferencia de gran superficie respecto al electrodo de trabajo, que nos brinda lecturas estables a diferencia del electrodo clase I (Cu:Cu²⁺) ensayado previamente. Esto último debido a la dificultad de tener un electrodo compartimentalizado dentro del reactor a altas temperaturas (45).

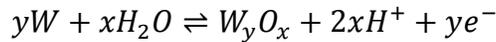
DISOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE pH

Dado que queremos determinar el pH durante toda la reacción necesitamos calibrar los electrodos ya mencionados. La forma más común de calibrar es usando disoluciones amortiguadoras del pH, típicamente en medio acuoso las cuales son comerciales.

En nuestra síntesis utilizamos una mezcla de disolventes (etanol:agua) las cuales poseen diferentes propiedades ácido-base que las disoluciones acuosas, por lo cual necesitamos disoluciones amortiguadoras del pH en esta mezcla de disolventes para calibrar nuestros electrodos.

Utilizando las constantes de disociación de diferentes ácidos reportadas para esta mezcla de disolventes, preparamos disoluciones amortiguadoras que cubren el intervalo de mediciones de pH (46,47) Tabla 6. Debido a las condiciones experimentales de temperatura se hicieron dos ensayos uno a temperatura ambiente y otro a 130 °C la temperatura de trabajo Gráfico 1.

Con base en la ecuación de la recta obtenida experimentalmente Gráfico 1 y relacionándola con la Ecuación de Nernst (48) (Ecuación 1.26) para el tungsteno podemos obtener una ecuación para hacer la conversión de E (potencial eléctrico) a pH.



$$E = E_{W/W_yO_x}^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[H_2O]^x}{[H^+]^{2x}} \dots \text{Ecuación 2.1}$$

Donde los términos de las concentraciones de W y W_yO_x son despreciables por que se encuentran en estado sólido.

Por propiedades de los logaritmos tenemos:

$$E' = E_{W/W_yO_x}^0 - \frac{0.0592}{n} (2x \log[H^+]) \dots \text{Ecuación 2.2}$$

Los potenciales E' y $E_{W/W_yO_x}^0$ son condicionales ya que la actividad del agua y la fase solida del W se consideran constantes para el cálculo y se incluyen dentro del valor de $E_{W/W_yO_x}^0$. De tal forma que obtenemos una función lineal para el potencial electrico en función del pH (Ecuación 2.3).

$$E' = E_{W/W_yO_x}^0 - \frac{0.0592}{n} \log[H^+] \dots \text{Ecuación 2.3}$$

Donde el potencial normal (E^0) es constante y sustituyendo $-\log[H^+] = pH$ en la Ecuación 2.3 tenemos:

$$E = C + \frac{0.0592}{n} pH \dots \text{Ecuación 2.4}$$

Reareglando la Ecuación 2.4 y utilizando los datos experimentales (curva de calibración) y despejando pH, obtenemos la expresión para convertir potencial eléctrico a pH (Ecuación 2.5).

$$pH = \frac{E-b}{m} \dots \text{Ecuación 2.5}$$

Tabla 6 Relación experimental del potencial eléctrico (E (mv)) con el pH de las disoluciones amortiguadoras a diferentes temperaturas en la mezcla etanol: agua.

	pH	E (mv) (20 °C)	s _E (mv)	E (mv) (130 °C)	s _E (mv)
Ac. Succínico/succinato	8.64	67	1.22	226.33	0.82
Ac. Perclórico	0.827	-135.20	1.64	-35.08	0.81

En la Tabla 6 se muestra el promedio de 5 mediciones del potencial eléctrico en cada uno de los buffers a las temperaturas correspondientes.

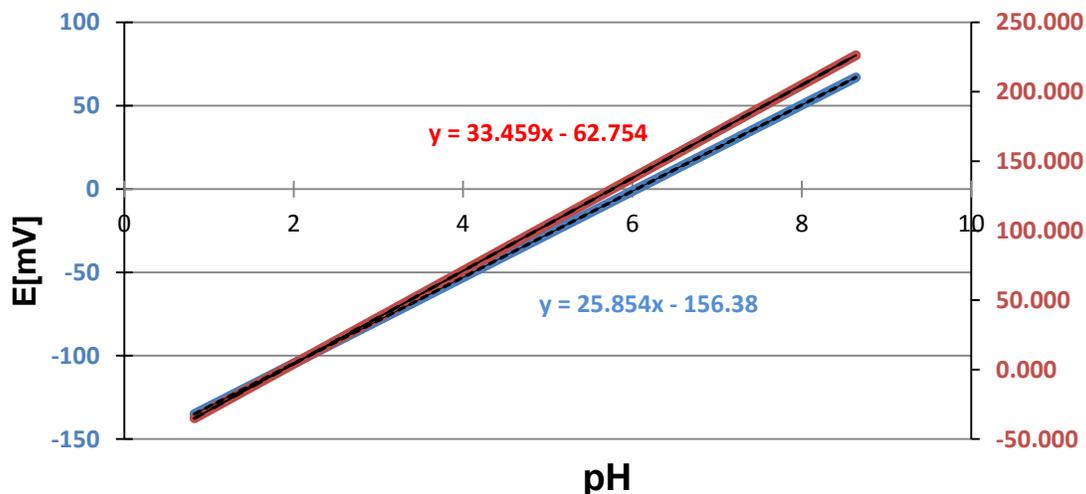


Gráfico 1 Curva de calibración de los electrodos de tungsteno (W) y cobre (Cu) a una temperatura de 20 °C (línea azul) y 130 °C (línea roja) en la mezcla etanol:agua.

2.5 Seguimiento potenciométrico del CuBTC

Se realizó una síntesis del CuBTC en un vial de vidrio (Figura 5) al cual se le introdujeron los electrodos, una barra de tungsteno (W) y una placa de cobre (Cu), este se cerró herméticamente y se calentó en un equipo diseñado bajo pedido. Los parámetros experimentales ensayados fueron los mismos que en la síntesis solvotermal (relación molar, temperatura, tiempo y sistema de disolventes).



Figura 5 Sistema para el seguimiento del pH durante el proceso de reacción del CUBTC a 130 °C, 18 horas.

Para realizar el análisis potenciométrico es necesario seguir la variación del potencial durante toda la reacción. Para determinar el potencial de las disoluciones empleadas en la síntesis, se utiliza un potenciómetro marca LTLutron, modelo WA-2017SD con un intervalo de -1999mV a 1999mV. El grado de formación del complejo puede calcularse en términos del parámetro adimensional pH y por tal del E' medido en la disolución ya que $\text{pH} = f(E')$.

2.6 Regla de las fases

Como no conocemos el número de variables de nuestro sistema, se requerirá calcular el número mínimo de variables necesarias para describirlo. Para lo cual se obtendrá el número de grados de libertad haciendo uso de la regla de las fases (49) Ecuación 2.7

$$f = c + 2 - p \dots \text{Ecuación 2.7}$$

Donde f es el número de grados de libertad, p el número de fases presentes y c es el número de componentes, dado que el número de componentes es el más difícil de determinar se utilizará el método de Jouguet (50,51) el cual es la sistematización del cálculo del número de componentes Ecuación 2.8.

$$c = s - e - r \dots \text{Ecuación 2.8}$$

Donde el número de componentes c se divide en s que representa el número de especies químicas posibles en cualquier fase, e es el número de reacciones químicas independientes que involucran a las especies, r es el número de restricciones estequiométricas al equilibrio considerando los equilibrios que ocurren en la misma fase.

La regla de las fases con el modelo de Jouguet queda de la siguiente forma:

$$f = (s + 2) - (p + e + r) \dots \text{Ecuación 2.9}$$

El primero en sugerir esta expansión fue Wind en 1899. Desde entonces se ha propuesto en repetidas ocasiones en la literatura con variaciones menores, siendo la más reconocida la reinterpretación de Jouguet 1921.

2.7 Cálculo de la constante del CuBTC

Será necesaria la optimización de nuestra reacción por medio del cálculo del mínimo de energía del sistema. Esto se hace utilizando métodos numéricos con el programa Wolfram Mathematica (8.0 para linux), donde se evaluó la integral de la función desde 0.01 a 0.99, ya que la función no está definida para los valores cero y uno.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este capítulo se exponen y discuten los resultados de la síntesis del CuBTC y su caracterización. La composición de fase de los productos se determinó mediante difracción de rayos X en polvos por medio de un análisis de fases, con la espectroscopía en el infrarrojo se analizaron las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales presentes y con el análisis termogravimétrico se determinó la temperatura de descomposición y se complementaron los análisis espectroscópicos. Finalmente se discute el modelo de reacción global y la ecuación termodinámica para la obtención de la constante aparente de formación del CuBTC.

3.1 Espectroscopía en el infrarrojo del CuBTC

Los espectros en el infrarrojo obtenidos mediante la metodología expuesta en el capítulo 2 para el ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC) y para las muestras sintetizadas por el método solvotermal con el sistema de disolventes etanol:agua, a 3 y 18 horas, nombradas como CuBTC18-1 y CuBTC3-1 respectivamente, se muestran en la Figura 6.

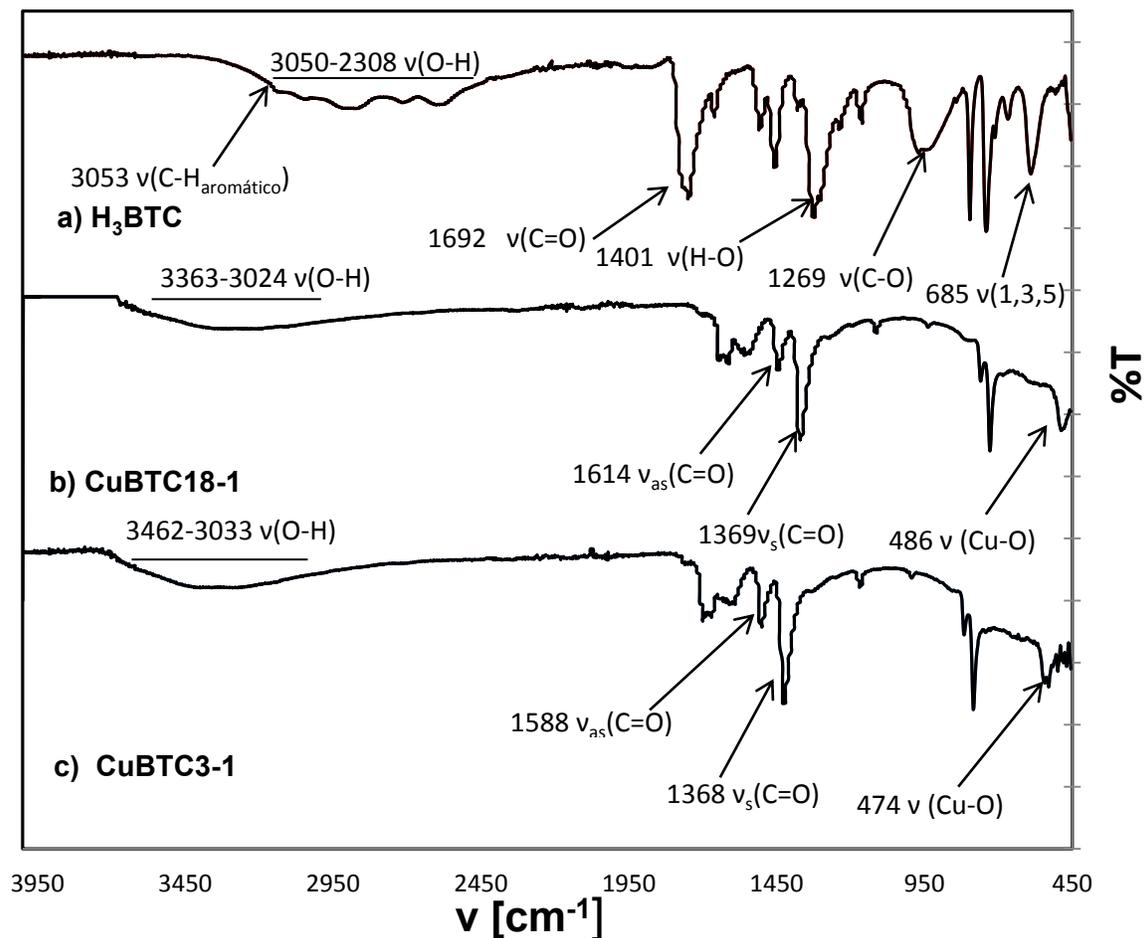


Figura 6 Espectros de ATR-IR de a) H₃BTC (ácido bencen- 1,3,5 tricarboxílico) b) CuBTC18-1 síntesis de 18 horas en etanol:agua a 130 °C c) CuBTC3-1 síntesis de 3 horas en etanol: agua a 130 °C.

El espectro en el infrarrojo del ácido bencen- 1,3,5-tricarboxílico (Figura 6a) presenta una banda ancha de 3050 a 2308 cm⁻¹ que fue asignada a la vibraciones de tensión del grupo OH, debido al puente de hidrógeno. La banda que se observa en 1692 cm⁻¹ correspondiente al doble enlace del grupo carbonilo (C=O), esto se debe a que el ácido presenta momento dipolar. Así mismo podemos observar en 1269cm⁻¹ la banda de tensión que correspondiente al enlace C-O y las bandas entre 1420 y 1200 cm⁻¹ corresponden a la flexión del O-H fuera del plano y en el plano. Las bandas de absorción para los aromáticos son las vibraciones C=C que se encuentran de 1600 a 1450 cm⁻¹, las vibraciones C-H de estiramiento fuera del plano debido a la hibridación sp² de los carbonos aromáticos que están entre

3050 y 3150 cm^{-1} , los sobretonos y la sustitución 1,3,5 se encuentra entre 730 y 650 cm^{-1} . Esta asignación de bandas se resume en la Tabla 7 en donde podemos observar que todas las bandas se presentan dentro de los intervalos establecidos para las bandas de los ácidos carboxílicos (35)

Por otro lado, los espectros en el infrarrojo de las muestras CuBTC18-1 y CuBTC3-1 (Figura 6b y c) tienen una banda ancha entre 3000 y 3550 cm^{-1} , la cual indica la presencia de grupos *OH* en su estructura. El desplazamiento de las bandas de tensión de los grupos *C=O* y *C-O*, es la confirmación de que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión, por lo que se presentan las bandas a las que llamamos COO^- de tensión asimétrica y simétrica. Por último, en la zona de la huella dactilar encontramos una pequeña banda entre 500-450 cm^{-1} la cual se le atribuye al grupo *Cu-O*. Esta asignación de bandas se resume en la Tabla 7.

Tabla 7 Frecuencias de las bandas características del H_3BTC la muestras CuBTC18-1 y la muestra Cu BTC3-1 de la síntesis solvotermal a 18 y 3 horas respectivamente el sistema etanol:agua.

Banda	Número de onda (cm^{-1})		
	H_3BTC	CuBTC18-1	CuBTC3-1
OH tensión	2542-2984	3363-3024	3462-3033
C=O tensión	1692	-----	-----
C-O tensión	1269	-----	-----
OH flexión fuera del plano	913	-----	-----
OH flexión en el plano	1401	-----	-----
C=C	1605-1453	-----	-----
C-H aromático	3053		
Sobretonos para aromático	2000-1600	-----	-----
Sustitución 1,3,5	685, 740	-----	-----
COO^-_{as}	-----	1614	1588
COO^-_{s}	-----	1368	1369
Cu-O	-----	486	474

3.2 Difracción de Rayos X del CuBTC

Para conocer la composición de fases de las muestras sintetizadas por el método solvotermal se realizó el análisis del patrón de difracción de rayos X de polvos de dichas muestras (46).

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas mediante síntesis solvotermal por 3 y 18 horas se compararon con los parámetros de la celda informados, y se refinaron utilizando el programa FULLPROF (de acuerdo con el método de Le Bail (52)). Se encontraron dos fases el CuBTC y la cuprita esta última en menor porcentaje. Se muestra en la Tabla 8 los datos cristalográficos y los parámetros de la celda informados para el CuBTC, la cuprita y los de las muestras CuBTC18-1 y CuBTC3-1 (Figura 7).

Tabla 8 Datos cristalográficos del Cu_3BTC_2 , cuprita, y de las muestras CuBTC18-1 y CuBTC3-1 obtenidas por síntesis solvotermal con el sistema de disolventes etanol:agua a 18 y 3 horas respectivamente.

	Informado (46) (53)		CuBTC18-1		CuBTC3-1
Fórmula empírica	Cu_3BTC_2	Cu_2O	CuBTC	Cu_2O	CuBTC
Sistema cristalino	Cúbica		Cúbica		Cúbica
Grupo espacial	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m
a (Å)	26.3034(2)	4.258(4)	26.318(1)	4.2675(2)	26.3156(5)
Volumen (Å³)	18198.6(3)	77.20(4)	18229.8(2)	77.72(2)	18223.84(3)
R_{wp}			6.07		5.06
R_{exp}			2.72		2.45
S			2.23		2.06

El análisis cualitativo de fases utilizando el método de Le Bail reveló que en la muestra CuBTC18-1 (Figura 7) se encontraron dos fases, el CuBTC en un 85% y

cuprita en un 15% y en el difractograma de la muestra CuBTC3-1 (Figura 7) se encontró mayoritariamente el CuBTC cercano en un 100 % y los niveles de cuprita estuvieron por debajo del nivel de detección del equipo.

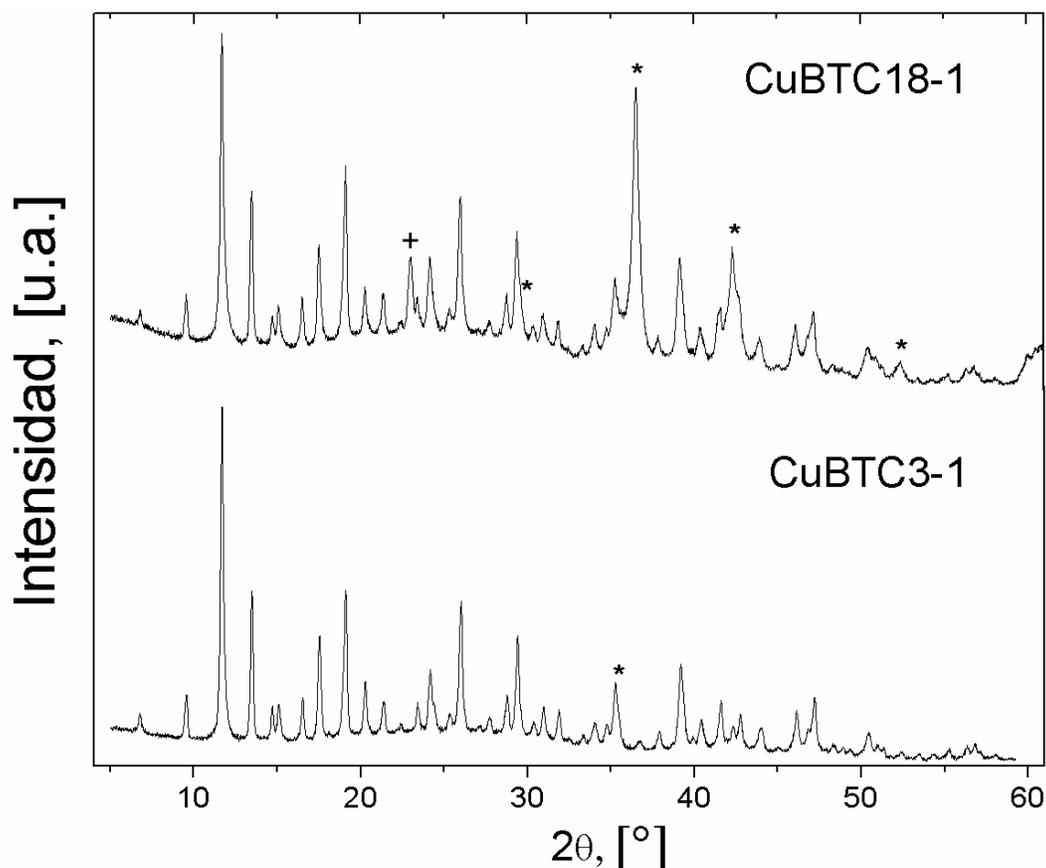


Figura 7 Patrón de difracción de polvos de las muestras CuBTC18-1.y CuBTC3-1 obtenidas por síntesis solvotermal a 130 °C por 18 y 3 horas respectivamente en el sistema etanol:agua. Los * muestran las reflexiones correspondientes a la cuprita.

En el difractograma de la muestra CuBTC18-1 Figura 7 presenta una reflexión que no pertenece al CuBTC o a la cuprita, esta reflexión está marcada con + y no se logro identificar.

3.3 Análisis Termogravimétrico del CuBTC

El análisis cualitativo de fases de difracción de rayos X reveló la presencia de dos fases el CuBTC y la cuprita con base en esto se propuso un modelo de descomposición térmica, en el que se variaron los coeficientes estequiométricos

del CuBTC y la formación de cuprita. Se optimizó el cálculo de estos coeficientes mediante el complemento Solver de Office Excel 2007 de Microsoft.

El modelo de la evolución térmica para el CuBTC obtenido que se propone es el siguiente:

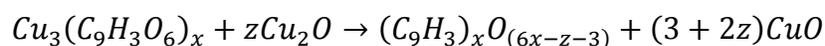
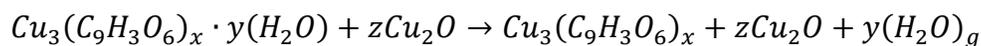


Tabla 9 Pérdidas en peso para la muestra CuBTC18-1: observado, calculado e informado.

Pérdida	%Observado	%Calculado	%Informado (7)
H₂O de hidratación y coordinadas	23.33	22.42	22
Descomposición del ligante	37.94	39.64	45
Residuo	38.73	37.93	33

El termograma del CuBTC18-1(Figura 8), obtenido mediante síntesis solvotermal por 18 horas a 130 °C en el sistema de disolventes etanol:agua, muestra dos eventos térmicos. El primer proceso es una pérdida de peso de 23.33 % la cual se asignó a las moléculas de agua de hidratación y coordinadas,este evento comienza a temperatura ambiente y termina en 112.72 °C. El segundo evento, comienza en 112.72 °C y termina en 337.37 °C, tiene una pérdida de 37.94 % de peso y se asignó a la descomposición del ligante y como residuo se obtiene un 38.73 % de CuO. El termograma del CuBTC18-1 nos indica que es estable hasta 250 °C.

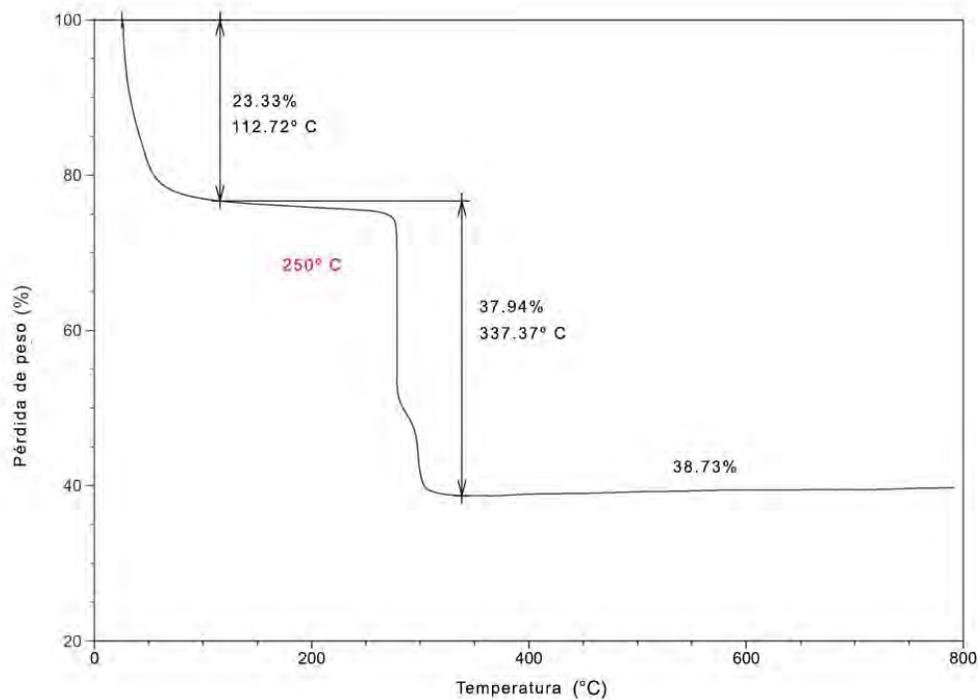


Figura 8 Termograma de la muestra CuBTC18-1 obtenida mediante síntesis solvotermal por 18 horas a 130 °C.

La presencia de cuprita se confirma con el análisis de Rayos X. Se muestra en la Figura 9 el diagrama de predominio de especies $pe = \frac{E^0}{0.059V} = f(pH)$ para el cobre en medio acuoso a las concentraciones utilizadas en este trabajo $[Cu^{2+}] = 0.2$ M, donde la reducción de cobre(II) da lugar a la cuprita en un intervalo de pH que coincide con nuestras condiciones experimentales.

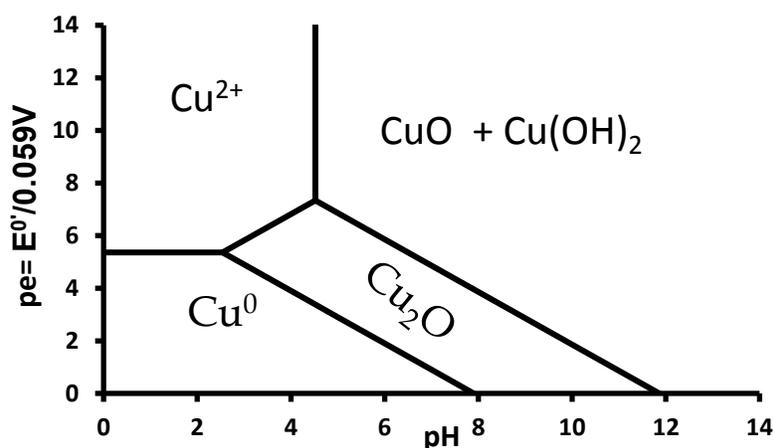


Figura 9 Diagrama de predominio de especies $pe=f(\text{pH})$, para el cobre(II) 0.2 M en medio acuoso.

Como ya hemos mencionado en este trabajo se utiliza una mezcla de disolventes (etanol:agua), donde se lleva a cabo la reacción de síntesis del CuBTC. De acuerdo a la literatura el etanol estabiliza el cobre(I) propiciando la formación de cuprita, además, el etanol también sirve como agente reductor del cobre(II), dando lugar así a la formación acetaldehído. Por lo tanto llegamos a la siguiente hipótesis: la formación de cuprita se debe a la reducción del cobre(II) por el etanol y como subproductos se forma acetaldehído.

Para probar esta hipótesis se realizó la prueba cualitativa de Tollens la cual consiste en diferenciar aldehídos por medio de la formación de un espejo de plata en presencia de aldehídos y no en las cetonas. El principio de la prueba es tal que el reactivo de Tollens⁴ se reduce a plata metálica en presencia de aldehídos que son fácilmente oxidados formando así un espejo de plata en las paredes del tubo de ensayo (25). La Figura 10 muestra los resultados de la prueba de Tollens para diferentes compuestos, donde se obtiene positivo para C) aguas madres de la síntesis solvotermal, D) aguas madres de la síntesis con seguimiento potenciométrico y B) formaldehído que se usó como un aldehído control, así se demuestra la de presencia acetaldehído e indirectamente la formación de cuprita a través de la reducción de cobre(II) por la oxidación del etanol. La A) acetona

⁴ Reactivo de Tollens: un ión complejo de plata amoniacal

usada como un control negativo y el E) etanol usado para evaluar el efecto de la matriz, tienen un resultado negativo. El etanol se ensayó ya que en algunas pruebas cualitativas de aldehídos los alcoholes son interferentes positivos.



Figura 10 Prueba cualitativa de Tollens para una A) Acetona (control negativo), B) aldehído (control positivo), C) aguas madres de las síntesis solvotermal D) aguas madres de las síntesis con seguimiento potenciométrico y E) etanol matriz.

La Figura 10 C), nuestras aguas madres, muestra que la prueba da resultado positivo, con lo que podemos apreciar la formación del espejo de plata. Con esta evidencia experimental podemos decir que la formación de la cuprita se debe a la oxidación del etanol en la mezcla de disolventes, lo cual demuestra la presencia de acetaldehído. Ahora estamos completamente seguros que dentro del seno de la reacción tiene lugar una reacción óxido-reducción.

3.4 Rendimientos de la reacción del CuBTC

Como en toda síntesis se busca que el rendimiento sea el mayor posible, en esta sección se discute el cálculo de los rendimientos y su comparación para diferentes condiciones de síntesis. Se ensayaron dos síntesis: la primera una mezcla de etanol:agua y la segunda una mezcla de etanol:agua:DMF (detalles Apéndice G), para cada mezcla de disolventes se probaron dos tiempos de reacción 3 y 18 horas, además, hizo difracción de rayos X en polvos, para conocer las fases presentes y el análisis termogravimétrico de cada producto para calcular el rendimiento.

Se muestra en Tabla 10 el rendimiento de cada reacción, así como el porcentaje en que se encontró el CuBTC y la cuprita. Típicamente cuando se hace una síntesis orgánica el rendimiento se calcula a partir de la masa cruda del producto y la masa que tendría que obtenerse de acuerdo a la cantidad de los reactivos iniciales si la reacción ocurriera al 100 %. En este caso se calcula el rendimiento con base en el número de moles iniciales y finales, estos últimos calculados de acuerdo al termograma correspondiente, para evitar desviaciones en el cálculo debidas al grado de hidratación del producto.

Tabla 10 Rendimientos de la síntesis solvotermal a 130 °C, por 18 y 3 horas para los sistemas etanol:agua y etanol:agua:DMF.

Clave	Disolvente	Tiempo (horas)	%Rendimiento	%CuBTC	%Cu ₂ O
CuBTC18-1	EtOH:H ₂ O	18	49.99	85	15
CuBTC3-1		3	28.86	~100	
CuBTC18-1DMF	EtOH:H ₂ O:DMF	18	75.94	82	18
CuBTC3-2DMF		3	85.06	88	12

Los mayores rendimientos se obtienen con la mezcla de tres disolventes (etanol:agua:DMF). Dado que uno de los objetivos es el cálculo de la constante, la termodinámica de esta mezcla de disolventes requería un mayor número de variables en comparación con la mezcla etanol:agua, por lo tanto la mezcla de disolventes de interés es etanol:agua, la cual presenta una menor cantidad de cuprita en comparación con la otra mezcla de disolventes.

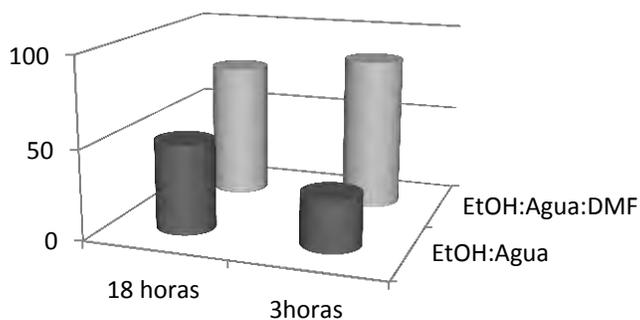


Gráfico 2 Rendimientos de la síntesis solvotermal a 130 °C, 18 y 3 horas para los sistemas etanol:agua y etanol:agua:DMF.

La Tabla 10 se representa en el Gráfico 2, éste muestra que el menor rendimiento es para la síntesis ensayada con el sistema etanol:agua y un tiempo de 3 horas, por lo que se determina que el tiempo de interés será el de 18 horas. Esto se puede explicar debido a que la reacción no ha terminado a las 3 horas, y por tal el rendimiento es menor. Por el contrario a las 18 horas se concluye la reacción obteniéndose un mayor rendimiento.

Así mismo se muestra en el Gráfico 2 que la mezcla de los 3 disolventes favorece los rendimientos de la reacción, observándose que aumenta la cantidad de cuprita, por lo que la misma no es la ideal ya que por el contrario se busca disminuirla.

3.5 Constante aparente de formación del CuBTC

Análisis de Diagramas de Zonas de Predominio de los precursores (54,55).

Con los resultados obtenidos y analizados de la síntesis solvotermal, surge la necesidad de estudiar a los precursores de la reacción de síntesis, para modelar las condiciones de reacción y sentar las bases para proponer un modelo de reacción.

Se realizó un análisis previo de los precursores de la reacción de formación del CuBTC, de acuerdo con los parámetros experimentales ensayados. Para el cobre tenemos:

$$[Cu^{2+}] = 0.2M$$

$$pCu^{2+} = -\log(0.2) = 0.6989$$

Con la concentración inicial de cobre, se calcula el pH de inicial de precipitación, del complejo dihidroxo de cobre(II) para marcar el límite de pH donde el cobre se encuentra en forma libre. Esto se hace utilizando la ecuación general para los hidróxidos metálicos, partiendo de la concentración del ión metálico pM^z la constante de solubilidad del hidróxido K_s y la carga del ión metálico z .

$$pH_{PP} = \frac{pM^z + zpK_w - pK_s}{z} = \frac{0.6989 + 2(14) - 18.59}{2} = 5.05$$

Con el pH inicial de precipitación y los pK_a 's de los complejos hidroxilo construimos el Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio (DUPE) para las especies de cobre(II) en disolución Figura 11 (56). Del diagrama se infiere que es necesario trabajar en pH menores que 5.05, el intervalo donde el cobre se encuentra en disolución (56).

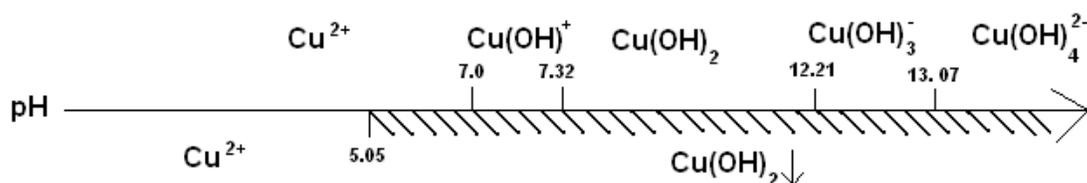
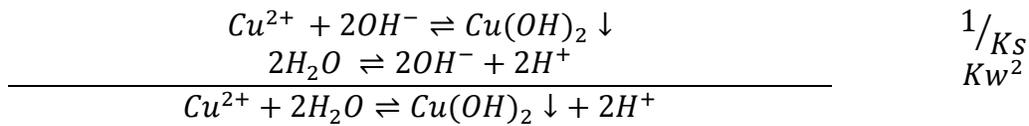


Figura 11 Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio (DUPE) para las especies de cobre(II) en disolución.

A partir de las reacciones de formación de los complejos hidroxilo y disociación del agua se obtiene el conjunto de ecuaciones que describe la envolvente de la zona de predominio del precipitado y nos permite construir el Diagrama de solubilidad de los complejos hidroxilo de cobre(II) en función del pH (Grafica 3).

Para conocer las expresiones lineales aproximadas de las funciones logarítmicas $\log[i] = f(pH)$, se efectúan las siguientes hipótesis en función del predominio de especies en las zonas expuestas el DUZP Figura 11 (57):

En la primera zona la especie que predomina es el Cu^{2+} esta zona va de $\text{pH}=0$ a $\text{pH}=7.0$. Del $\text{pH}=0$ al pH_{pp} se considera que el cobre(II) se encuentra de forma libre en la concentración inicial, después del pH_{pp} la concentración de cobre(II) sigue la siguiente ecuación:



$$\frac{K_w^2}{K_S} = \frac{|\text{H}^+|^2}{|\text{Cu}^{2+}|}$$

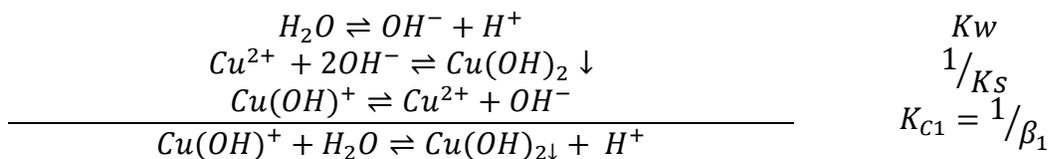
$$|\text{Cu}^{2+}| = \frac{K_S}{K_w^2} |\text{H}^+|^2$$

$$\text{Log}|\text{Cu}^{2+}| = -pK_S + 2pK_w - 2pH$$

$$\text{Log}|\text{Cu}^{2+}| = -18.59 + 2(14) - 2pH$$

$$\text{Log}|\text{Cu}^{2+}| = 9.41 - 2pH$$

En la siguiente zona la especie que predomina es el $\text{Cu}(\text{OH})^+$ esta zona va de $\text{pH}=7$ a $\text{pH}=7.32$. Para los hidroxio complejos de cobre(II) la expresión lineal aproximada de la función logarítmica se obtiene a partir de la suma de los equilibrios del agua, formación del precipitado y formación global del hidroxio complejo de cobre(II).



$$\frac{K_w}{K_S \beta_1} = \frac{|\text{H}^+|}{|\text{Cu}(\text{OH})^+|}$$

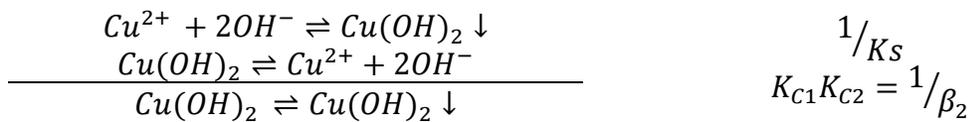
$$|Cu(OH)^+| = |H^+| \frac{K_S \beta_1}{K_W}$$

$$\text{Log}|Cu(OH)^+| = -pK_S + \text{log}\beta_1 + pK_W - pH$$

$$\text{Log}|Cu(OH)^+| = -18.59 + 7 + 14 - pH$$

$$\text{Log}|Cu(OH)^+| = 2.41 - pH$$

La especie predominante para el intervalo pH=7.32 a pH=12.21 es el Cu(OH)₂. Para el dihidroxo complejo de cobre(II) la expresión lineal aproximada de la función logarítmica se obtiene a partir de la suma de los equilibrios de formación del precipitado y formación global del dihidroxo complejo de cobre(II).



$$\frac{1}{K_S \beta_2} = \frac{1}{|Cu(OH)_2|}$$

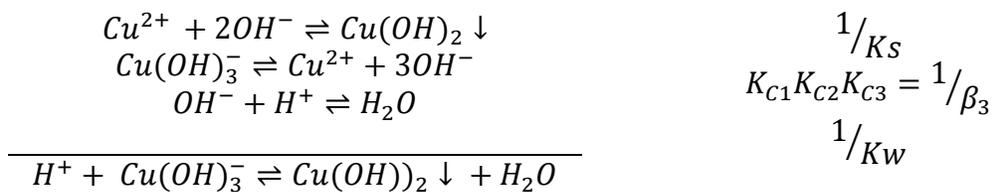
$$|Cu(OH)_2| = K_S \beta_2$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_2| = -pK_S + \text{Log}\beta_2$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_2| = -18.59 + 13.68$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_2| = -4.91$$

La zona que va de pH=12.21 a pH=13.07 la especie que predomina es el Cu(OH)₃⁻. Para el trihidroxo complejo de cobre(II) la expresión lineal aproximada de la función logarítmica se obtiene a partir de la suma de los equilibrios de formación del precipitado, formación global del trihidroxo complejo de cobre(II) y del agua.



$$\frac{1}{K_w K_S \beta_3} = \frac{1}{|H^+| |Cu(OH)_3^-|}$$

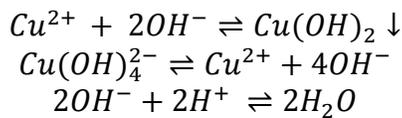
$$|Cu(OH)_3^-| = \frac{K_w K_S \beta_3}{|H^+|}$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_3^-| = -pK_w - pK_S + \text{Log}\beta_3 + pH$$

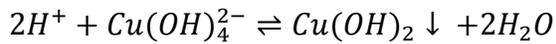
$$\text{Log}|Cu(OH)_3^-| = -14 - 18.59 + 17 + pH$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_3^-| = -15.59 + pH$$

En última zona la especie que predomina es el $Cu(OH)_4^{2-}$ esta zona va de $pH=13.07$ a $pH=14$. Para el tetrahidroxo complejo de cobre(II) la expresión lineal aproximada de la función logarítmica se obtiene a partir de la suma de los equilibrios de formación del precipitado, formación global del tetrahidroxo complejo de cobre(II) y del agua.



$$\frac{1}{K_S} K_{C1} K_{C2} K_{C3} K_{C4} = \frac{1}{\beta_4} \frac{1}{K_w^2}$$



$$\frac{1}{K_S K_w^2 \beta_4} = \frac{1}{|2H^+| |Cu(OH)_4^{2-}|}$$

$$|Cu(OH)_4^{2-}| = \frac{K_S K_w^2 \beta_4}{|H^+|^2}$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_4^{2-}| = -pK_S - 2pK_w + \text{log}\beta_4 + 2pH$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_4^{2-}| = -18.59 - 2(14) + 18.59 + 2pH$$

$$\text{Log}|Cu(OH)_4^{2-}| = -28.09 + 2pH$$

Todas las variaciones logarítmicas de los hidroxocomplejos de cobre(II) se muestran en la Figura 12. Podemos observar claramente las zonas y el intervalo de pH en el que se encuentra de cada hidroxocomplejo de cobre(II).

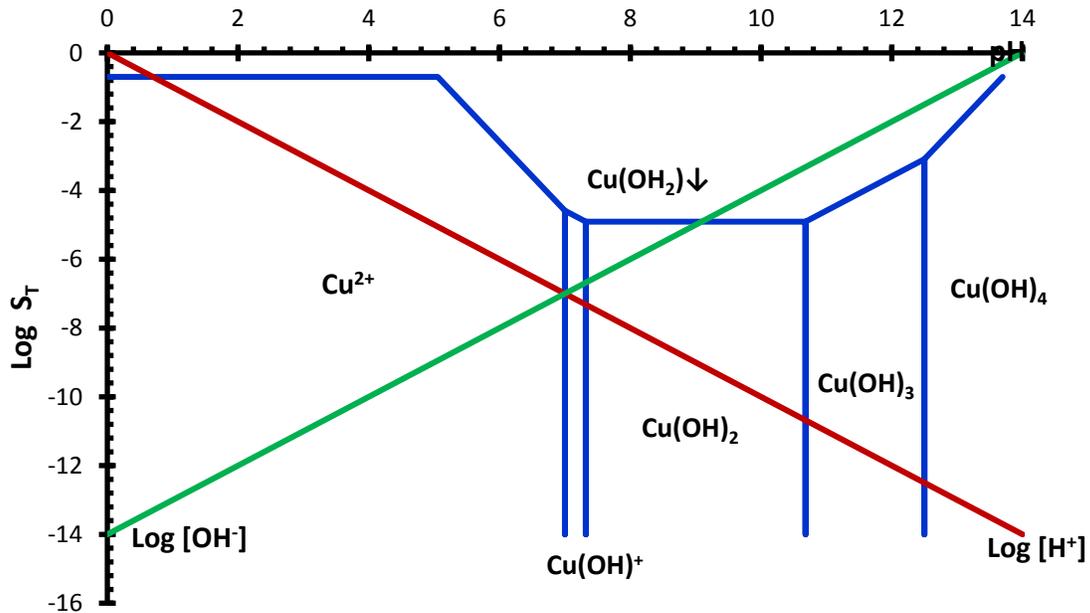


Figura 12 Diagrama de solubilidad de los hidróxido complejos de cobre(II) en función del pH. Línea roja logaritmo de la concentración de $[H^+]$, la verde logaritmo de la concentración de $[OH^-]$ y líneas azules delimitan las zonas de predominio de las diferentes especies de cobre en disolución.

Con los pK_a 's del ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico (H_3BTC) se construyó un Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio (DUPE) Figura 13 (58). Esto nos indica que sí se desea tener el ácido completamente desprotonado se debe trabajar a pH mayores a 4.70.

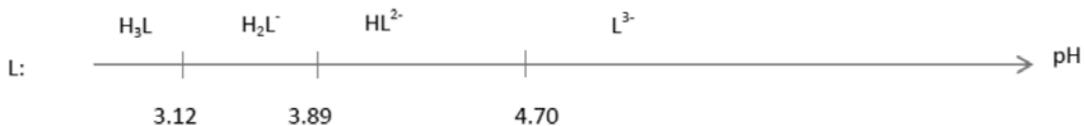
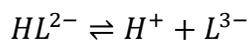
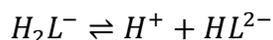
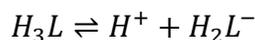


Figura 13 Diagrama Unidimensional de Zonas de Predominio (DUPE) del ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico.

De manera similar que para los hidroxio complejos de cobre(II) se construyen las expresiones lineales aproximadas de las funciones logarítmicas $\log[i] = f(pH)$ de las concentraciones de cada especie en disolución del ácido.



$$|H_3L| = |H_3L| + |H_2L^-| + |HL^{2-}| + |L^{3-}|$$

$$|H_3L|_T = |H_3L| \left[1 + \frac{K_{a1}}{|H^+|} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{|H^+|^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{|H^+|^3} \right]$$

Donde el polinomio se define como:

$$\alpha_{H_3L} = \left[1 + \frac{K_{a1}}{|H^+|} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{|H^+|^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{|H^+|^3} \right]$$

$$|H_3L|_T = |H_3L| \alpha_{H_3L}$$

$$|H_3L|_T = C_L$$

C_L es la concentración inicial de ácido que se relaciona con la concentración de cada especie en disolución a partir de la función α_{H_3L} y los pK_a 's.

Con la concentración inicial del ácido $C_L=0.1$ M y las funciones de concentración para cada especie arriba descrita se realizó un Diagrama de Predominio de Especies Figura 14 en este se observan claramente las zonas y el intervalo de pH en el que predomina cada especie del ácido.

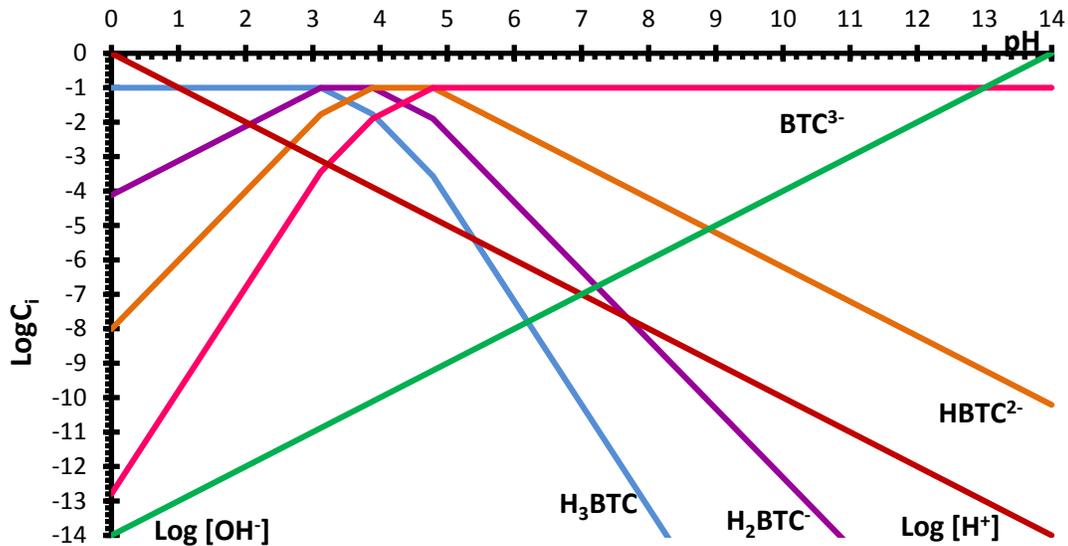


Figura 14 Diagrama de predominio de especies ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico. Línea roja logaritmo de la concentración de $[H^+]$, verde logaritmo de la concentración de $[OH^-]$, azul concentración de $[H_3BTC]$, morada concentración de $[H_2BTC^-]$, naranja de $[HBTC^{2-}]$ y rosa concentración de $[BTC^{3-}]$.

Con el análisis previo de los precursores, podemos decir que las condiciones óptimas de trabajo son: para el $[Cu^{2+}] = 0.2 \text{ M}$ es $4.7 < pH < 5.05$ donde se encuentran el Cu^{2+} sin complejar y el ácido totalmente desprotonado.

Regla de las fases

Como ya se mencionó el sistema de estudio cuenta con un gran número de variables, por lo que se requiere calcular el número mínimo de variables necesarias para describirlo, para lo cual se hizo uso de la regla de las fases de Gibbs (Ecuación 2.7) para describir el sistema en equilibrio y para determinar el número de componentes se utilizó el método de Jouguet (Ecuación 2.9)

$$f = (s + 2) - (p + e + r) \dots \text{Ecuación 2.9}$$

El número de especies químicas (s) posibles en cualquier fase, se muestra en Tabla 11, los equilibrios químicos independientes (e) son los mostrados en la Tabla 12 y las restricciones estequiométricas al equilibrio (r).

Tabla 11 Especies químicas contempladas para el cálculo de componentes.

Especies químicas(s)	
Cu²⁺	Cu(OH) ⁺ , Cu(OH) ₂ , Cu(OH) ₃ ⁻ , Cu(OH) ₄ ²⁻ , CuO, Cu ₂ O y Cu ²⁺
H₃BTC	H ₃ BTC, H ₂ BTC ⁻ , HBTC ²⁻ y BTC ³⁻
H₂O	H ⁺ , OH ⁻ y H ₂ O
EtOH	CH ₃ CH ₂ OH y CH ₃ -CH=O
Cu₃(BTC)₂	Cu ₃ (BTC) ₂
NO₃⁻	NO ₃ ⁻

Tabla 12 Equilibrios químicos independientes asociados al cálculo de componentes.

Equilibrios Independientes (e)	
$3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BTC} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + 6\text{NO}_3^- + \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})^+$	β_1
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$	β_2
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	β_3
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	β_4
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$	pK_S
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	pK_S
$\text{H}_3\text{BTC} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BTC} + \text{H}^+$	Ka_1
$\text{H}_2\text{BTC} \rightleftharpoons \text{HBTC}^{2-} + \text{H}^+$	Ka_2
$\text{HBTC}^{2-} \rightleftharpoons \text{BTC}^{3-} + \text{H}^+$	Ka_3
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	K_w
$2e^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	K_d
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	K_d

Se tienen 18 especies químicas, 13 equilibrios independientes y ninguna restricción estequiométrica ya que al equilibrio hay especies en fase sólida por lo que no se pueden relacionar con las especies en disolución. Se cuenta con 4 fases el líquido, el CuBTC, cuprita y vapor.

$$f = (s + 2) - (p + e + r)$$

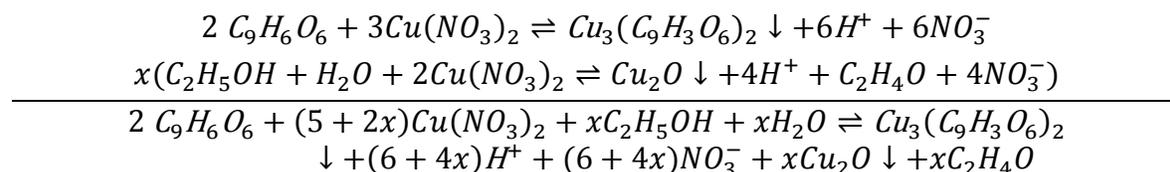
$$f = (18 + 2) - (4 + 13 + 0)$$

$$f = (20) - (17) = 3$$

Se obtuvieron 3 grados de libertad y estos son: el volumen y temperatura que se fijaron a 10 mL y 130 °C respectivamente y el tercero es [H⁺], que se relaciona con el pH a través de sus constantes de equilibrio.

3.6 Modelo de reacción global y ecuación termodinámica para el CuBTC

A partir de los resultados de los experimentos descritos en la sección 3.2 y 3.3 podemos proponer la siguiente reacción para el cálculo de la constante de formación aparente del CuBTC:



Considerando la formación de la cuprita debido a la oxidación del etanol como equilibrio lateral de la formación del CuBTC. Nótese que el cobre se presenta como catión libre ya que en las condiciones de reacción no se forman hidroxocomplejos de cobre(II), además el ácido no se encuentra desprotonado. A continuación se presenta el modelo de la constante aparente de formación del CuBTC considerando que los sólidos y disolventes no toman parte del cálculo (su actividad es unitaria), las concentraciones al equilibrio son una función del avance de reacción (ξ) y los parámetros experimentales.

$$K_c = K_f = \frac{\left[V * 10^{-pH_0} + \frac{6 + 4X}{C} \xi \right]^{6+4x} \left[\frac{x}{C} \xi \right]^x}{\left[\frac{m_{H_3BTC}}{\bar{m}_{H_3BTC}} - \frac{2}{C} \xi \right]^2 \left[\frac{m_{Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O}}{\bar{m}_{Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O}} - \frac{3 + 2x}{C} \xi \right]^{3+2x}} * \frac{1}{(\sum n_i)^{1+3x}}$$

El desarrollo completo de la constante aparente de formación del CuBTC se encuentra en el apéndice D.

3.7 Seguimiento potenciométrico y caracterización del CuBTC.

Para el cálculo de la constante aparente de formación el modelo necesita un valor de avance de reacción, para este trabajo se eligió el seguimiento del pH dado que implica el menor número de operaciones analíticas en comparación con la determinación del cobre o del ácido.

a. Seguimiento potenciométrico del CuBTC.

Se preparó una síntesis con las mismas condiciones ensayadas en la síntesis solvotermal: 18 horas, mezcla de disolventes etanol:agua y relación molar 2:1 en la cual se realizó el seguimiento potenciométrico, para lo cual se utilizó un electrodo tungsteno como electrodo de trabajo y cobre como electrodo de cuasireferencia.

En el Gráfico 3 se muestra el seguimiento del pH de la reacción, se puede observar la cinética de la reacción, sin embargo en este trabajo sólo se utiliza el punto de equilibrio. El experimento de igual forma se realizó con un tiempo de reacción de 3 horas y no se observó el producto, lo cual confirma que nuestro seguimiento representa el avance de reacción y podremos asegurar la formación del producto cuando se alcanza el estado estacionario de la función del pH que interpretamos como el estado de equilibrio.

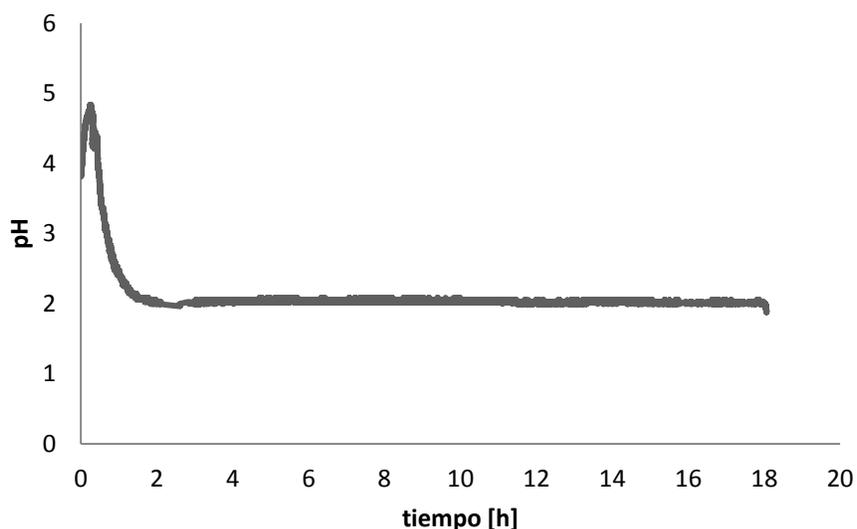


Gráfico 3 Seguimiento del pH durante la reacción de síntesis a 130 °C con los electrodos tungsteno como electrodo de trabajo y cobre como electrodo de referencia.

Al producto obtenido en esta síntesis se le hizo la misma caracterización que a los ensayos de la síntesis solvotermal, para conocer la composición del producto.

b. Espectroscopía en el Infrarrojo del CuBTC.

El espectro en el infrarrojo del ácido bencen- 1,3,5-tricarboxílico (Figura 15a) presenta una banda ancha de 3050 a 2308 cm^{-1} que fue asignada a las vibraciones de tensión del grupo *OH*, debido al puente de hidrógeno. La banda que se observa en 1692 cm^{-1} correspondiente al doble enlace del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), esto se debe a que el ácido presenta momento dipolar. Así mismo, podemos observar en 1269 cm^{-1} la banda de tensión que correspondiente al enlace $\text{C}-\text{O}$ y las bandas entre 1420 y 1200 cm^{-1} corresponden a la flexión del *O-H* fuera del plano y en el plano. Las bandas de absorción para los aromáticos son las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ que se encuentran de 1600 a 1450 cm^{-1} , las vibraciones $\text{C}-\text{H}$ de estiramiento fuera del plano debido a la hibridación sp^2 de los carbonos aromáticos que están entre 3050 y 3150 cm^{-1} , los sobretonos y la sustitución 1,3,5 se encuentran entre 730 y 650 cm^{-1} . Esta asignación de bandas se resume en la Tabla 13, en donde podemos observar que todas las bandas se presentan dentro de los rangos establecidos para las bandas de los ácidos carboxílicos (**35**).

Por otro lado, los espectros en el infrarrojo de las muestras CuBTC-E-1601 y CuBTC-mAc-0807 (Figura 15b y c) obtenidos mediante síntesis con seguimiento potenciométrico a 130 °C por 18 horas en el sistema etanol:agua tienen una banda ancha entre 3000 y 3550 cm^{-1} , la cual indica la presencia de grupos *OH* en su estructura. El desplazamiento de las bandas de tensión de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$, es la confirmación de que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión, por lo que se presentan las bandas a las que llamamos COO^- de tensión asimétrica y simétrica. Por último, en la zona de la huella dactilar encontramos una pequeña banda entre 500-450 cm^{-1} la cual se le atribuye al grupo $\text{Cu}-\text{O}$. Esta asignación de bandas se resume en la Tabla 13.

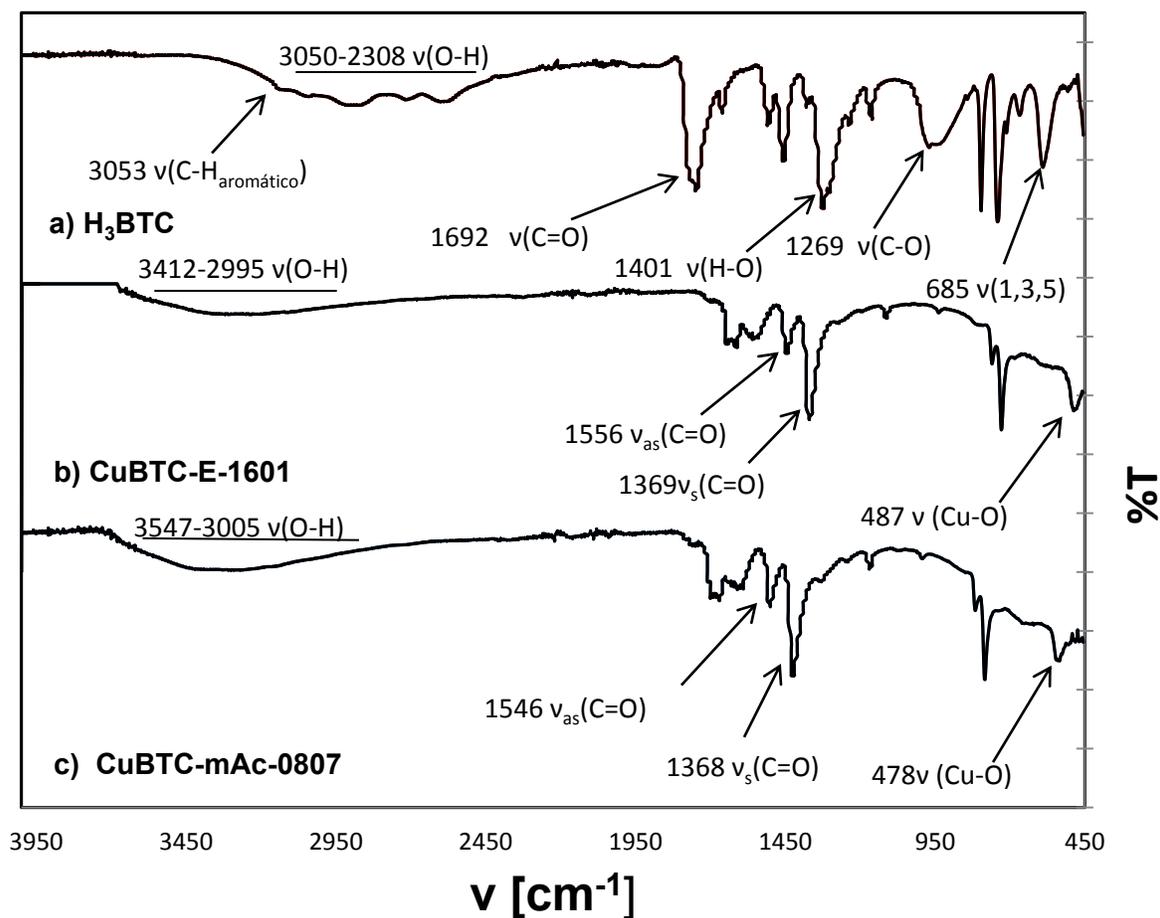


Figura 15 Espectros de ATR-IR de a) H₃BTC (ácido bencen- 1,3,5 tricarbóxico) b) CuBTC-E-1601 síntesis con seguimiento potenciométrico c) CuBTC-mAc-0807 síntesis con menos ácido y seguimiento potenciométrico etanol: agua a 130 °C.

Tabla 13 Frecuencias de las bandas características del H₃BTC (ácido 1,3,5-bencentricarboxílico), la muestras CuBTC-E-1601 de la síntesis con seguimiento potenciométrico y la muestra CuBTC-mAc-0807 de la síntesis etanol:agua.

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)		
	H ₃ BTC	CuBTC-E-1601	CuBTC-mAc-0807
OH tensión	2542-2984	3412-2995	3547-3005
C=O tensión	1692	-----	-----
C-O tensión	1269	-----	-----
OH flexión fuera del plano	913	-----	-----
OH flexión en el plano	1401	-----	-----
C=C	1605-1453	-----	-----
C-H aromático	3053		
Sobretonos para aromático	2000-1600	-----	-----
Sustitución 1,3,5	685, 740	-----	-----
C=O _{as}	-----	1556	1546
C=O _s	-----	1369	1369
Cu-O	-----	487	478

c. Difracción de Rayos X del CuBTC.

Para conocer la composición de fases de las muestras obtenida por síntesis con seguimiento potenciométrico se realizó el análisis del patrón de difracción de rayos X de polvos de dichas muestras.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas se compararon con los parámetros de la celda informados, y se refinaron utilizando el programa FULLPROF (de acuerdo con el método de Le Bail (52)). Se encontraron dos fases el CuBTC y la cuprita, esta última en menor porcentaje. Se muestra en la Tabla 14 los datos cristalográficos y los parámetros de la celda informados para el CuBTC, la cuprita y los de las muestras CuBTC-E-1601 y CuBTCmAc-0807 (Tabla 14).

Tabla 14 Datos cristalográficos del Cu_3BTC_2 , cuprita, y de las muestras CuBTC-E-1601y CuBTC-mAc-0807 obtenidas por síntesis con seguimiento potenciométrico con el sistema de disolventes etanol:agua por 18 horas.

	Informado		CuBTC-E-1601		CuBTCmAc	
Fórmula empírica	Cu_3BTC_2	Cu_2O	CuBTC	Cu_2O	CuBTC	Cu_2O
Sistema cristalino	Cúbica		Cúbica		Cúbica	
Grupo espacial	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m	Pn-3m
a (Å)	26.3034(2)	4.258(4)	26.310(1)	4.2684(4)	26.3112(5)	4.2697(1)
Volumen (Å³)	18198.6(3)	77.20(4)	18209.83(4)	77.77(2)	18217.09(2)	77.72(3)
<i>R_{wp}</i>			4.74		5.85	
<i>R_{exp}</i>			2.67		2.75	
<i>S</i>			1.77		2.12	

El análisis cualitativo de fases utilizando el método de Le Bail reveló que en la muestra CuBTC-E-1601 (Figura 16) se encontraron dos fases, el CuBTC en un 97% y cuprita en un 3% y en el difractograma de la muestra CuBTCmAc-0807 (Figura 16) se encontraron dos fases, el CuBTC en un 90% y cuprita en un 10%.

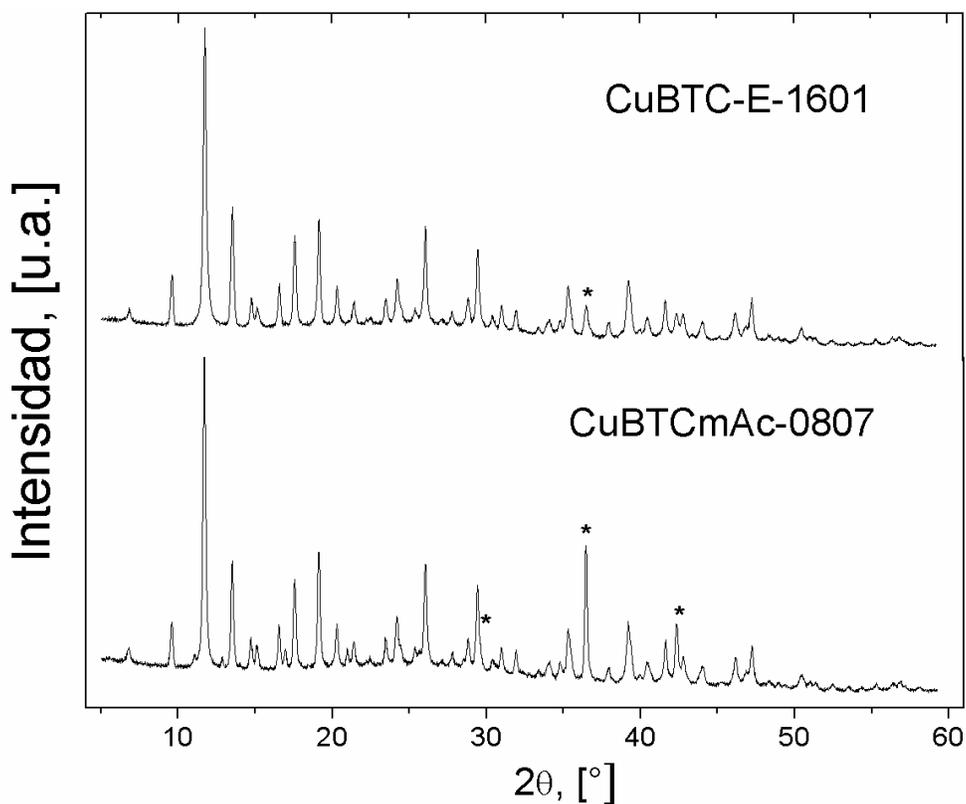


Figura 16 Patrón de difracción de polvos de las muestras CuBTC-E-1601.y CuBTCmAc-0807 obtenidas por síntesis con seguimiento potenciométrico a 130 °C por 18 horas en el sistema etanol:agua. Los * muestran las reflexiones correspondientes a la cuprita.

d. Análisis Termogravimétrico del CuBTC

El análisis cualitativo de fases de difracción de rayos X reveló que la muestra CuBTC-E-1601 obtenida por síntesis con seguimiento potenciométrico presenta dos fases el CuBTC y la cuprita por lo que se siguió el modelo de evolución térmica del producto que se propone en la sección 3.3, obtenemos la siguiente Tabla 15

Tabla 15 Pérdidas en peso para la muestra CuBTCE-1601: observado, calculado e informado.

Pérdida	%Observado	%Calculado	%Informado (7)
H₂O de hidratación y coordinadas	29.29	29.43	22
Descomposición del ligante	42.17	44.60	45
Residuo	28.54	25.98	33

El termograma de la muestra CuBTCE-1601 (Figura 17), obtenida mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas a 130 °C en el sistema de disolventes etanol:agua, muestra dos eventos térmicos. El primer proceso es una pérdida de peso de 29.29 % la cual se asignó a las moléculas agua de hidratación y coordinadas, el cual comienza a temperatura ambiente y termina en 112.72 °C. El segundo evento, comienza en 112.72 °C y termina en 337.37 °C, tiene una pérdida de 42.17 % de peso y se asignó a la descomposición del ligante y como residuo se obtiene un 28.54 % de CuO. El termograma del CuBTC-E-1601 nos indica que es estable hasta 250 °C

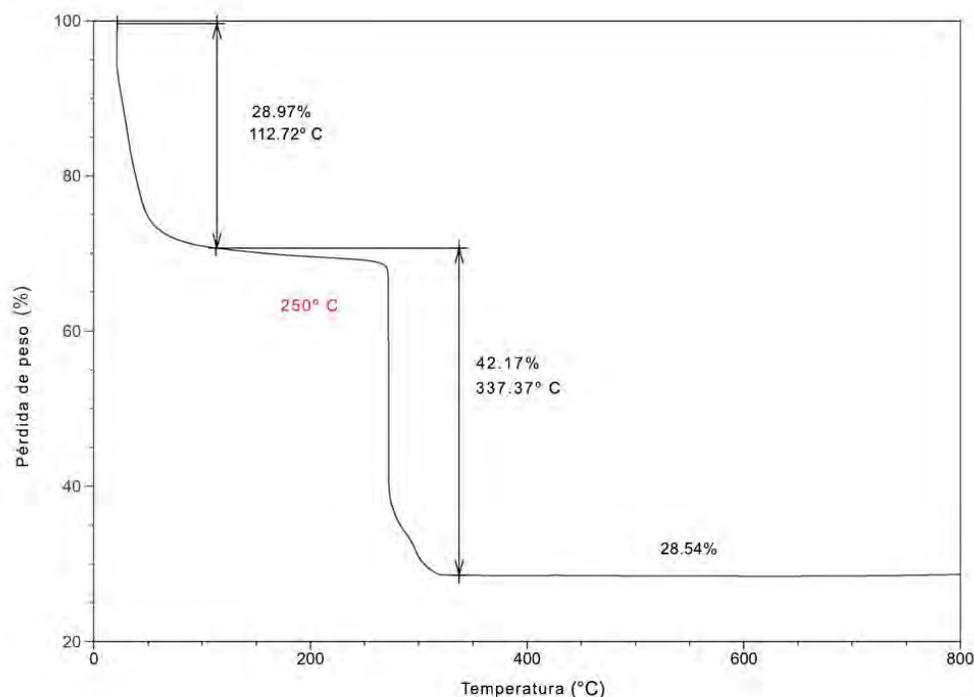


Figura 17 Termograma de la muestra CuBTCE-1601 obtenida mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas a 130 °C.

La muestra CuBTCmAc-0807 con menos ácido obtenidas por síntesis con monitoreo potenciométrico en su análisis cualitativo de fases por difracción de rayos X reveló que existen dos fases el CuBTC y la cuprita por lo que se siguió el modelo de evolución térmica del producto que se propone en la sección 3.3, obtenemos los resultados expresados en la Tabla 16.

Tabla 16 Pérdidas en peso para la muestra CuBTCmAc-0807: observado, calculado e informado.

Pérdida	%Observado	%Calculado	%Informado (7)
H ₂ O de hidratación y coordinadas	32.58	33.61	22
Descomposición del ligante	38.37	41.95	45
Residuo	29.05	24.44	33

El termograma de la muestra CuBTCmAc-0807 (Figura 17), obtenida mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas a 130 °C en el

sistema de disolventes etanol:agua, muestra dos eventos térmicos. El primer proceso es una pérdida de peso de 32.58 % la cual se asignó a las moléculas de agua de hidratación y coordinadas, este evento comienza a temperatura ambiente y termina en 112.72 °C. El segundo evento, comienza en 112.72 °C y termina en 337.37 °C, tiene una pérdida de 38.37 % de peso y se asignó a la descomposición del ligante y como residuo se obtiene un 29.05 % de CuO. El termograma del CuBTCmAc-0807 nos indica que es estable hasta 250 °C

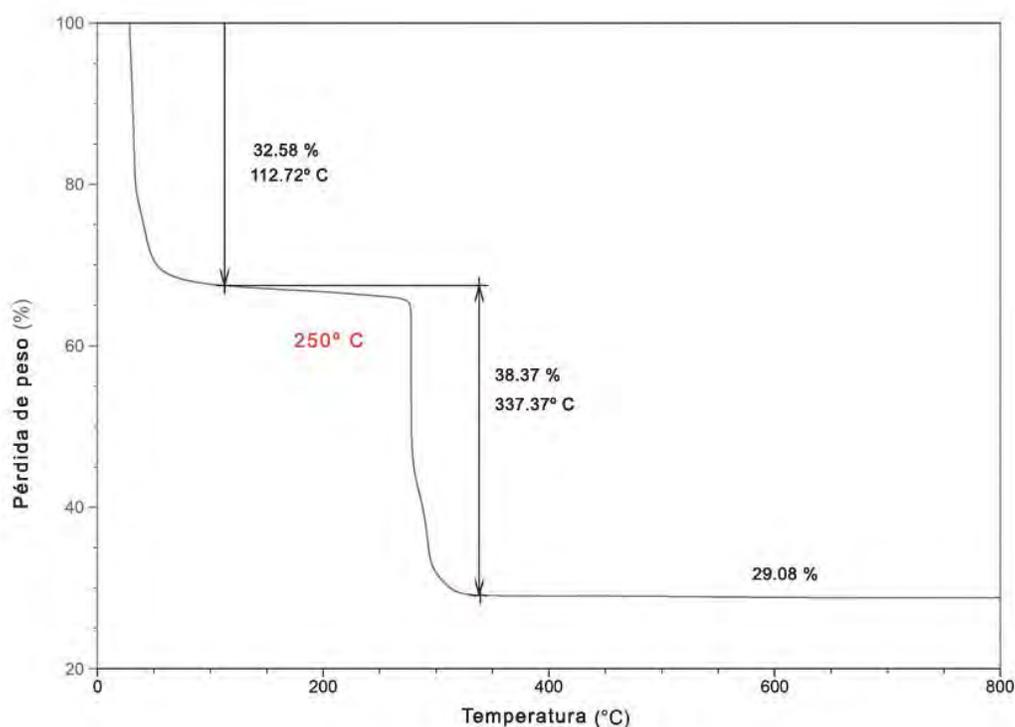


Figura 18 Termograma de la muestra CuBTCmAc-0807 que contiene menos ácido y es obtenida mediante síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico por 18 horas a 130 °C.

e. Rendimientos de la reacción del CuBTC.

Los rendimientos obtenidos mediante la síntesis solvotermal con seguimiento electroquímico aumentaron y la cantidad de cuprita disminuyó como lo muestra la Tabla 17, así como el porcentaje en que se encontraron el CuBTC y cuprita.

Tabla 17 Rendimientos de la reacción solvotermal con seguimiento potenciométrico a 130 °C por 18 horas en el sistema de disolventes de etanol:agua

Clave	%Rendimiento	%Cu ₃ BTC ₂	%Cu ₂ O
CuBTC-E-1601	59.49	97	3
CuBTC-mAc-0807	51.76	90	10

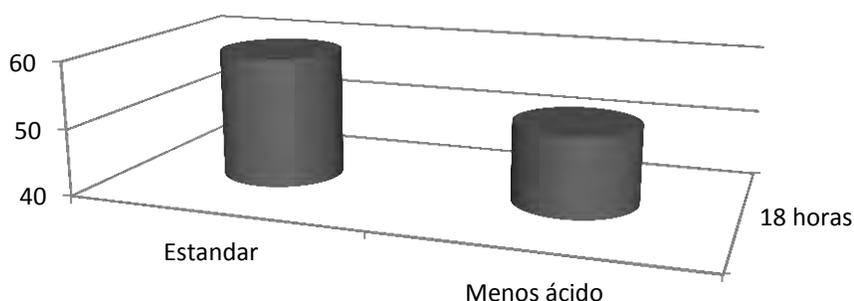


Gráfico 4 Rendimientos de la reacción con seguimiento potenciométrico a 130 °C, 18 horas en el sistema de disolventes de etanol:agua

En el Gráfico 4 podemos observar que el rendimiento es menor cuando se disminuye la cantidad de ácido y aumenta la cantidad de cuprita. Esto se debe a que hay un exceso de cobre y a que la falta de ligante propicia la formación de cuprita.

3.8 Cálculo de la constante aparente de formación del CuBTC.

Ya hemos presentado el modelo para el cálculo de la constante de formación, es momento de evaluar la función con los datos experimentales obtenidos en la sección 3.7.

Ocupamos los datos mencionados en la Tabla 18 para el cálculo de la constante, el pH inicial está en promedio en 5 y la media del pH final está en 2, lo que nos indica que el ligante se encuentra desprotonando, esto lo podemos asociar con el avance de reacción de acuerdo con el modelo propuesto anteriormente.

Las muestras con condiciones de frontera similares presentan una diferencia significativa en el valor de la constante, y la muestra que contiene menos ácido su constante es cercana a la media de las muestras anteriores. Esta dispersión la podemos asociar a los datos de pH, ya que la temperatura elevada complica la estabilización de los datos.

Tabla 18 Resumen de los datos de las muestras obtenidas por síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico para el cálculo de la constante de formación aparente.

Clave	pH Inicial	pH final	ξ	$K_f/10^{-6}$	pK_f
CuBTC2702	5.34	2.02	0.06	2.249	5.65
CuBTC1103	4.83	1.87	0.08	8.469	5.07
CuBTC1601	5.52	1.94	0.07	2.967	5.53
CuBTCmAC	4.89	1.87	0.15	4.706	5.33
Promedio	5.15	1.93	0.09	4.598	5.40
s	0.34	0.07	0.04	2.779	0.25

Nótese que el avance de reacción es pequeño y el valor de la constante es menor a uno, lo que nos indica que la reacción a temperatura ambiente no es espontánea. Sin embargo, obtenemos el producto con rendimientos considerables, de tal manera que a pesar de que el proceso no esté beneficiado termodinámicamente se obtiene como un producto cinético favorecido por el tratamiento térmico.

Con el fin de optimizar la síntesis se realizó el Gráfico 5 partiendo de la siguiente definición (59):

$$\frac{dF}{d\chi} = \Delta F^0 + RT \ln Q(\chi)$$

La cual se integró de la siguiente forma

$$\int_{F_i}^{F_f} dF = \Delta F^0 \int_0^{\xi} d\chi + RT \int_0^{\xi} \ln Q(\chi) d\chi$$

Donde Q es la relación de concentraciones para cualquier avance de reacción

$$\Delta F(\xi) = \Delta F^0 \xi + RT \int_0^\xi \ln Q(\chi) d\chi$$

Integrando numéricamente se obtienen las curvas que se muestran en el Gráfico 5 en él se observa que todas las muestras presentan un ΔF^0 positivo, esto nos indica que nuestra reacción no es espontánea a temperatura ambiente.

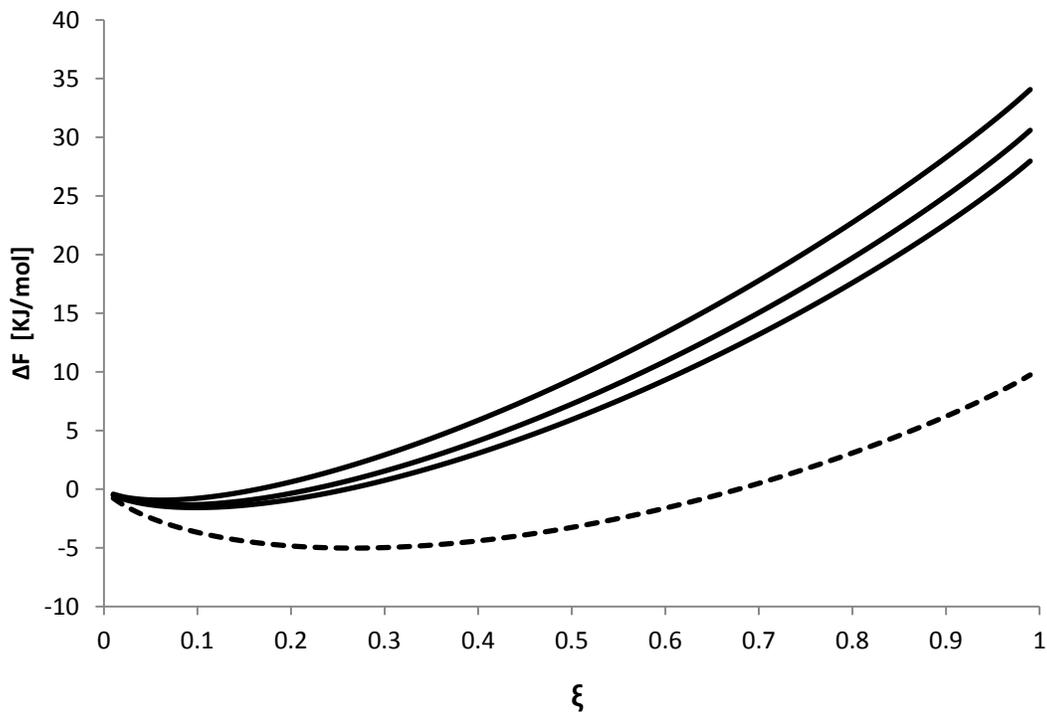


Gráfico 5 Energía libre de Helmholtz con respecto a los precursores (ΔF) en función del avance de reacción (ξ) para diferentes combinaciones de precursores. Las líneas continuas corresponden a las muestras de CuBTC con condiciones relación molar metal:ligante 2:1 a 130 °C durante 18 horas mientras que la línea discontinua se refiere al cambio de la relación molar metal:ligante 4:1.

Las tres primeras curvas siguen el mismo perfil (condiciones similares) debido a la dispersión de los datos no son exactamente iguales, en la última curva se nota el efecto de la concentración inicial, ya que al disminuir la cantidad de ácido el equilibrio se ve afectado, desplazándose así a los productos de reacción de formación de cuprita.

Se calcularon los avances de reacción que hacen mínimas las funciones de variación de energía libre de Helmholtz, con estos valores y el coeficiente estequiométrico de la cuprita se calculó los moles iniciales del cobre y el ácido.

Las relaciones molares de los valores obtenidos se utilizaron para construir el Gráfico 6 que es la relación molar en función del coeficiente estequiométrico de la cuprita. En este, se observó una tendencia lineal cuya ordenada al origen resulta ser una relación molar metal:ligante igual a 3:2, que representa la ausencia de cuprita en el sistema.

Esto se verificó al graficar las relaciones molares metal:ligante experimentales en función del coeficiente estequiométrico de la cuprita encontrada, se observa que para un valor de $x=0$ extrapolando nuestros datos tenemos una relación de 1.673 que prácticamente es igual a la relación calculada.

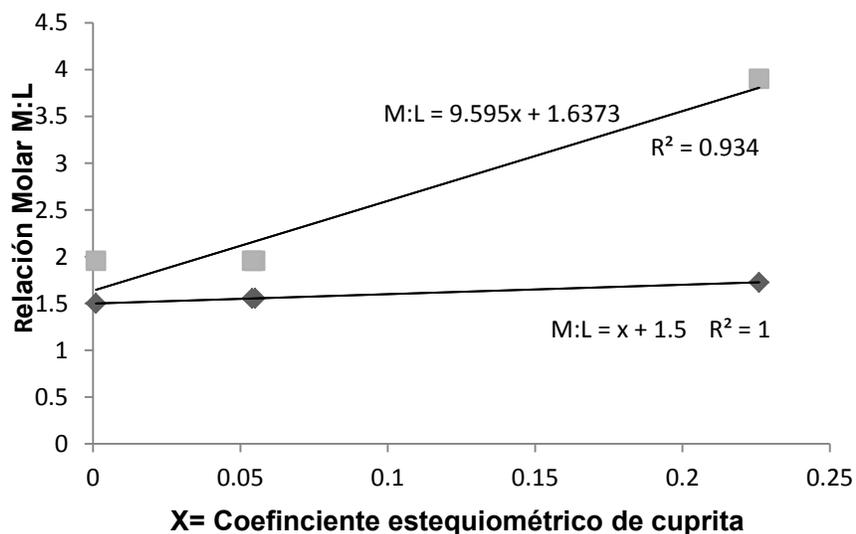


Gráfico 6 Relación metal/ligante en función de la cantidad de cuprita. Los cuadrados representan la relación molar metal:ligante experimental y los triángulos representa la relación molar metal:ligante calculada para los mínimos de la función.

Conclusiones

Combinando la regla de las fases con el método de Jouguet se determinó que el sistema tiene tres grados de libertad, dos de ellos, el volumen y temperatura que se fijaron a 10 mL y 130 °C respectivamente. Como tercera variable termodinámica se tomó el pH, su valor varió desde 5, al inicio de la reacción, a 2 en el punto de equilibrio.

Con base a la caracterización de los productos de reacción, se propuso un modelo termodinámico que permitió determinar que el valor de la constante aparente de formación del CuBTC en disolución es $pK_f = 5.4 \pm 0.3$.

La relación molar metal:ligante 3:2 va a desplazar el equilibrio de la formación de cuprita hacia los reactivos y por tanto aumentará la pureza de CuBTC.

Trabajos a futuro

Durante la realización de esta tesis, surgió la necesidad de encontrar el mínimo de la energía libre Helmholtz con el modelo propuesto y verificar las condiciones óptimas de reacción así como la mejora del rendimiento para esta mezcla de disolventes. Por lo que se propone hacer lo siguiente:

- Explorar las vecindades del mínimo de la energía libre y corroborar que es un mínimo absoluto.
- Determinar la constante aparente de formación a diferentes temperaturas y comparar con el modelo de Arrhenius.
- Ensayar diferentes precursores que disminuyan la temperatura de trabajo, como el hidróxido de cobre.
- Obtener el rendimiento óptimo para realizar los estudios pertinentes en adsorción de gases para sus aplicaciones.

Referencias

1. Eddaoudi. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. **2001**, 34 (4).
2. Janiak, C.; K. Vieth, J. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry* **2010**, 34 (11), 2337-2686.
3. Kitagawa, S. . R. K. a. S. N. Functional porous coordination polymers. **2004**, 43 (18).
4. Wollman, P. High-throughput screening: speeding up porous material discovery. *RSC Publishing* **2011**, 5151-5153.
5. Millange, F.; Medina, M.; Guillou, N.; Férey, G.; Golden, K.; Walton, R. Time-Resolved In Situ Diffraction Study of the Solvothermal Crystallization of Some Prototypical Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (4), 763-766.
6. Chiericatti Carolina, B. J. C. Z. B. M. L. Z. J. M. Novel application of HKUST-1 metal-organic framework as antifungal: Biological tests and physicochemical characterizations. *Microporous and Mesoporous Materials* **Noviembre 2012**, 162, 60-63.
7. Kuen-Song, L.; Abhijit Krishna, A. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *Internacional Journal o f Hydrogen Energy* **2012**, 37, 13 8 6 5 -113 8 7 1.
8. Chowdhury, P.; Bikina, C.; Meister, D.; Dreisbach, F.; Gumma, S. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous and Mesoporous Materials* **Junio 2009**, 117, 406-413.
9. You-Kyong, S.; Geeta Hundal, H.; In Tae, J.; Young kyu, H.; Chul-Ho, J.; Jong-San, C. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials* **Marzo 2009**, 119, 331-337.
10. Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 117.
11. Manocha M., S. Porous Carbons. *Sadhana* **2003**, 335-348.
12. Férey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc.* **2008**, 191-214.
13. Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. Tuning the Topology and Functionality of Metal-

- Organic Frameworks by Ligand Design. *Accounts of Chemical Research* **2011**, 44 (2), 123-133.
14. Wells, A. F. *Química inorgánica estructural*; Reverte: Barcelona, 1978.
 15. Ameloot, R. Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability. *Nature chemistry* **2011**, 382-387.
 16. Shekhah, O. Step-by-step for the synthesis of metal-organic frameworks. *ACS Publications* **2007**, 129.
 17. Lu, C.; Liu, K.; Xiao, K.; Harris, A. Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO₂ capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles. *Chemical engineering journal* **2010**, 465-470.
 18. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal- Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 933-969.
 19. Kupler, R. J. Potential applications of metal-organic frameworks. *Elsevier B. V.* **2009**.
 20. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Functional Porous Coordination Polymers*; Angewandte Chemie, 2004.
 21. H.R., C. *Fundamentos de la Química general inorgánica*; Reverté S.A.: Barcelona, 1986.
 22. Atkins, P. W. *Química General*; Omega, 1992.
 23. Morrison, R. T. *Química Orgánica*; Addison-Wesley Longman: México, D.F., 1998.
 24. Primo Y., E. *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*; Reverte, 1994.
 25. McMurry, J. *Química Orgánica*; Cengage Learning: México, D.F., 2008.
 26. Bruice, P. Y. *Química Orgánica*; Pearson Educación: México, 2008.
 27. Yasuda, M. Dissociation Constantsof some Carboxylic Acids in Mixed Aqueous Solvents. *Boletin of the Chemical Society of Japan* **1959**, 32 (5).
 28. Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Metal Carboxylates with Open Architectures*; Angewandte Chemie, 2004.
 29. Loera Serna, S.; Tolentin Oliver, M. A. Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal-organic framework: The effect. **2012**, 5 (40), 113-120.

30. Zon Qun, L.; Lin Guang, Q. Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu₃(BTC)₂. *Materials Letters* **2009**, *63*, 78-80.
31. Bard, A. J. *Equilibrio Químico*; Harper & Row,: New York, 1817.
32. Castellan, G. W. *Physical Chemistry*; Addison-Wesley: Massachusetts, E.U.A., 1998.
33. Callen, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Segunda ed.; John Wiley & Sons: Singapur, 1985.
34. Willard, H. H.; Merrit Jr., L. L.; Dean, J. A. *Métodos Instrumentales de Análisis*; Cia. Editorial Continental, S. A. de C. V.: México, 1984.
35. Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*; Boca Ratom, CRC, 1999.
36. Wade, L. G. *Química Orgánica*; Prentice Hall: México, 2004.
37. Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of powder diffracction and structural characterization of materials*; Springer: New York, 2005.
38. Duarte, C. U. P. *Difracción de Rayos X por polvos*; Sociedad Mexicana de Cristalografía: México, D.F., 2001.
39. Boultif, A.; Louer, D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method. **1991**, *24*.
40. Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*; Springer, 2005.
41. Barrer, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*; Academic Press: London, 1982.
42. Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous and Mesoporous Matirials* **2004**, *73*.
43. Rodríguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **1993**, *192*.
44. Leo B. Kriksunov, D. D. M. a. P. J. M. Tungsten/Tungsten Oxide pH Sensing Electrode for High Temperaturr Aqueous Enviroments. *Jorunal of the Electrochemical Society* **1994**, *141* (11), 3002-3005.
45. Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*; ELSEVIER: The Netherlands, 2007.

46. Yakovenko, A. A.; Reibenspies, J. H.; Bhuvanesh, N.; Zhou, H. C. Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks. *J. Appl. Cryst* **2013**, *46*.
47. Grunwald, E.; Berkowitz, B. J. The Measurement and Correlation of Acid Dissociation Constants for Carboxylic Acids in the System Ethanol-Water. Activity Coefficients and Empirical Activity Functions. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73* (10).
48. Cañizares Macías, M. d. P.; Duarte Lisci, G. A. *Fundamentos de Química Analítica*; UNAM: México, 2012.
49. Jensen, W. B. Generalizing the Phase Rule. *Journal of Chemical Education* **2001**, *8* (10).
50. Alper, J. S. The Gibbs Phase Rule Revisited: Interrelationships between Components and Phases. *Journal of Chemical Education* **1999**, *76* (11).
51. Jouguet, M. E. Notes de Mécanique Chimique. *Journal de l'École polytechnique* **1921**, *21*, 61-180.
52. Le Bail, A.; Duroyt, H.; Fourquet, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. **1988**, *23*, 447-452.
53. Lippmann, L.; Schneider, J. R. Topological analyses of cuprite, Cu₂O, using high-energy synchrotron-radiation data. *Acta Cryst* **2000**, *A56*.
54. Rojas, A.; Ramírez, M. T.; González, I.; Ibañez, J. G. Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry, Dismutation Processes in two-Component Systems (M-L). *Journal of Chemical Education* **1995**, *72* ((12)), 1099-1105.
55. Belarra, M. A. *Cálculos Rápidos para los Equilibrios Químicos en Disolución*; Colección Textos docentes Prensas Universitarias de Zaragoza: España, 2002.
56. González Martínez, I.; Rojas Hernández, A. Los Diagramas de Zonas de Predominio, Un auxiliar en la enseñanza de la química de las disoluciones Parte 2. **1988**.
57. Rojas Hernández, A.; Trejo Córdova, G. *Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*; UAM: México, 1993.
58. Rojas, A.; Ramírez, M. T. *Equilibrio Químico en Soluciones con Medio Amortiguado*; México: UNAM, 1991.
59. Keszei, E. *Chemical Thermodynamics*; Springer-Verlag: Berlin, 2012.
60. Chang, R. *Química*; McGraw-Hill: Colombia, 2002.

61. Vogel, A. I. *Química analítica cuantitativa*; Kepelusz: Buenos Aires, 1989.
62. Ramette, G. W. *Equilibrio y Análisis Químico*; Fondo Educativo Interamericano: México, 1983.
63. Skoog, D. A.; Holler, F. H.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, Sexta edición ed.; CENGAGE Learning: México, 2008.
64. Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*; Interscience Publishers: Easton, P.A., 1963.
65. Williams, R. amyd.
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TABLAS_pKa_Universal_2353.pdf (accessed Agosto 2013).
66. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company, Inc.: United States of America, 1956.
67. Lifshin, E. *X-ray Characterization of Materials*; Wiley-VCH, 1999.

Apéndices

A. Equilibrio Químico

El equilibrio químico es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo (**60**), a pesar de que siguen reaccionando entre sí las sustancias presentes por lo tanto:

- 1) El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
- 2) El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno.
- 3) El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad.
- 4) La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio.

Factores que modifican el equilibrio químico

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, entre los que destacan la temperatura, la presión, el volumen y las concentraciones. Esto significa que si en una reacción química en equilibrio se modifican la presión, la temperatura o la concentración de uno o varios de los reactivos o productos, la reacción evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. La influencia de estos tres factores señalados se puede predecir de una manera cualitativa por el **principio de Le Châtelier**, que establece que si se aplica una perturbación externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se cancela parcialmente dicha perturbación alcanzando una nueva posición de equilibrio (**61**) (**62**).

Efecto de la temperatura. Es la única variable que además de influir en el equilibrio modifica el valor de su constante. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, el sistema, siguiendo el Principio de Le Châtelier, se opone a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, hacia el sentido que marca la reacción endotérmica.

Efecto de las concentraciones. Un aumento de la concentración de los reactivos, o una disminución de los productos hace que la reacción se desplace hacia la derecha. En cambio, una disminución de la concentración de los reactivos, o un aumento de la concentración de los productos, hacen que la reacción se desplace hacia la izquierda.

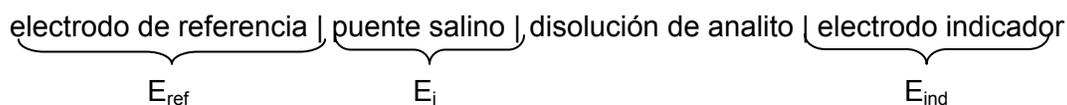
Efecto de la presión y del volumen. La variación de presión en un sistema químico influye solamente cuando en el mismo intervienen especies en estado gaseoso o disueltas y hay variación en el número de moles, ya que si $n=0$, no influye la variación de presión o de volumen.

Si aumenta la presión, el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de moles gaseosos (según la estequiometría de la reacción) para así contrarrestar el efecto de disminución del volumen y viceversa.

B. Potenciometría

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una disolución mediante el potencial que existe entre dos electrodos. La medición del potencial de la celda se determina bajo condiciones reversibles en forma termodinámica y esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para que la celda se equilibre y que sólo se podrá extraer una corriente insignificante en el transcurso de la determinación (63).

Una celda típica para análisis potenciométrico se puede representar como:



Por lo que el potencial de una celda se expresa con la relación:

$$E_{cel} = (E_{ind} - E_{ref}) + E_j$$

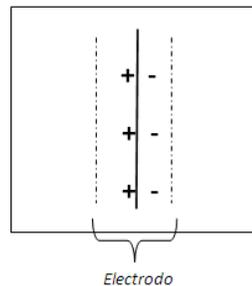
El potencial del electrodo indicador, E_{ind} , es sensible a las condiciones químicas de la disolución, mientras que el electrodo de referencia tiene un

potencial fijo, E_{ref} , independiente de la disolución en la celda. El potencial también incluye el potencial en la unión líquida, E_j , que se representa en la interfase entre el electrolito dentro del compartimiento del electrodo de referencia y la solución externa.

Como se sabe las magnitudes E_{ind} y E_{ref} no se pueden determinar individualmente. Por ello es necesario asignar un valor arbitrario al potencial de un solo electrodo, para poder asignar valores a todos los demás. El electrodo universalmente aceptado como referencia principal es el electrodo normal de hidrógeno (SHE). Arbitrariamente se le asigna un potencial de cero para todas las temperaturas (63).

C. Electrodo

Cuando dos cuerpos conductores de electricidad se ponen en contacto se forma una interfase polarizada o electrodo:



Clasificación de los electrodos (63)

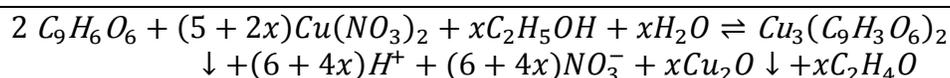
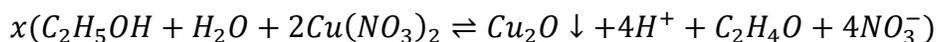
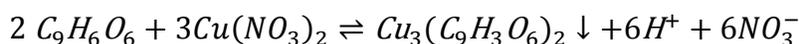
Tabla A 1 Clasificación de Electrodos.

Clasificación	Características
Primera Clase	<p>Esta hecho de un metal puro en equilibrio directo con su catión en disolución. En este caso hay una única reacción. Por ejemplo, para un electrodo indicador de cobre se puede escribir</p> $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ <p>El potencial E_{ind} de electrodo esta definido por</p> $E_{ind} = E_{Cu}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$ $E_{ind} = E_{Cu}^0 - \frac{0.0592}{2} pCu$ <p>Donde pCu es el logaritmo negativo de la actividad del ión cobre(II) $a_{Cu^{2+}}$. Por consiguiente, el electrodo de cobre proporciona una medida directa del pCu de la disolución.</p> <p>Los electrodos de primera clase no son muy utilizados para análisis potenciométrico porque no son muy selectivos y responden no sólo a sus propios cationes sino también a otros que se reducen con facilidad.</p>
Segunda Clase	<p>Con frecuencia un electrodo de metal es responsable de la actividad de un anión con el que forman un precipitado o un ión complejo estable. Por ejemplo, la plata puede servir como un electrodo de segunda clase para haluros y aniones pseudohaluro. Para preparar un electrodo capaz de determinar el ión cloruro sólo es necesario saturar con cloruro de plata la capa de disolución de analito adyacente al electrodo de plata. La reacción de electrodo entonces escribir como</p> $AgCl(s) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^{-}$ <p>Al aplicar la ecuación de Nernst a esta reacción se obtiene</p> $E_{ind} = 0.222 - 0.0592 \log a_{Cl^{-}}$ $E_{ind} = 0.222 + 0.0592 pCl$
Tercera Clase	<p>En ciertas circunstancias se puede hacer que un electrodo metálico responda a un catión diferente. Entonces se convierte en un electrodo de tercera clase. Como ejemplo, un electrodo de mercurio se ha usado para determinar pCa de solución que contiene calcio. Se introduce en una disolución una pequeña concentración del complejo EDTA con Hg(II) y además se introduce una pequeño volumen de una disolución que contiene el complejo EDTA con calcio, se establece un nuevo equilibrio. Por lo que cambia la expresión de la constante de formación quedando de la siguiente manera:</p> $E_{ind} = K' - \frac{0.0592}{2} pCa$ <p>donde</p> $K' = K - \frac{0.592}{2} \log K_f a_{CaY^{2-}}$ <p>Entonces el electrodo de mercurio se ha transformado en uno de tercera clase para el ión calcio.</p>

D. Modelo de reacción

En la reacción encontramos los precursores en las condiciones de síntesis, también se observa un equilibrio secundario en el que se involucra la formación de cuprita identificada en difracción de rayos X y acetaldehído se demostró su presencia con una prueba cualitativa de Tollens.

Reacción global:



La condición de equilibrio viene dada por la condición de mínimo de la función de Helmholtz, $F(T, V)$. Luego en el equilibrio:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0$$

A temperatura y volumen constantes:

$$dF = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0$$

Definiendo el grado de avance de la reacción, χ como el número de reacciones moleculares unitarias:

$$d\chi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

La condición de equilibrio adopta la forma:

$$\left(\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i \right) d\chi = 0$$

Como $d\chi$ es arbitraria:

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0$$

Asumiendo que las soluciones son ideales y que en esta reacción el $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_6)_2$ precipita:

$$-2\mu_{\text{C}_9\text{H}_6} - (3 + 2x)\mu_{\text{Cu}^{2+}} - x\mu_{\text{H}_2\text{O}} - x\mu_{\text{EtOH}} + \mu_{\text{Cu}_3\text{C}_9\text{H}_6} + (6 + 4x)\mu_{\text{H}^+} + x\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + \mu_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0$$

$$-2(\mu_{\text{C}_9\text{H}_6}^0 + RT \ln f_{\text{C}_9\text{H}_6}) - (3 + 2x)(\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + RT \ln f_{\text{Cu}^{2+}}) - x\mu_{\text{EtOH}}^0 - x\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{Cu}_3\text{C}_9\text{H}_6}^0 + (6 + 4x)(\mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln f_{\text{H}^+}) + x(\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^0 + RT \ln f_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}) + \mu_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 = 0$$

$$\Delta F^0 = -2\mu_{\text{C}_9\text{H}_6}^0 - (3 + 2x)\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + (6 + 4x)\mu_{\text{H}^+}^0 + x\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^0 = -RT \ln \left(\frac{f_{\text{C}_9\text{H}_6}^{6+4x} f_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^x}{f_{\text{Cu}^{2+}}^2 f_{\text{Cu}_3\text{C}_9\text{H}_6}^{3+2x}} \right)$$

Donde f es la fracción molar. Definiendo la constante de equilibrio como:

$$K_f = \frac{f_{\text{C}_9\text{H}_6}^{6+4x} f_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^x}{f_{\text{Cu}^{2+}}^2 f_{\text{Cu}_3\text{C}_9\text{H}_6}^{3+2x}}$$

Sustituyendo en la condición de equilibrio:

$$-2\mu_{\text{C}_9\text{H}_6}^0 - (3 + 2x)\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + (6 + 4x)\mu_{\text{H}^+}^0 + x\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^0 = -RT \ln K_f$$

Despejando la constante de equilibrio:

$$K_f = \exp \left(\frac{-2\mu_{\text{C}_9\text{H}_6}^0 - (3 + 2x)\mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + (6 + 4x)\mu_{\text{H}^+}^0 + x\mu_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^0}{-RT} \right) = \frac{f_{\text{C}_9\text{H}_6}^{6+4x} f_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^x}{f_{\text{Cu}^{2+}}^2 f_{\text{Cu}_3\text{C}_9\text{H}_6}^{3+2x}}$$

Las especies en equilibrio, o que se encuentran de la forma en la que están escritas.

$$K_f = \prod f_i^{\nu_i}$$

Para ponerla en función del grado de avance de la reacción se procede como sigue. Asumiendo que el volumen de la solución no varía significativamente como se indica en la función de Helmholtz, $F(T, V)$ y considerando el número de moles de reactivo limitante se establece c como un factor normalización para χ :

Despejando e integrando:

$$\begin{aligned}\frac{v_i}{c} \int_0^\xi d\chi &= \int_{n_0}^{n_i} dn_i \\ \frac{v_i}{c} \xi &= n_i - n_0 \\ n_i &= n_0 + \frac{v_i}{c} \xi\end{aligned}$$

La fracción molar la definimos como:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Desarrollando la constante en función de la fracción molar, se propone el cambio de variable a número de moles de acuerdo a la definición de fracción molar

$$K_f = \frac{f_{H^+}^{6+4x} f_{C_2H_4O}^x}{f_{H_3BTC}^2 f_{Cu^{2+}}^{3+2x}}$$

$$K_f = \frac{n_{H^+}^{6+4x} n_{C_2H_4O}^x}{n_{H_3BTC}^2 n_{Cu^{2+}}^{3+2x}} * \frac{(\sum n_i)^2 (\sum n_i)^{3+2x}}{(\sum n_i)^{6+4x} (\sum n_i)^x}$$

$$K_f = \frac{n_{H^+}^{6+4x} n_{C_2H_4O}^x}{n_{H_3BTC}^2 n_{Cu^{2+}}^{3+2x}} * \frac{1}{(\sum n_i)^{1+3x}}$$

$$K_f = \frac{\left[n_{o,H^+} + \frac{6+4x}{C} \xi \right]^{6+4x} \left[n_{C_2H_4O} + \frac{x}{C} \xi \right]^x}{\left[n_{o,H_3BTC} - \frac{2}{C} \xi \right]^2 \left[n_{o,Cu^{2+}} - \frac{3+2x}{c} \xi \right]^{3+2x}} * \frac{1}{(\sum n_i)^{1+3x}}$$

Se sustituye n por parámetros mensurables en el laboratorio pH , V y m al inicio y final de la reacción (inicio: volumen y masa y final: pH)

$$K_f = \frac{\left[V * 10^{-pH} + \frac{6+4x}{C} \xi \right]^{6+4x} \left[\frac{x}{C} \xi \right]^x}{\left[\frac{m_{H_3BTC}}{\bar{m}_{H_3BTC}} - \frac{2}{C} \xi \right]^2 \left[\frac{m_{Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O}}{\bar{m}_{Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O}} - \frac{3+2x}{c} \xi \right]^{3+2x}} * \frac{1}{(\sum n_i)^{1+3x}}$$

Donde $\sum n_i$ es:

$$\sum n_i = \left[V * 10^{-pH} + \frac{6 + 4x}{c} \xi \right] + \left[\frac{x}{c} \xi \right] + \left[\frac{m_{H_3BTC}}{\bar{m}_{H_3BTC}} - \frac{2}{c} \xi \right] + \left[\frac{m_{Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O}}{\bar{m}_{Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O}} - \frac{3 + 2x}{c} \xi \right]$$

Y despejando ξ , de la ecuación resultante de χ nos queda

$$\xi = \frac{c}{6 + 4x} \{10^{-pH_{final}} - 10^{-pH_{inicial}}\}$$

E. Tablas de constantes

Tabla E 1 Constantes de disociación y formación global de los hidróxidos de cobre(II) en medio acuoso (48).

Reacción	pKc	Reacción	β
$Cu(OH)^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + OH^-$	7	$Cu_{(ac)}^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)^+$	10^7
$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu(OH)^+ + OH^-$	6.68	$Cu_{(ac)}^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2$	$10^{13.68}$
$Cu(OH)_3^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + OH^-$	3.32	$Cu_{(ac)}^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_3^-$	10^{17}
$Cu(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons Cu(OH)_3^- + OH^-$	1.5	$Cu_{(ac)}^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-}$	$10^{18.5}$

Tabla E 2 Constantes de acidez de los hidróxidos de cobre (II) en medio acuoso (48).

Reacción	pKa
$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)^+ + H^+$	7
$Cu(OH)^+ + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + H^+$	7.32
$Cu(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_3^- + H^+$	10.68
$Cu(OH)_3^- + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-} + H^+$	12.5

Tabla E 3 Constantes de solubilidad para cobre (II) (64).

Reacción	pKs
$Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2$	18.59
$Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons CuO + H_2O$	19.66

Tabla E 4 Potenciales de oxido-reducción Cu(II)/Cu (64).

Reacción	E°(Volts)
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	0.337
$Cu^{2+} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} + 2OH^-$	-0.036

Tabla E 5 Constantes de acidez del ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico en medio acuoso (65).

Reacción	pKa
$C_9H_6O_{6(ac)} \rightleftharpoons C_9H_5O_{6(ac)}^- + H^+$	3.12
$C_9H_5O_{6(ac)}^- \rightleftharpoons C_9H_4O_{6(ac)}^{2-} + H^+$	3.89
$C_9H_4O_{6(ac)}^{2-} \rightleftharpoons C_9H_3O_{6(ac)}^{3-} + H^+$	4.70

F. Difracción de Rayos X. Concepto e Importancia.

Los rayos X son las radiaciones de longitud de onda más corta que se atribuye a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos y se manifiesta en forma de energía radiante (38). Se originan en el salto de un electrón de una órbita a otra en el interior del átomo. Para producirlos eficientemente, se disparan electrones de alta velocidad –alta energía” (a la velocidad de la luz) sobre un trozo de material pesado”. Los electrones involucrados en la emisión de rayos X, son aquéllos que se encuentran en los niveles más profundos de energía. Así se establece una serie bien definida de rayos X para cada tipo de átomo. Para clasificar las frecuencias convenientemente, se considera que los átomos consisten en una serie de capas de electrones que rodean el núcleo, la capa más cercana al núcleo se le denomina capa K, la siguiente L, etc. La designación K, L, M, N, O, P, etc. de las diferentes capas de electrones se asignó con la difracción de rayos X y es idéntica a los números cuánticos $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ etc. Cuando falta un electrón de la capa más profunda K, salta al lugar vacío un electrón cercano de la siguiente capa, emitiendo simultáneamente un fotón. Estos rayos X que desprenden millones de átomos producen el efecto descrito antes. Ya que la capa L ahora tiene un electrón menos, por lo tanto, puede saltar un electrón M al hueco de la capa L, con la consecuente emisión de otro rayo X, pero de diferente frecuencia. Esta serie de saltos continúa hasta que se llega a la capa exterior, por lo que un solo átomo puede emitir rayos X de diferentes longitudes de onda.

Los rayos X son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 Å y 100 Å. No todos los electrones pierden toda su energía; algunos están menos acelerados y puede obtenerse una distribución de energías en el espectro

continuo de rayos X de velocidad máxima a frecuencias mucho más pequeñas para un valor dado de un potencial acelerado. Así una propiedad importante y útil de los rayos X es su capacidad para penetrar materia sólida (66).

La difracción de rayos X es una herramienta útil y muy importante para la caracterización básica de materiales, permite determinar si existe una mezcla de fases, diferentes compuestos presentes, la presencia de la fase o compuesto deseado y determinar estructuras. Toda sustancia cristalina dispersa los rayos X formando un patrón de difracción único, produciendo una huella de su estructura atómica y molecular. La intensidad y posición de cada reflexión contiene la información básica requerida en el análisis de la estructura del cristal. Debido a que átomos diferentes tienen un número distinto de electrones, su dispersión relativa varía. Como consecuencia, la estructura del cristal determina la intensidad y posición de los picos en el patrón de difracción. Aun cuando dos cristales tengan redes idénticas, el tipo de átomo que los forman puede ser diferente. Por lo tanto, cada especie de cristal difracta los rayos X en una forma característica distinta.

La difracción de rayos X presenta una característica única que es con la que los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus difractogramas y constituye lo que probablemente sea la aplicación más alta de ese método (67). La difracción de rayos X aporta un panorama general sobre la composición de materiales cristalinos, es por esto un método muy importante en la caracterización de materiales cristalinos.

G. Ensayo de síntesis agregando DMF al sistema de disolventes

Para la obtención del CuBTC se agregó N, N dimetilformamida (DMF) al sistema de disolventes y se ensayaron los parámetros experimentales que se muestran en la Tabla G 1, relación de molar metal:ligante, sistema de disolventes, tiempo y temperatura.

Tabla G 1 Parámetros experimentales ensayados para la síntesis solvotermal.

Parámetros	Valores	
Relación de molar (metal:ligante)	2:1	
Disolventes	EtOH:H ₂ O:DMF	
Tiempo	18 horas	3 horas
Temperatura	130°C	

Para llevar a cabo la síntesis del CuBTC disoluciones 0.1 M de ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC) y 0.2 M de nitrato de cobre trihidratado en la mezcla de disolventes etanol:agua:DMF, relación volumétrica 1:1:1. La disolución de la sal de cobre se añadió a la disolución del carboxilato y enseguida esta mezcla se puso en una parrilla con agitación magnética constante por 30 minutos. La disolución resultante se colocó en una autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón a una temperatura de 130 °C por dos tiempos de reacción 3 y 18 horas. Al término de la reacción se obtuvo un precipitado de color azul, el cual se lavó 3 veces en etanol y agua con relación volumétrica 1:1 y se secó en la mufla a 120 °C por 24horas.

El lavado consiste en dejar sedimentar los sólidos para posteriormente decantar las aguas madre, agregarle una mezcla 1:1 de agua con etanol y agitar lentamente. Finalmente, se deja que los precipitados sedimenten y se realiza el mismo procedimiento tres veces más. El lavado tiene la finalidad de eliminar las impurezas y precursores que puedan encontrarse en el CuBTC y que sean solubles en el medio.

CARACTERIZACIÓN

Los espectros en el infrarrojo ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico y el CuBTC obtenidos por síntesis solvotermal a 130 °C en el sistema de mezcla etanol:agua:DMF por un tiempo de 3 y 18 horas nombradas como CuBTC18-1DMF y CuBTC3-1DMF, se muestran en la Figura G1.

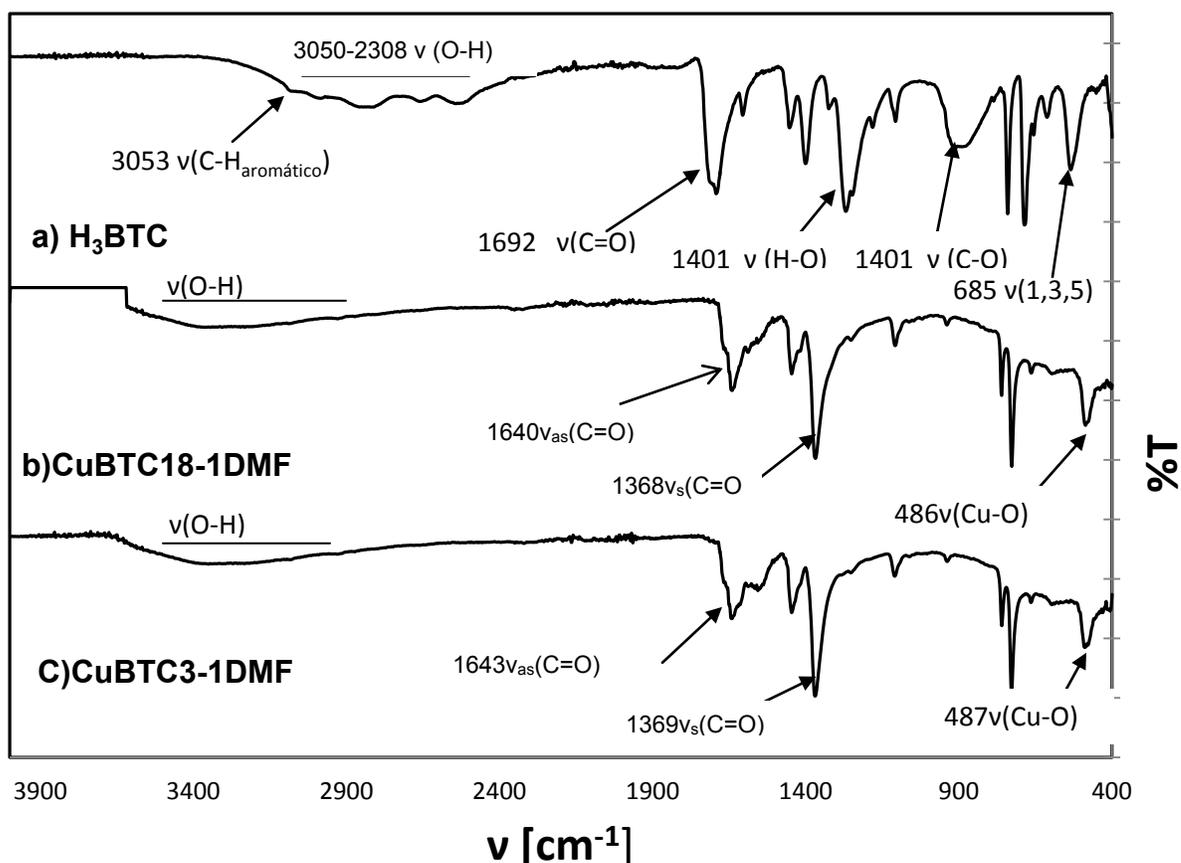


Figura G1 Espectros de ATR-IR de a) H₃BTC (ácido bencen- 1,3,5-tricarboxílico) b) CuBTC18-1DMF síntesis de 18 horas en etanol:agua a 130 °C c) CuBTC3-2DMF síntesis de 3 horas en etanol: agua a 130 °C.

El espectro en el infrarrojo del ácido bencen- 1,3,5-tricarboxílico (Figura G1) presenta una banda ancha de 3050 a 2308 cm^{-1} que fue asignada a la vibraciones de tensión del grupo *OH*, debido al puente de hidrógeno. La banda que se observa en 1692 cm^{-1} correspondiente al doble enlace del grupo carbonilo (*C=O*), esto se debe a que el ácido presenta momento dipolar. Así mismo, podemos observar en 1269 cm^{-1} la banda de tensión que correspondiente al enlace *C-O* y las bandas entre 1420 y 1200 cm^{-1} corresponden a la flexión del *O-H* fuera del plano y en el plano. Las bandas de absorción para los aromáticos son las vibraciones *C=C* que se encuentran de 1600 a 1450 cm^{-1} , las vibraciones *C-H* de estiramiento fuera del plano debido a la hibridación sp^2 de los carbonos aromáticos que están entre 3050 y 3150 cm^{-1} , los sobretonos y la sustitución 1,3,5 que se encuentra entre 730 y

650 cm^{-1} . Esta asignación de bandas se resume en la Tabla G 2 en donde podemos observar que todas las bandas se presentan dentro de los intervalos establecidos para las bandas de los ácidos carboxílicos (35).

Por otro lado, los espectros en el infrarrojo de las muestras CuBTC18-1DMF y CuBTC3-2DMF (Tabla G 2b y c) tienen una banda ancha entre 3000 y 3550 cm^{-1} , la cual indica la presencia de grupos OH en su estructura. El desplazamiento de las bandas de tensión de los grupos C=O y C-O, es lo que confirma que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión, por lo que se presentan las bandas a las que llamamos COO^- de tensión asimétrica y simétrica. Por último, en la zona de la huella dactilar encontramos una pequeña banda entre 500-450 cm^{-1} la cual se le atribuye al grupo Cu-O. Esta asignación de bandas se resume en la Tabla G 2.

Tabla G 2 Frecuencias de las bandas características del H_3BTC las muestras CuBTC18-1DMF y la muestra Cu BTC3-2DMF de la síntesis solvotermal a 18 y 3 horas respectivamente en el sistema etanol:agua:DMF.

Banda	Número de onda (cm^{-1})		
	H_3BTC	CuBTC18-1DMF	CuBTC3-2DMF
OH tensión	2542-2984		
C=O tensión	1692	-----	-----
C-O tensión	1269	-----	-----
OH flexión fuera del plano	913	-----	-----
OH flexión en el plano	1401	-----	-----
C=C	1605-1453	-----	-----
C-H aromático	3053		
Sobretonos para aromático	2000-1600	-----	-----
Sustitución 1,3,5	685, 740	-----	-----
COO^-_{as}	-----	1640	1643
COO^-_{s}	-----	1368	1369
Cu-O	-----	486	487

Para conocer la composición de fases de las muestras sintetizadas por el método solvotermal se realizó el análisis del patrón de difracción de rayos X de polvos de dichas muestras.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas mediante síntesis solvotermal por 18 horas se compararon con los parámetros de la celda informados, y se refinaron utilizando el programa FULLPROF (de acuerdo con el método de Le Bail (52)). Se encontraron dos fases el CuBTC y la cuprita esta última en menor porcentaje. Se muestra en la Tabla G 3 los datos cristalográficos y los parámetros de la celda informados para el CuBTC, la cuprita y los de las muestras CuBTC18-1DMF y CuBTC3-2DMF (Figura G 2)

Tabla G 3 Datos cristalográficos del Cu_3BTC_2 , cuprita, y de las muestras CuBTC18-1DMF y CuBTC3-2DMF obtenidas por síntesis solvotermal con el sistema de disolventes etanol:agua a 18 y 3 horas respectivamente.

	Informado		CuBTC18-1DMF		CuBTC3-2DMF	
Fórmula empírica	Cu_3BTC_2	Cu_2O	CUBTC	Cu_2O	CUBTC	Cu_2O
Sistema cristalino	Cúbica		Cúbica		Cúbica	
Grupo espacial	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m	Pn-3m	Fm-3m	Pn-3m
a (Å)	26.3034(2)	4.258(4)	26.3111(2)	4.2686(1)	26.312(1)	4.2675(2)
Volumen (Å³)	18198.6(3)	77.20(4)	18210.85(3)	77.78(1)	18215.9(2)	77.72(2)
R_{wp}			4.74		5.55	
R_{exp}			2.46		2.48	
S			1.92		2.23	

El análisis cualitativo de fases utilizando el método de Le Bail reveló que en la muestra CuBTC18-1DMF (Figura G 2) se encontraron dos fases, el CuBTC en un 82% y cuprita en un 18% y para la muestra CuBTC3-2DMF (Figura G 2) se encontro, el CuBTC en un 88% y cuprita en un 12%.

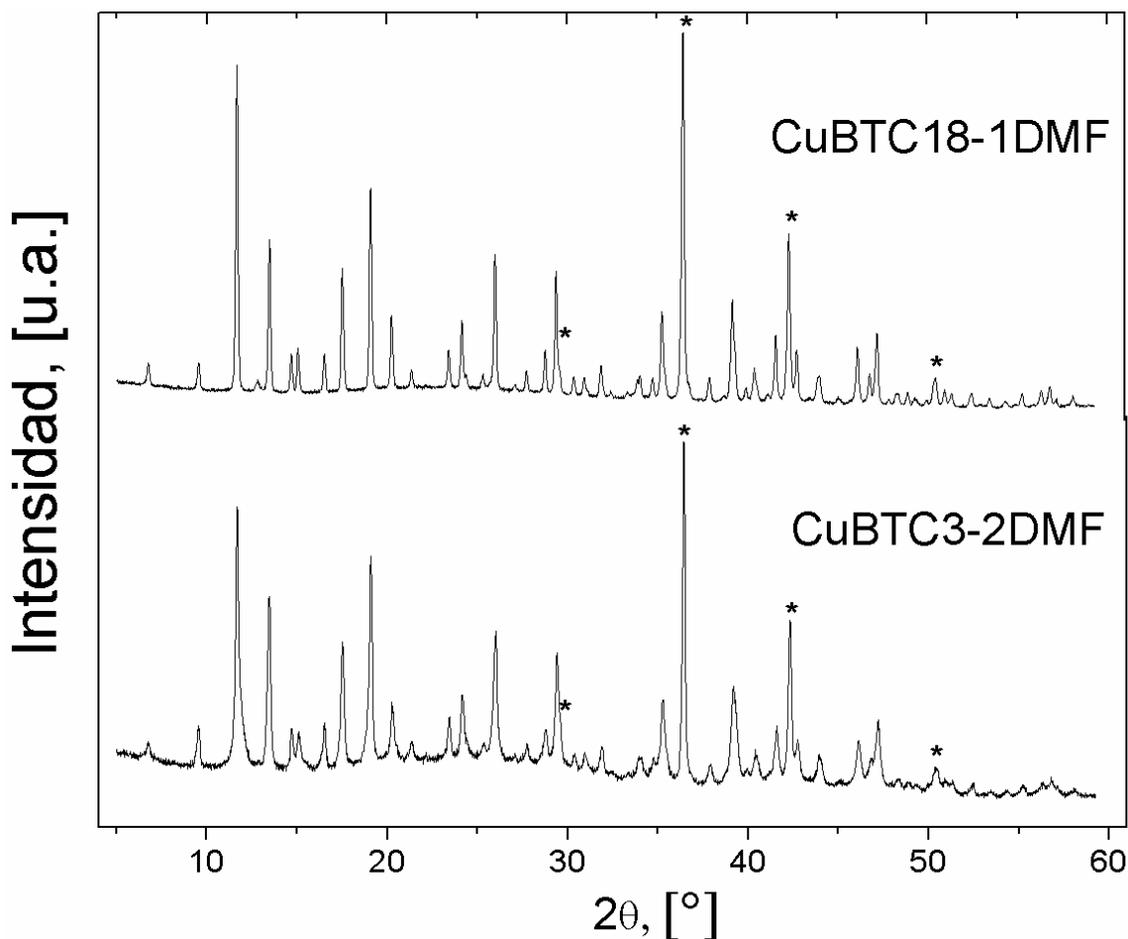


Figura G 2 Patrón de difracción de polvos de las muestras CuBTC18-1DMF.y CuBTC3-2DMF obtenidas por síntesis solvotermal a 130 °C por 18 y 3 horas respectivamente en el sistema etanol:agua:DMF. Los * muestran las reflexiones correspondientes a la cuprita.

El análisis de espectroscopía en el infrarrojo de las muestras de la síntesis solvotermal con tres disolvente se puede concluir que el desplazamiento de las bandas de tensión de los grupos C=O y C-O, es lo que confirma que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión, mediante el análisis de rayos X se encontraron dos fases CuBTC en mayor proporción y cuprita.