



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

**ESTIMACIÓN DE LA CONSTANTE DE
EQUILIBRIO DE LA FAMILIA
1,3,5-BENCENOTRICARBOXILATO DE Ni(II)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA

I.Q. Jaquetbet Vargas Bustamante

TUTOR PRINCIPAL

Dr. Jorge Balmaseda Era
Instituto de Investigaciones en Materiales

COMITÉ TUTOR

Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Iván Castillo Pérez
Instituto de Química

Ciudad de México, agosto 2016



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: Dr. Roberto Salcedo Pintos

Primer Vocal: Dr. Jorge Balmaseda Era

Segundo Vocal: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

Tercer Vocal: Dr. José Alejandro Ramírez

Secretario: Dr. Joelis Rodríguez Hernández

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS

Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México.

Dr. Jorge Balmaseda Era
Tutor de tesis

Agradecimientos

A todas las personas que hicieron posible este proyecto; muchas gracias por su apoyo y enseñanza:

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino y a la I.Q. Karla Eriseth Reyes Morales encargadas del laboratorio de análisis térmicos del IIM. Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez encargado del laboratorio de análisis de materiales del IIM. Al Fís. Lázaro Huerta Arcos encargado del laboratorio de análisis de Raman del IIM. A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz encargada del laboratorio de rayos X del IIM. Al M. en C. Salvador López Morales encargado del laboratorio de Cromatografía del IIM. Al Dr. Roberto Sato quien me apoyo en la medición de los espectros Raman en el CCADET.

Quiero agradecer al M. en C. Elí Patia y a la M. en C. María Laura por su amistad, ayuda, análisis y discusión siempre constructiva durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Luis Felipe del Castillo, por el asesoramiento que recibí en todas las etapas de este trabajo de investigación.

Agradezco también a los miembros de mi comité tutorial, el Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado y al Dr. Iván Castillo Pérez; y a los miembros del jurado, el Dr. Roberto Salcedo, el Dr. Jorge Balmaseda Era, el Dr. Alfonso R. García Márquez, el Dr. José Alejandre y al Dr. Joelis Rodríguez Hernández. Por sus valiosas aportaciones que ayudaron a enriquecer el trabajo de investigación y el documento de tesis.

En especial deseo agradecer a mi tutor, el Dr. Jorge Balmaseda Era, y al Dr. Roberto Salcedo, por sus valiosos consejos en la realización de este proyecto, por su tiempo, disposición y sobre todo por su confianza y cariño. La culminación de este proyecto no hubiera sido posible sin ellos.

A la universidad Nacional Autónoma de México y al instituto de investigación en materiales por abrirme sus puertas. Así también agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una

beca para realizar mis estudios de maestría, dentro del marco del proyecto de investigación con número 633325. Finalmente, destaco que este trabajo se desarrolló en el ámbito de los proyectos de investigación DGPA-PAPIIT IG-100315.

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

1. International Conference on Polymers and Advance Materials / POLYMAT-2015, con el trabajo “On the equilibrium constant estimation of nickel 1,3,5-benzenetricarboxylate, HKUST-1(Ni)”. El cual tuvo lugar del 18 al 22 de octubre de 2015, en Huatualco, Oaxaca, México.
2. Nanotech France 2016 and joint International Conference: EGF 2016, NanoMatEn2016, and NanoMetrology 2016, con el trabajo “Determination of the equilibrium constant of 1,3,5-nickel benzenetricarboxylate, Ni-HKUST-1”. Que tuvo lugar del 1 al 3 de junio de 2016, en Paris Francia.

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mi familia por ser los principales promotores de mis sueños. Sin ustedes jamás hubiese tenido la fuerza ni la convicción de dar este gran paso.

A mis abuelitos, fuente de todo el amor, valores, perseverancia, trabajo y coraje que poseo... Gracias por creer siempre en mí. Todos mis logros son por y para ustedes... los amo.

A mi madre, por ser mi inspiración y aunque no estés junto a mí, siempre vivirás en mi corazón. Sé que siempre estarás guiándome y cuidándome desde el cielo. Y que este momento hubiera sido tan especial para ti.

A mi padre, por sus consejos, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien.

Al amor de mi vida, gracias por tu infinita paciencia, por tu tierna compañía y tú inagotable apoyo, por esa complicidad, por esas miradas que lo comprenden todo, por tener siempre las palabras que necesito. Gracias por cruzarte en mi vida y atar mi hilo rojo del destino al tuyo. Te amo Erick.

A Karen, gracias por ser mi mejor amiga, que me cuida y me aconseja como una hermana. Eres de esas personas que aparecen en la vida y la llenan de luz, para hacerte crecer, para sumar y sacar lo mejor de ti.

A todos mis primos y primas que son los hermanos que nunca tuve, gracias por ser mis cómplices y por llenar mi vida de alegría. En especial a ti Monse, aunque todavía no puedes leer, un día vas a aprender y por eso también te dedico esta tesis, gracias por alegrarme con tu sonrisita. Te quiero mucho nena.

A mi amigo Francisco, por todos sus buenos consejos por creer en mí y brindarme su apoyo en cualquier situación. A David por enseñarme a confiar en mí y en mis capacidades. Gracias. A María Laura, gracias por todo tu apoyo para la realización de esta tesis, por tus consejos para la redacción de la misma, y por todo el cariño que me brindas día a día. Al Dr. Roberto Salcedo,

un especial agradecimiento por su apoyo incondicional, su valiosa dirección, por sus consejos y gran sabiduría. Gracias por darme la oportunidad de aprender y realizar una parte de este trabajo. Al Dr. Jorge Balmaseda, por su valiosa dirección en este trabajo de tesis, por haberme aceptado en su grupo de investigación, por su paciencia y los conocimientos que me ha aportado. Pero sobre todo, por su amistad y consejos que me han hecho madurar y crecer como persona. Gracias a todas las personas que me ayudaron directa e indirectamente en la realización de este proyecto.

¡GRACIAS!

*“Los experimentos son el único medio de conocimiento a nuestra
disposición. El resto es poesía, imaginación”
Max Planck*

Índice general

Agradecimientos	I
Lista de figuras	X
Lista de tablas	XII
Resumen	XIII
Introducción	1
1. Estado del arte	4
1.1. Terminología	5
1.2. Estructura cristalina del bencentricarboxilato de níquel y sus análogos	6
1.2.1. Descripción de la estructura	8
1.3. Análisis vibracional del bencentricarboxilato de níquel y sus análogos	9
1.4. Análisis térmico del bencentricarboxilato de níquel y sus análo- gos	13
1.5. Propiedades y aplicaciones de la familia HKUST-1	15
1.5.1. Retención y separación de gases	15
1.5.2. Catálisis heterogénea	16
1.5.3. Aplicaciones magnéticas	17
1.5.4. Estabilidad y flexibilidad de los MOFs	19
1.5.5. Métodos de síntesis	20
1.6. Obtención de la constante de equilibrio y la entalpías de for- mación	22
1.7. Reacciones isodésmicas	25

1.8.	Análisis electroquímico	26
1.8.1.	Potenciometría	26
2.	Materiales y Métodos	29
2.1.	Síntesis del bencentricarboxilato de níquel	29
2.1.1.	Intercambio de disolvente	30
2.2.	Técnicas de caracterización	31
2.2.1.	Difracción de rayos X en polvo	31
2.2.2.	Espectroscopia en el infrarrojo	32
2.2.3.	Espectroscopia Raman	32
2.2.4.	Espectrometría de masas	33
2.2.5.	Análisis térmico	34
2.2.6.	Análisis elemental	35
2.3.	Determinación de las constantes de equilibrio	35
2.3.1.	Titulación Potenciométrica de un ácido poliprótico en DMF	35
2.4.	Determinación de metales	35
2.4.1.	Celda electroquímica	36
2.4.2.	Voltamperometría cíclica	36
2.4.3.	Voltamperometría diferencial de pulsos	37
2.5.	Cálculos computacionales mediante Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	38
3.	Resultados y discusión	39
3.1.	Efecto de las variables termodinámicas en la composición de equilibrio	39
3.1.1.	Análisis cualitativo de fases	43
3.1.2.	Caracterización por espectroscopias vibracionales	43
3.1.3.	Estabilidad térmica	47
3.1.4.	Obtención de la fórmula molecular a partir de los aná- lisis elemental y térmico	50
3.2.	Análisis de la solución en el equilibrio por IR y GC-MS	52
3.3.	Determinación del pKa por valoración potenciométrica de las especies en solución	54
3.3.1.	Determinación del pKa del ácido trimésico	54
3.3.2.	Determinación de la pKb de la dimetilamina	56
3.3.3.	Determinación de la pKa del 2-metilimidazol	58
3.4.	Termodinámica del equilibrio	59

3.4.1.	Modelo de reacción	59
3.4.2.	Estimación de la constantes de formación	64
3.4.3.	Optimización de la geometría y cálculo de las frecuencias vibracionales	69
3.4.4.	Estimación de la entalpía de reacción y la constante de equilibrio a partir de reacciones isodésmicas	70
Conclusiones		73
Bibliografía		74
Apéndices		81
A. Diagramas de Hagg		82
A.1.	Reacción de la coordinación del trimesiato al níquel (II)	82
A.2.	Formación de los complejos del 2-MeIm y níquel (II)	83
A.3.	Ecuaciones para la construcción del diagrama de distribución de especies del ácido trimésico	84
A.4.	Experimentos preliminares de la síntesis del NiBTC	86
B. Propiedades termodinámicas		88
C. Espectros de masas de la solución remanente		90
D. Determinación de la constante de equilibrio del NiBTC		92
D.1.	Determinación de la constante de equilibrio a T y V constantes	92
D.2.	Determinación de la entalpía de formación a T y V constantes	95

Índice de figuras

1.1.	Ilustración de la formación de redes extendidas IRMOF mediante la sustitución de acetato con dicarboxilatos rígidos. Zn (poliedros turquesa); O (rojo); C (negro).	7
1.2.	Ejemplos de SBUs de MOFs con ligantes carboxilato	8
1.3.	Estructura cristalina del NiBTC vista en dirección del eje x . Los átomos de Ni se representan en verde, los de C en gris, los de O en rojo, los de N en morado y los de H en blanco.	9
1.4.	Modos normales de vibración molecular	10
1.5.	Modos de coordinación del ion carboxilato	12
1.6.	Diagrama de desdoblamiento de campo cristalino y estados de espín posibles para el Cu(II)	18
1.7.	Clasificación de los MOF's de acuerdo a la estabilidad y dinámica natural de las estructuras	19
2.1.	Síntesis del bencentricarboxilato de níquel	30
2.2.	Intercambio de DMF por metanol	31
2.3.	Diagrama de la celda electroquímica	36
2.4.	Procedimiento para determinar níquel con Voltamperometría cíclica.	37
3.1.	Patrones de difracción de rayos X en polvos del: NiBTC puro (a), Ni ₆ BTC ₂ puro (b) y precipitado de la corrida experimental 4 de la Tabla 3.1(c).	41
3.2.	Espectro de IR del bencentricarboxilato de Ni.	44
3.3.	Espectro de infrarrojo del bencentricarboxilato de níquel:(línea azul)tal y como se obtuvo de la síntesis (con DMF); (línea negra) intercambiado con metanol.	46
3.4.	Espectro Raman correspondiente al bencentricarboxilato de níquel.	47

3.5.	Termograma del bencentricarboxilato de níquel	49
3.6.	Termograma del bencentricarboxilato de níquel con MeOH.	50
3.7.	Espectro en el infrarrojo de la solución en el equilibrio del NiBTC.	54
3.8.	Diagrama de distribución de especies químicas de la solución de ácido trimésico en DMF.	56
3.9.	Diagrama de Distribución de especies químicas del sistema. La línea continua corresponde a la dimetilamina (A) y la línea punteada corresponde al dimetilamonio (HA).	57
3.10.	Diagrama de distribución de especies químicas del 2-metilimidazol. La línea continua corresponde al imidazol (ImH) y la línea punteada corresponde anión Imidazolato (Im ⁻).	58
3.11.	Posibles reacciones que tienen lugar en la síntesis solvotermal del NiBTC.	60
3.12.	Presión de vapor del DMF en función de la temperatura obtenido a partir de los datos de la Tabla 3.8.	63
3.13.	Calor de combustión del bencentricarboxilato de níquel obtenido por análisis térmico simultáneo.	66
3.14.	Molécula del NiBTC optimizada a partir de las coordenadas de la estructura cristalina. Los átomos de Ni se representan en azul claro, los de C en gris, los de O en rojo, los de N en azul y los de H en blanco.	70
C.1.	Espectro de masas de la dimetilamina	90
C.2.	Espectro de masas del 2-metilimidazol	91

Índice de tablas

3.1. Experimentos más representativos de la síntesis hidrotermal de bencentricarboxilatos de níquel.	40
3.2. Efecto del disolvente en la formación del bencentricarboxilatos de níquel.	42
3.3. Datos cristalográficos del bencentricarboxilato de níquel.	43
3.4. Bandas características de IR del bencenodicarboxilato de níquel.	45
3.5. Frecuencias de IR y Raman asignadas al bencentricarboxilato de níquel	48
3.6. Eventos térmicos en el termograma del NiBTC	49
3.7. Composición elemental	51
3.8. Parámetros de la ecuación de Antoine	62
3.9. Entalpías y energías libres de Gibbs de formación de las especies que participan en la reacción isodésmica.	71
A.1. Constantes de equilibrio de la coordinación del trimesiato al níquel (II).	83
A.2. Constantes de equilibrio de los complejos de níquel (II) con 2-MeIm.	83
A.3. Equilibrios de disociación sucesivos	85
A.4. Equilibrios de disociación globales	85
A.5. Experimentos exploratorios de la síntesis hidrotermal del bencenotricarboxilatos de níquel.	87
B.1. Entalpía [kJ/mol], energía libre de Gibbs [kJ/mol] y entropía [kJ/(mol·K)] de las especies participantes en la síntesis del NiBTC ^[67, 68]	89

Resumen

En este trabajo se determinó la constante de equilibrio y la entalpía de formación del 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel, mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico simultáneo (STA). Por otro lado, mediante cálculos computacionales de geometrías de optimización y frecuencias vibracionales se calculó el valor de la constante de equilibrio y la entalpía, utilizando métodos de teoría del funcional de la densidad (DFT): B3LYP/6-31G**. Con los resultados obtenidos por ambos métodos se logró comprender mejor las propiedades termo-químicas del 1,3,5-benceno-tricarboxilato de níquel y de esta forma optimizar y controlar las condiciones de síntesis.

Para obtener el 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel, se replicó la síntesis solvothermal reportada para este compuesto. Sin embargo, se observó que en esas condiciones se obtenía el compuesto con impurezas. Por esta razón, se realizaron una serie de experimentos preliminares, donde se observó que la pureza y la formación de otras fases dependía de la proporción ligante:metal, mientras que la temperatura influía en la formación de estructuras más compactas o amorfas.

La caracterización del sólido se realizó mediante difracción de rayos X, análisis térmico, espectroscopia en el infrarrojo y Raman. Mientras que, para estudiar y determinar los componentes presentes en la solución remanente, se emplearon las técnicas de espectrometría en masas, espectroscopia en el infrarrojo y espectroscopia Raman.

Se determinaron las constantes de acidez para el ácido trimésico, dimetilamina y 2-Metilimidazol en dimetilformamida (DMF), las cuales se utilizaron para el cálculo de la constante de equilibrio. Para ello se emplearon las técnicas de potenciometría y voltamperometría.

En este trabajo se propuso un modelo de reacción de la síntesis del el 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel y mediante calorimetría diferencial de

barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), se determino el calor de combustión del 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel $\Delta H_c^\circ = 6924.95$ kJ/mol. Con este valor y haciendo uso de la ley Hess, se determino por primera vez la constante de equilibrio del 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel $K_{eq} = 2.46 \cdot 10^{15}$ y su entalpía de formación experimental $\Delta H_R^\circ = -1192.7$ kJ/mol.

También se realizaron cálculos computacionales por el método de reacciones isodésmicas, para determinar la entalpía de reacción y la constante de equilibrio del 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel, de estos resultados se obtuvo la entalpía de reacción $\Delta H_R^\circ = -1203.95$ kJ/mol y la constante de equilibrio $K_{eq} = 7.55 \cdot 10^{13}$. La diferencia que se obtuvo entre los resultados experimentales y los calculados, se debe principalmente a que en el primer caso se consideró la interacción de las moléculas de disolvente dentro de la estructura, mientras que en los resultados calculados, la estructura se encuentra aislada y sin moléculas de disolvente adsorbidas. A partir de estos resultados es posible predecir las condiciones óptimas de síntesis, obteniendo una mejor pureza y mayor rendimiento del 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel.

Introducción

Los Enrejados Metal-Orgánicos (MOFs¹) son una nueva familia de materiales porosos que surgieron en la década de los noventa. Estos materiales se caracterizan por presentar porosidad intrínseca. Se forman por iones metálicos que se coordinan a moléculas orgánicas multidentadas, formando una red abierta accesible a moléculas huésped. En las últimas décadas, investigaciones como las de S. Kitagawa^[1], O. M. Yaghi^[2] y G. Férey^[3] han contribuido a mostrar la extensa variedad estructural, así como las propiedades y aplicaciones que pueden llegar a tener los MOFs. A partir de estas investigaciones, se ha buscado sintetizar nuevos materiales avanzados con aplicaciones específicas tales como catálisis^[4], adsorción^[5], separación de mezclas gaseosas y en la captura de gases como hidrógeno, metano y dióxido de carbono^[6], o bien, MOFs con propiedades electrónicas, magnéticas^[7] y ópticas-luminiscentes^[8].

Llevar alguna de estas aplicaciones a nivel industrial, requiere del diseño de nuevos métodos de síntesis, ya que hasta el momento estos materiales se obtienen por métodos de gran desempeño, los cuales resultan costosos y poco eficientes. Una alternativa a este método, es hacer uso de la información fisicoquímica para determinar la constante de equilibrio y con ella predecir la composición en el equilibrio dada una mezcla precursora. De esta forma, se conocerían las condiciones óptimas en las que se favorecería la reacción, obteniendo un producto con mayor pureza o un mejor rendimiento. No obstante, hay muchos grupos de investigación que se han interesado en estudiar desde un punto de vista fisicoquímico estos materiales. Sin embargo, la información fisicoquímica que se conoce sobre estos materiales es relativamente escasa. Uno de ellos, es el grupo de la doctora A. Navrotsky que junto a J.T. Hughes, determinaron el calor de formación del MOF-5 por solución calorimétrica^[9]. Posteriormente, en el 2013, lograron medir las entalpías de solución de los precursores y la importancia que desempeñaba el disolvente

¹Por sus siglas en inglés: *Metal-Organic Framework*

en la formación de los MOFs^[10]. En ese mismo año, mediante calorimetría diferencial de barrido, realizaron un estudio para evaluar la estabilidad térmica de las estructuras, una vez que son retiradas las moléculas de disolvente^[11].

Hasta el momento, la determinación de la constante de equilibrio o la entalpía de formación de estos materiales, no han sido estudiadas. En este sentido, hay un nicho de investigación que cubrir respecto a los parámetros termodinámicos que rigen el equilibrio químico de los MOFs. Otra alternativa para determinar las constantes de equilibrio y la entalpía de formación, es mediante cálculos mecano-cuánticos, por el método de reacciones isodésimicas. No obstante, esta estrategia es aún poco utilizada en estos materiales, debido a que en la mayoría de los casos, estos compuestos están constituidos por un número grande de átomos. Por otra parte, es difícil considerar las interacciones de las moléculas de disolvente ocluidas en la red. Por lo que en un principio, se pensaría que el cálculo resultaría complicado.

En este trabajo, mediante el uso de la información fisicoquímica y realizando cálculos computacionales de geometrías de optimización y frecuencias utilizando métodos DFT: B3LYP/6-31G**, se determinó la constante de equilibrio y la entalpía de formación para el 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel, que pertenece a una de las familias de redes metal-orgánicas denominada HKUST-1. Una de las aplicaciones de mayor interés en este compuesto, es la generación de energías limpias, debido a su capacidad de almacenamiento y retención de hidrógeno^[12]. En investigaciones recientes, se han encontrado propiedades luminiscentes^[13], electrónicas y magnéticas^[14] para algunos compuestos de esta familia, entre ellos el 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel^[15]. Por esta razón en este trabajo se eligió este compuesto, ya que resulta prometedor para futuras aplicaciones.

Objetivos

Objetivo General

Estimar la constante de equilibrio y la energía de formación del 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel con fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{DMA})_3 \cdot (\text{DMF})_n(\text{H}_2\text{O})_m$.

Objetivos Particulares

1. Obtener de forma pura el 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel y mediante técnicas analíticas caracterizar el sólido y la solución remanente de la síntesis.
2. Conociendo las características químicas de las especies involucradas en la formación del 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel, proponer un modelo de reacción y con ello determinar la entalpía de formación mediante la ley de Hess y la constante de equilibrio del 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel.
3. Mediante reacciones isodésmicas calcular el valor de la entalpía y de la constante de equilibrio del 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel, con el fin de comparar con el valor experimental.

Hipótesis

A partir de determinar y conocer las características químicas de los componentes precursores y las especies presentes en la solución remanente, es posible proponer un modelo de reacción que describa la formación del 1,3,5-bencenotricarboxilato de níquel y con ello determinar su energía de formación y su constante de equilibrio, empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico simultáneo (STA).

Capítulo 1

Estado del arte

Históricamente, materiales porosos inorgánicos como arcillas, zeolitas y silicatos meso-porosos han recibido gran atención y han encontrado numerosas aplicaciones en diversas áreas como el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras. Más recientemente, los llamados *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos^[16, 17]. Estos materiales empezaron a generar mayor interés en la década de los noventa, después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden exhibir porosidad permanente^[18], y por ello en la actualidad son objeto de estudio por numerosos grupos de investigación alrededor de todo el mundo.

El objetivo general de este trabajo es estimar la constante de equilibrio del 1,3,5-bencentricarboxilato de níquel¹ de fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{DMA})_3 \cdot (\text{DMF})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ donde: BTC = 1,3,5-bencentricarboxilato, DMA = dimetilamina y DMF = dimetilformamida. Para ello es necesario: clasificar el NiBTC, determinar las condiciones de síntesis en que él y sus análogos se obtienen y conocer las técnicas analíticas que permiten estudiarlo junto a las soluciones precursoras y las involucradas en el equilibrio. En este capítulo se realizará un análisis crítico de los principales reportes científicos relacionados con los aspectos antes mencionados.

¹En aras de simplificar la nomenclatura, en este trabajo nos referiremos a este compuesto como NiBTC

1.1. Terminología

Un *compuesto de coordinación covalente* o dativo se origina por la unión de un par de electrones no enlazantes de un átomo con otro que tenga su capa de valencia parcialmente vacía. Una vez formado, el enlace covalente coordinado tiene las mismas características que cualquier enlace covalente ordinario, pero con la característica de que el par de electrones compartidos lo aporta sólo uno de los átomos enlazados^[19].

Un *compuesto organometálico* es un compuesto en el que los átomos de carbono forman enlaces covalentes, es decir, comparten electrones, con un átomo metálico. La característica de estos compuestos es la presencia de enlaces entre átomos de metal y de carbono. Por tanto no se consideran organometálicos aquellos compuestos en que un metal se une a una molécula o fragmento por un átomo distinto del carbono, como ocurre en algunos compuestos de coordinación.

Un *polímero de coordinación* es un compuesto de coordinación con la repetición de las entidades de coordinación que se extienden en 1, 2, o 3 dimensiones^[19]. Este concepto involucra además, los conceptos de *polímero* y *macromolécula*. Para más detalles sobre estos conceptos se recomienda al lector consultar la referencia Ejemplos de SBUs de MOFs con ligantes carboxilato^[20].

Un *enrejado de coordinación* es un compuesto de coordinación que se extiende, a través de entidades de coordinación que se repiten, en 1 dimensión, pero con enlaces cruzados entre dos o más cadenas individuales, lazos, compuestos poliespiros o un compuesto de coordinación que se extienden a través de la repetición de las entidades de coordinación en 2 o 3 dimensiones^[19].

Un *Enrejado Metal-Orgánico*² es un compuesto de coordinación covalente que está formado por la unión de centros metálicos a través de ligantes orgánicos para generar estructuras que contienen huecos potenciales^[19].

El NiBTC puede ser considerado como un enrejado metal-orgánico, ya que es un compuesto de coordinación, donde el átomo de níquel se encuentra unido a los ligantes: 1,3,5-bencentricarboxilato y a la dimetilamina para generar una estructura que se extiende en el espacio en varias dimensiones y que contiene huecos potenciales^[12]. Más adelante se analizará en detalle la estructura cristalina del NiBTC.

La mayor parte de los enrejados metal-orgánicos presentan un sistema de

²MOF por sus siglas en Inglés *Metal-Organic Framework*

canales cuyo diámetro varía entre los 0.5 y los 3.5 nm, aunque recientemente se han publicado casos de redes metalo-orgánicas con tamaño de poro de hasta 10 nm, lo que puede resultar de gran interés al permitir la inclusión en el sistema poroso de moléculas de gran tamaño ampliando así el campo de aplicación de este tipo de materiales. El diámetro de los canales depende en gran medida de la naturaleza y longitud de las moléculas de ligantes utilizadas, así como de la química de coordinación de los centros metálicos presentes, lo que permite modular el tamaño de poro mediante la adecuada selección del ligando y de los centros metálicos.

Los centros metálicos presentes en algunas redes metalo-orgánicas pueden estar coordinados a una o más moléculas de disolvente (agua, dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF) son los más frecuentes). Por ejemplo, los disolventes presentes en la síntesis de polímeros de coordinación pueden co-cristalizar con el compuesto, aumentar el número de posibles interacciones débiles en el empaquetamiento, coordinarse a la estructura^[21] y/o alojarse en los huecos, modificando las propiedades de los enlaces, el tamaño de los poros y la arquitectura final del compuesto^[22].

Las moléculas de DMF y H₂O que se encuentran en la estructura cristalina del NiBTC pueden ser removidas sin destruir el enrejado, convirtiendo el NiBTC en un MOF. Estas moléculas se pueden eliminar mediante un tratamiento térmico que, en ocasiones, tiene que ir precedido del intercambio de disolvente por otro más fácil de evacuar. De esta manera se favorece la adsorción de moléculas como el metano, el dióxido de carbono y el hidrógeno, lo que resulta de gran interés para algunas aplicaciones como, la separación y almacenamiento de gases.

En la siguiente sección analizaremos en detalle la estructura cristalina del NiBTC y sus análogos lo que nos permitirá aplicar los conceptos antes expuestos y explicar las propiedades que se analizarán más adelante.

1.2. Estructura cristalina del bencentricarboxilato de níquel y sus análogos

Una característica importante de los MOFs es la gran variedad en cuanto a topología y composición química. Esta diversidad se debe a la naturaleza de los centros metálicos y a los distintos ligantes orgánicos. Las modificaciones en la estructura y la funcionalidad de los MOFs, ha dado lugar al concepto

de *diseño isoestructural*, el cual consiste en ensamblar unidades moleculares para dar lugar a estructuras con determinadas características topológicas^[23], obteniendo así, estructuras con las mismas características geométricas pero con distinta composición química, y consecuentemente diferencias en la superficie específica y en las propiedades de adsorción.

Este concepto surgió cuando O. M. Yaghi y colaboradores^[24] obtuvieron una serie de estructuras basadas en el esqueleto del MOF-5, construidos a partir de aglomerados Zn-O-C octaédricos unidos al ligando dicarboxílico, aumentando el tamaño de poro, y la funcionalidad sin alterar la topología cúbica original, obteniendo un total de 16 MOFs isoreticulares (Figure 1.1).

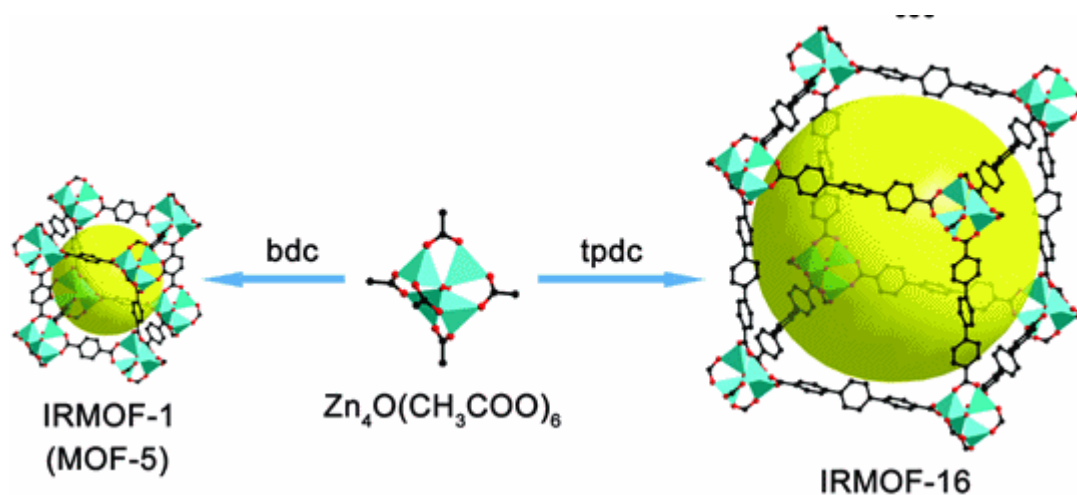


Figura 1.1: Ilustración de la formación de redes extendidas IRMOF mediante la sustitución de acetato con dicarboxilatos rígidos. Zn (poliedros turquesa); O (rojo); C (negro).

En el caso de los MOFs, se puede realizar el diseño de una red extendida comenzando con bloques moleculares rígidos y bien definidos que mantienen su conjunto estructural durante la reacción^[18]. A estos bloques rígidos se les conoce como unidades secundarias de construcción y por sus siglas en inglés *secondary building units (SBUs)* y están definidos como figuras geométricas sencillas que representan los aglomerados inorgánicos y orgánicos, como se puede ver en la Figura 1.2.

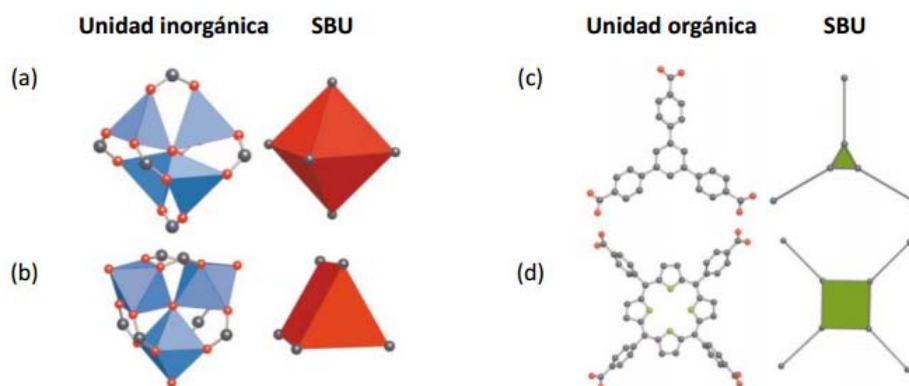


Figura 1.2: Ejemplos de SBUs de MOFs con ligantes carboxilato ^[18]. Los SBUs inorgánicos corresponden a (a) un aglomerado de acetato de zinc octaédrico (MOF-5 e IRMOFs) y (b) un trímero de prisma trigonal (MIL-101); mientras que los orgánicos incluyen las bases conjugadas del (c) 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno trigonal y (d) tetrakis(4-carboxifenil)porfirina cuadrado.

La determinación de nuevas estructuras cristalinas, así como el estudio de sus propiedades físicas y químicas, requiere del conocimiento de su arreglo atómico. Una de las técnicas analíticas más empleadas para la caracterización de estos materiales, es la difracción de rayos X, la cual permite obtener información estructural de estos sólidos cristalinos.

1.2.1. Descripción de la estructura

El enrejado metal-orgánicos NiBTC es un isoestructural al CuBTC, siendo la principal diferencia entre ellas el ion metálico presente en la estructura. Ambos MOFs pertenecen a la familia de redes metal-orgánicas denominada HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology), también conocida como MOF-199^[25].

La estructura del NiBTC consiste en unidades de $[\text{Ni}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (donde R es un anillo aromático) que se interconectan para formar una red cristalina con canales de tamaño de poro de (9Å por 9Å) ^[12].

El NiBTC, es una red metal-orgánica que cristaliza en el sistema cúbico con: grupo puntual $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, constante de celda de 26.5941(7) Å y dos moléculas.

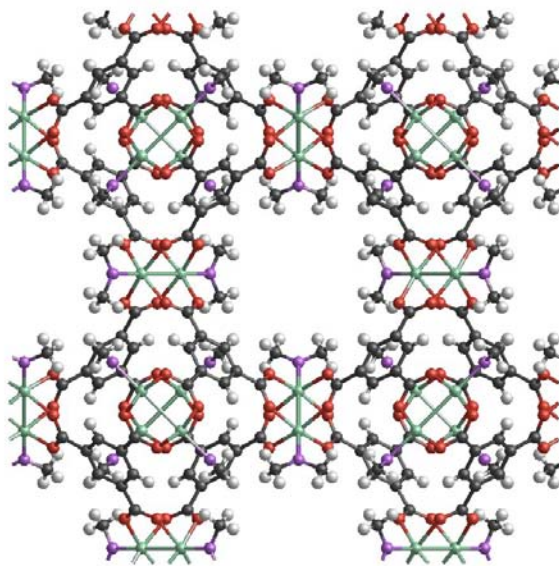


Figura 1.3: Estructura cristalina del NiBTC vista en dirección del eje x . Los átomos de Ni se representan en verde, los de C en gris, los de O en rojo, los de N en morado y los de H en blanco.

las por celda unidad ($Z = 2$). Donde cada átomo de Ni(II) es coordinado por cuatro moléculas de 1,3,5-bencentricarboxilato, como ligando bidentado, que se ubican en un plano ecuatorial a través de los átomos de oxígeno; mientras que una molécula de dimetilamina actúa como ligando secundario ubicándose en posición axial, como se muestra en la Figura 1.3.

1.3. Análisis vibracional del bencentricarboxilato de níquel y sus análogos

La espectrometría en el infrarrojo es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. En un espectro vibracional; infrarrojo (IR) o Raman, puede asignarse cada frecuencia medida con un modo normal de vibración de la molécula, que es un movimiento oscila-

torio y en fase de todos los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, todos con la misma frecuencia (la frecuencia de vibración del modo) y diferentes amplitudes. Cualquier modo normal puede expresarse en función de coordenadas vibracionales (Figura 1.4), las cuales se definen en función de variaciones de distancias y ángulos de enlace^[26].

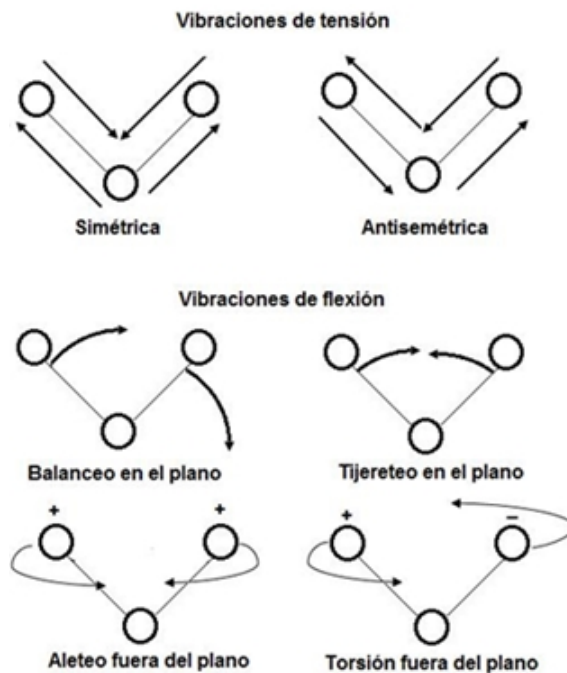


Figura 1.4: Modos normales de vibración molecular

Cada modo normal es exclusivo de la molécula y linealmente independiente del resto de modos, por lo que no se pueden conocer previamente al estudio vibracional salvo en moléculas muy simples. Sin embargo, las frecuencias vibracionales pueden relacionarse de forma sencilla con la estructura molecular aplicando el concepto de frecuencia característica de grupo, por el que a un enlace o grupo funcional se asignan una o varias frecuencias que se mantienen constantes, dentro de un rango, con independencia de la molécula^[26].

Por otra parte la espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural. La espectroscopia Raman analiza la luz dispersada (scattering) por una muestra en lugar

de la luz absorbida o emitida^[27, 28]. La mayor parte de la radiación dispersada por la muestra corresponde al efecto Rayleigh, a la misma longitud de onda que la radiación incidente, y que se denomina también radiación elástica, pues no ha habido intercambio de energía. Aunque en una proporción mucho menor, la radiación dispersada puede contener frecuencias distintas a la de la radiación incidente, como consecuencia de un intercambio de energía con la muestra, por lo que se trata de una radiación inelástica, que recibe el nombre de “dispersión o efecto Raman” en honor a su descubridor, Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) ^[29].

Las reglas de selección en Raman difieren de las de IR. Esto es muy evidente en moléculas con centro de inversión donde se aplica el principio de exclusión mutua: las vibraciones activas en Raman son inactivas en IR, y viceversa. En cualquier caso la distribución de intensidades es siempre diferente, por lo que el efecto Raman nos proporciona un segundo espectro vibracional del sistema molecular. Por tanto, la información proporcionada por la espectroscopia Raman es complementaria a la obtenida en la espectroscopia IR.

En este trabajo, las vibraciones que caracterizan al NiBTC, podrán ser descritas a través del grupo funcional carboxilo y los hidróxidos, así como también por las moléculas de agua y DMF.

Ion carboxilato

El ion carboxilato, $R-COO^-$, presenta distintos modos de coordinación hacia el centro metálico. Lo que le permite abarcar en iónicos, monodentados, puente quelante, así como la reducción de bidentado con configuración simétrica, antisimétrica o simétrica-antisimétrica (Figura 1.5).

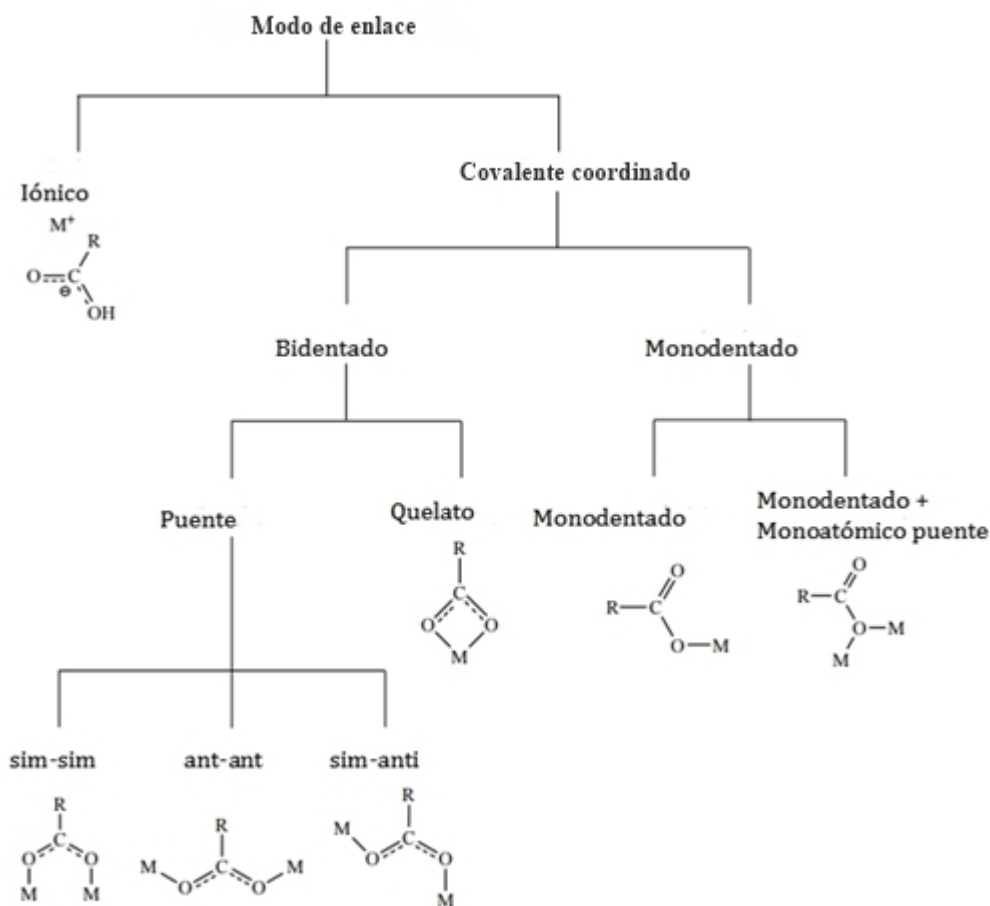


Figura 1.5: Modos de coordinación del ion carboxilato

El tipo de modo de unión se identifica mediante el cálculo de la magnitud de la separación entre los estiramientos asimétricos y simétricos del grupo carboxilato, $\Delta_{\text{COO}^-} = \bar{\nu}_{\text{as}}$ y $\Delta_{\text{COO}^-} = \bar{\nu}_{\text{s}}$. El valor de la frecuencia de ν_{as} , se encuentra entre 1541 y 1678 cm^{-1} , mientras que la de ν_{s} está entre 1202 y 1417 cm^{-1} [30]. En general, la separación sigue la tendencia :

$$\Delta(\text{Quelante}) < \Delta(\text{Puente}) < \Delta(\text{Iónico}) < \Delta(\text{Monodentado})$$

Grupo hidroxilo, agua, DMF y DMA

Los modos de tensión $\nu(\text{O}-\text{H})$ del grupo hidroxilo se manifiestan en la misma región que los del agua, de manera que una banda ancha puede deberse a la presencia de uno o ambos grupos funcionales. Cuando los grupos hidroxilo no forman enlaces de hidrógeno, su modo de tensión resultará en una banda estrecha^[26, 31].

Las moléculas de agua, tanto coordinadas como libres, presentan una banda intensa en el intervalo de frecuencias $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los modos de tensión $\nu(\text{O}-\text{H})$. Esta banda es muy sensible al entorno de las moléculas de agua, una banda ancha revela la existencia de enlaces de hidrógeno entre ellas y una banda muy intensa se refiere a la presencia de una gran cantidad de moléculas^[32].

Las moléculas de DMA, presentan una banda característica de tensión N-H, se observa en el intervalo entre 3500 y 3300 cm^{-1} . Las aminas primarias presentan dos bandas (simétrica y asimétrica) a 1640 y 1560 cm^{-1} , mientras que las secundarias una sola banda a 1500 cm^{-1} ^[33].

La vibración asignada al modo simétrico N-CH₃ del DMF se localiza en 865 cm^{-1} . La banda asignada al modo de deformación del N-CH₃, se encuentra en 1093 cm^{-1} . La banda a 1678 cm^{-1} es asignada al modo de estiramiento del C=O, por último, la banda en 659 cm^{-1} , puede ser asignada al modo de torsión O=C-N-C^[34].

1.4. Análisis térmico del bencentricarboxilato de níquel y sus análogos

Cuando se evalúa el potencial de un MOF, uno de los puntos más importantes es su estabilidad y la posibilidad de reactivarlo cuando se desactive. Una de las técnicas adecuadas para estudiar la estabilidad estructural es el refinamiento a partir de difracción de rayos X en polvos, además de esta técnica, es conveniente conocer la estabilidad térmica de estos materiales y asegurar que la temperatura de descomposición sea lo suficientemente alta para asegurar una posible aplicación.

La estabilidad térmica de la red cristalina puede ser estudiada mediante análisis térmico. La definición de análisis térmico es: un grupo de técnicas en las que se estudia el cambio de las propiedades físicas y químicas de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura o

del tiempo, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [7]. En este trabajo, se utilizaron las siguientes técnicas para evaluar la estabilidad térmica del NiBTC: Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Simultáneo (STA).

La técnica de (TGA), permite registrar las variaciones de masa de una muestra en función de la temperatura en atmósfera controlada. La técnica DSC mide la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia, se mide la diferencia de flujo de calor que experimentan ambas al ser sometidas al mismo programa de temperatura. Esta técnica permite medir cuantitativamente las entalpías como las capacidades caloríficas. La técnica STA, la cual combina las dos principales técnicas de análisis térmicos, DSC y TGA, simultáneamente, sobre una misma muestra^[35]. En general, el proceso de descomposición de los polímeros de coordinación se puede llevar a cabo en una sola etapa, en etapas escalonadas, o en una serie de eventos complejos para dar como producto final su óxido respectivo. La descomposición del NiBTC y sus análogos, presentan comportamientos térmicos muy similares, los cuales ya ha sido reportados; un primer evento térmico, involucra la pérdida de disolvente ocluido en la red, entre los 100 °C y 150°C. Este fenómeno de oclusión de disolvente dentro de la red es muy común, la mayoría de los MOFs encontrados en la literatura, son reportados con el disolvente como parte de sus estructuras, en algunos casos si se retira, la red podría colapsar. ^[36]

Tanto el NiBTC como el CuBTC sufren una segunda descomposición, que corresponde a la pérdida del ligante. En el caso del NiBTC, a la pérdida de dimetilamina coordinada al centro metálico y la combustión del ligante, ocurre en una sola etapa, dejando como posible residuo el óxido de níquel.

El CuBTC es estable hasta aproximadamente los 240 °C y puede ser funcionalizado para diversas aplicaciones. Después de ser activado, las moléculas de agua pueden ser retiradas de la primera capa de coordinación de Cu^{2+} sin pérdida de cristalinidad y porosidad.^[37]

A partir de análisis térmicos, es posible conocer la temperatura de activación que permitiera eliminar las moléculas de disolvente coordinadas a los centros metálicos presentes en las redes metalo-orgánicas sin producir la descomposición térmica de las mismas.

1.5. Propiedades y aplicaciones de la familia HKUST-1

En la última década, el número de publicaciones que describen a los MOFs ha crecido de manera exponencial, de acuerdo con la base de datos de la revista Science, del 2010 al 2015 el número de artículos publicados con la palabra MOFs es de aproximadamente 20,000. Esto se debe principalmente porque estos materiales han presentado distintas propiedades, asociadas a su porosidad^[38], capacidad de adsorción, propiedades ópticas^[39] y magnéticas^[14]; y en menor grado su conductividad eléctrica^[14], transformación de luz^[13] y la ferroelectricidad^[15].

Algunas de estas propiedades se pueden presentar de manera simultánea en un mismo MOFs, resultando así un material multifuncional. Algunas de las áreas en que sus propiedades son muy prometedoras es en la de catálisis, separación y almacenamiento de gases (hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etc.).

Recientemente Hend y Walsh^[25] han demostrado que el CuBTC activado puede llegar a ser un excelente conductor iónico y eléctrico, así como también un eficiente catalizador heterogéneo, a pesar de su composición química y su diseño estructural. Estas propiedades no son exclusivos del CuBTC. De hecho, se exploran las propiedades y características químicas como electrónicas de otros materiales isoestructurales M-BTC (M= Ni, Fe, Mo, Cr, Zn y Ru), para el diseño de materiales con una aplicación específica.

1.5.1. Retención y separación de gases

Los procesos de separación se pueden dar por efectos estéricos, cinéticos y de equilibrio. Cuando estos materiales actúan como tamices moleculares, el factor más decisivo en la separación selectiva de gases es el tamaño de poro del MOF^[40]. Los MOFs son más eficientes separando moléculas pequeñas como: H₂, N₂, O₂, CO, CO₂ y CH₄ que moléculas de mayor tamaño como los hidrocarburos. La naturaleza química del MOF también juega un papel importante en la separación de mezclas de gases.

En general, uno de los casos más frecuentes es la separación y captura selectiva de CO₂, ya que es uno de los principales contaminantes atmosféricos y causante del efecto invernadero. Siendo así, la captura de CO₂ una de las aplicaciones más estudiadas. Aunque existe un campo de aplicación

muy importante que involucra la adsorción y separación de otros gases contaminantes como H_2S , NO_x , NH_3 , SO_2 , Cl_2 , CO , entre otros. La mayoría de estos gases son liberados como residuos durante procesos industriales, por lo que la captura efectiva de estos gases es muy importante para proteger el medio ambiente. Para ello, O. M. Yaghi y colaboradores^[15] comprobaron la capacidad de adsorción y separación de algunos MOFs frente a diversos gases nocivos como SO_2 , NH_3 , y Cl_2 , comprados frente a un carbón comercial (BPL), observando que la funcionalización de los poros juega un papel importante en la adsorción de estos gases.

En diversos estudios se ha sugerido que usando materiales MOF con poros pequeños dentro de la estructura, la captura de H_2 será más efectiva (más energética) que en aquellos que tengan mucho mayor tamaño de poro. De acuerdo con cálculos basados en materiales carbonosos, se ha obtenido que para poros de diámetro de 6Å se produce la mayor adsorción de hidrógeno a bajas presiones debido a su mayor potencial de interacción, mientras que para poros mayores que 9Å el máximo de adsorción de hidrógeno se obtiene a altas presiones. En el mismo sentido, estudios de difracción de rayos X y de dispersión inelástica de neutrones durante la adsorción de hidrógeno sobre el material CuBTC indican que las moléculas de hidrógeno se adsorben preferentemente en las cavidades más pequeñas del material (abertura = 10Å) antes que en las más grandes. El proceso de desorción transcurre de forma contraria, primero se desorbe el hidrógeno de los poros grandes (abertura = 14Å), como se ha puesto de manifiesto en estudios de desorción por aumento de la temperatura en varios MOFs.

1.5.2. Catálisis heterogénea

Otra importante aplicación de los materiales MOFs es su uso en catálisis heterogénea. Una de las ventajas de utilizar MOFs como catalizadores heterogéneos es su gran porosidad que permite el paso de los reactivos a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles. Por otro lado, muchas transformaciones orgánicas no requieren un catalizador redox activo, sino más bien una combinación de electrones reactivos ricos y deficientes, y un centro electrófilo, tal como Cu^{2+} . Sin embargo, la naturaleza híbrida de los MOFs permite incorporar centros activos en los centros metálicos, ó funcionalizando los ligantes orgánicos, cambiando así la topología estructural o la estabilidad electrónica. Además, se pueden combinar las ventajas de ambos para incrementar la actividad catalítica.

La serie de isoestructurales al CuBTC pueden llegar a ser catalizadores prometedores debido a su naturaleza altamente cristalina caracterizada por una elevada área superficial, un gran tamaño de poro y, sobre todo, por la presencia de centros metálicos insaturados. Por ejemplo, el CuBTC se ha utilizado como catalizador heterogéneo^[25] en la acetalización de aldehído con metanol, en la síntesis de quinolina, en el reordenamiento de óxido α -pineno y en la oxidación de compuestos bencílicos con t-butilhidroperóxido.

En un informe reciente de Fischer y colaboradores^[25] sintetizaron el isoestructural Ru-HKUST-1 con sitios mixtos Ru II / III, mostrando una elevada actividad catalítica para la hidroformilación de olefinas. Este estudio también incluye otras isoestructuras análogas al HKUST-1 ($M = \text{Cr, Fe, Ni, Mo}$), estos metales tienen múltiples estados de oxidación accesibles.

1.5.3. Aplicaciones magnéticas

Una de las líneas de investigación que provocan mayor interés es la preparación de materiales que combinen dos o más propiedades. De las múltiples posibilidades, la combinación de magnetismo y la porosidad ha conseguido la atención de los investigadores, consiguiendo así materiales que pueden ser empleados como sensores magnéticos, imanes moleculares o como medio para llevar a cabo separaciones magnéticas.

Para que un compuesto presente propiedades magnéticas es necesario que exista una íntima interacción entre los centros portadores de espín (normalmente los centros metálicos) dentro de la ordenación infinita^[41]. Las propiedades magnéticas como el ferromagnetismo, donde los materiales con esta propiedad exhiben un fenómeno de ordenamiento de largo alcance a nivel atómico, que hace que los espines de los electrones no apareados se alineen paralelamente entre sí ($\uparrow\uparrow\uparrow$). En el caso de los materiales antiferromagnéticos se caracterizan por la ausencia de un momento magnético neto, los espines de unos electrones apuntan en dirección opuesta a otros, siguiendo un patrón periódico ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$). Por último, los materiales ferrimagnéticos, poseen un tipo de magnetización permanente, de modo que se produce un momento ferrimagnético neto debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente, provocando que los espines sean antiparalelos y sus magnitudes desiguales ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$). Por lo tanto, el comportamiento magnético depende de la naturaleza intrínseca tanto del metal como del ligando orgánico y del nivel de organización creado en las interacciones metal-ligando.

Propiedades ferromagnéticas y antiferromagnéticas

Entre los esfuerzos para introducir funciones específicas en los MOFs, la incorporación de los centros electrónicamente activos (switching) es una aplicación muy interesante para crear materiales magnéticamente activos. En los polímeros de coordinación se puede controlar la posición de los centros portadores de espín, y además, se pueden modificar los sistemas con el fin de mejorar sus propiedades magnéticas o incorporar otras propiedades adicionales que puedan ser de utilidad, obteniéndose así materiales multifuncionales^[42].

En un estudio reciente realizado por Pöppl, demostró que el CuBTC (hidratado y activado) presenta propiedades antiferromagnético (AFM) debido al acoplamiento antiparalelo de los espines entre los átomos de Cu^{2+} en un estado fundamental, mientras que el estado ferromagnético (FM) es térmicamente accesible a temperatura dentro del rango de temperatura medido entre (25-100K) o con foto-excitación^[25]. Las medidas de susceptibilidad magnética indican que en este MOF el estado (AFM) es de 1.53 eV (148 kJ mol^{-1}) y para el acoplamiento (FM) es de 0.03 eV (3 kJ mol^{-1}) por cada aglomerado (Figura 1.6).

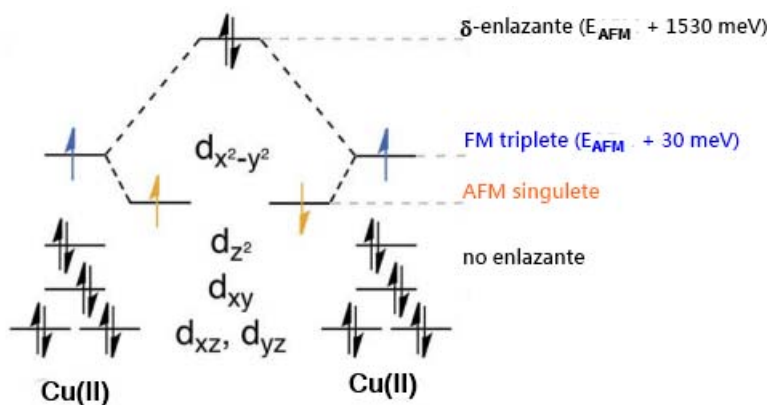


Figura 1.6: Diagrama de desdoblamiento de campo cristalino y estados de espín posibles para el $\text{Cu}(\text{II})$

1.5.4. Estabilidad y flexibilidad de los MOFs

En el año 1998, S. Kitagawa^[1] propuso una clasificación para las estructuras metal-orgánicas dividida en tres categorías basadas en la respuesta de estos materiales frente a la pérdida de las moléculas huésped que se alojan en su interior: primera, segunda y tercera generación (Figura 1.7).

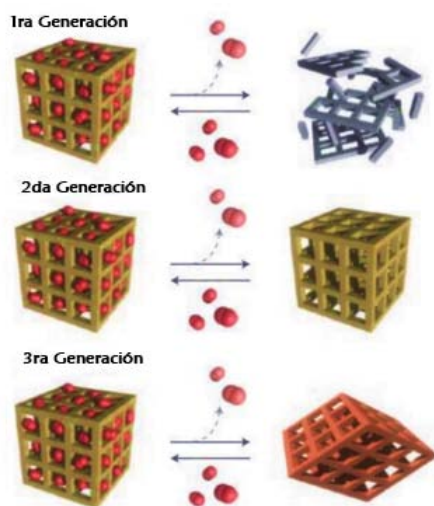


Figura 1.7: Clasificación de los MOF's de acuerdo a la estabilidad y dinámica natural de las estructuras

Los MOFs de primera generación, son aquellos que pierden completamente su orden cristalino después de laminar las moléculas de disolvente que se encuentran en el interior de sus cavidades. Es decir, la estructura colapsa irreversiblemente y los materiales son incapaces de mostrar porosidad permanente y/o cristalinidad. Los MOFs de segunda generación poseen una estructura robusta y estable, perdiendo y re-adsorbiendo las especies huésped reversiblemente sin que ello suponga un cambio en la morfología del material. Por este motivo, estos materiales se han utilizado tradicionalmente como adsorbentes, considerándolo análogos a las zeolitas.

Los MOFs de tercera generación son aquellos que muestran estructuras flexibles con comportamientos dinámicos, es decir, aquellos que modifican su estructura porosa reversiblemente como respuesta a un estímulo externo, ya sea químico (presencia de moléculas huésped) o físico (temperatura, presión,

campo magnético, etc.). El estudio sobre este tipo de MOFs cada vez se hace más interesante, puesto que la flexibilidad de sus estructuras permite obtener materiales con propiedades adsorbentes y catalíticas selectivas. La naturaleza dinámica de estos materiales facilita la incorporación de ciertas moléculas huésped y su naturaleza adaptable favorece la formación de determinados productos de reacción con un tamaño y forma específicos^[39].

1.5.5. Métodos de síntesis

De forma ideal, se busca diseñar materiales avanzados con características y aplicaciones específicas para diversas áreas. La estructura y la funcionalidad de los polímeros de coordinación depende, no solo de un criterio geométrico, sino también, se ve afectada por criterios químicos, más difíciles de predecir, en los que intervienen los distintos modos de coordinación del ligando, y de la estabilidad cinética y termodinámica del compuesto final. El curso de la reacción, la cristalinidad, el rendimiento, e incluso la formación de una fase, se ve afectado por distintos parámetros, como son la temperatura de reacción, el tiempo de síntesis, el volumen de llenado del reactor, la velocidad de enfriamiento, pH, la concentración de los reactivos y el disolvente empleado.

En la literatura podemos encontrar desde métodos convencionales a temperatura ambiente, como la difusión, o alcanzar temperaturas relativamente altas, como la síntesis solvotermal, a métodos utilizados más recientemente en la obtención de este tipo de compuestos como la síntesis solvotermal asistida por microondas, métodos mecanoquímicos, ultrasonidos y electroquímicos^[36].

Por consiguiente, el control estructural en los MOFs no sólo requiere la selección y/o preparación de los bloques deseados, sino que también necesita la previsión de las condiciones de síntesis, de la geometría y conectividad en el sólido resultante.

Por otra parte, la posibilidad de llevar a cabo la funcionalización química tanto de los ligantes orgánicos como de los centros metálicos, una vez sintetizado el sólido y sin alterar su estructura, es posible mediante un procedimiento post-sintético. Este tipo de modificación permite introducir en la red de estos sólidos una gran variedad de grupos funcionales, como, por ejemplo, grupos carboxílicos, aminas, grupos quirales, centros metálicos, etc., aplicación en campos muy variados y obtener así materiales con diferentes propiedades, y potencial.

Métodos solvotermales

La síntesis hidrotermal originalmente se utilizó para la síntesis de zeolitas. La reacción se lleva a cabo en reactores cerrados, normalmente bajo la presión autógena del disolvente, por encima de la temperatura de ebullición del mismo^[43]. El solvente habitual es el agua, y de ahí el nombre de *síntesis hidrotermal*. Sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros solventes y entonces tenemos la síntesis solvotermal.

Las condiciones utilizadas en este tipo de síntesis suelen ser altas temperaturas $> 90^{\circ}\text{C}$ y tiempos largos de reacción (24 horas-días). Bajo estas condiciones, la solubilidad de los reactivos y productos aumenta y se favorece la difusión y el crecimiento de los cristales a partir de la disolución. Esto último también puede estar muy influenciado por la velocidad de enfriamiento del sistema al final de la reacción.

Papel de los solventes en la síntesis solvotermal

Aunque el agua es el principal medio de reacción solvotermal para transformaciones por encima de 100°C y 1 bar, existen otros disolventes que en principio son de potencial importancia para los propósitos preparativos.

El tipo de disolvente utilizado es a menudo determinante en el curso de la reacción. Normalmente se suelen utilizar disolventes acuosos como no acuosos, estos últimos presentan una tendencia menor que el agua a formar enlaces de hidrógeno, por lo que interaccionan más con los reactivos inorgánicos y con las moléculas orgánicas. Además, estos disolventes tienen una viscosidad mayor que la del agua, por lo que reducen las corrientes de convección favoreciendo el crecimiento de monocristales.

Un aspecto importante que se debe de tener en cuenta es procurar que la temperatura y presión autógena generada por el disolvente no sobrepase el denominado punto supercrítico, ya que por encima de este punto, el disolvente se encontrara en condiciones supercríticas (será un fluido *supercrítico*, distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general, la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas, mientras que en condiciones supercríticas, el aumento de la presión dará como resultado estructuras más compactas.

Por otra parte, debe destacarse que las altas temperaturas y presiones que se generan en el seno de una reacción solvotermal pueden favorecer a la

transformación de los reactivos. Sin embargo, bajo condiciones normales de presión y temperatura, algunos reactivos son relativamente insolubles; por este motivo se requiere trabajar en condiciones hidrotermales.

1.6. Obtención de la constante de equilibrio y la entalpías de formación

Para una mejor comprensión de los MOFs es fundamental tener un diseño de síntesis predictivo. La síntesis de estos nuevos materiales es por métodos de gran desempeño, los cuales se llevan a cabo por una combinación aproximativa. En este trabajo se presenta, el método secuencial como una alternativa. Para abordar este método de síntesis, es necesario utilizar información fisicoquímica, ya que la reacción de formación de estos materiales depende de un gran número de variables. Para obtener las condiciones óptimas de síntesis (mayor pureza y rendimiento), es necesario conocer la información fisicoquímica de los precursores y de los productos de la síntesis, así como de la solución remanente de la síntesis.

Sin embargo, a pesar de la extensa labor de investigación que se ha hecho en las últimas décadas, la información fisicoquímica sobre los MOFs es relativamente escasa y por lo tanto, eso representa un obstáculo para optimizar la síntesis por el método secuencial. Aunque la información fisicoquímica es escasa, es importante señalar que la determinación del calor de formación del MOF-5, ha permitido tener un control predictivo sobre la síntesis y la estabilidad del compuesto^[10].

Hasta el momento son pocos los grupos de investigación que se han dedicado al estudio del equilibrio químico o a realizar mediciones térmicas de energía de formación de MOFs. En el 2010^[9] el grupo de la doctora A. Navrotsky junto y J.T. Hughes determinaron el calor de formación del MOF-5 por solución calorimétrica y posteriormente en el 2013^[10], por calorimetría midieron las entalpías de solución de los precursores de las síntesis y determinaron la estabilidad, así como el papel que juega el disolvente en la formación de los siguientes materiales: (MOF-5, ZIF-ZNI, ZIF-1, 3-ZIF, ZIF-4, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-9 y Cu-HKUST-1) y los compararon con el calor de formación de algunas zeolitas y materiales de sílice mesoporosos. Finalmente en 2013^[11], sintetizaron y activaron los isoestructurales al HKUST-1 de Cu y Zn y evaluaron la cantidad de energía y la estabilidad térmica cuando son retiradas

las moléculas de disolvente de la estructura.

Por esta razón es necesario conocer la constante de equilibrio de los MOFs, ya que esta ofrece información relevante acerca de la estequiometría y desplazamiento de una reacción, consecuentemente es de gran utilidad para explicar, modificar, y proponer diversos métodos analíticos y sintéticos. En este sentido, su determinación para estos materiales es de gran interés.

Para abordar este problema y conocer el papel que juega la termodinámica en las energías de formación del NiBTC, se determinó la energía de formación y la constante de equilibrio a partir de mediciones calorimétricas.

La constante de equilibrio se determina, a partir de las variaciones de entalpía libre de reacción ΔG , calor de reacción ΔH y entropía de reacción ΔS , al convertir un mol de cada reactivo en un mol de cada producto. La relación entre ellas y la constante de equilibrio K_{eq} es la siguiente:

$$-RT \ln(K) = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Donde R la constante de los gases, T la temperatura absoluta. Para predecir K , necesitamos ser capaces de estimar los contenidos caloríficos y las entropías de las moléculas en sus estados normales.

Cuando un sistema llega al equilibrio su incremento de energía libre es cero: $\Delta G = 0$ y el cociente de reacción es igual a la constante de equilibrio:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b}$$

Como el término logarítmico contiene la relación de actividades de reactivos y productos en estado de equilibrio, esta relación se denomina constante termodinámica de equilibrio^[44]:

$$K = \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b}$$

y por tanto:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$$

A partir de mediciones calorimétricas y aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz, podemos calcular la constante de equilibrio de una reacción a cualquier temperatura T si se conoce la constante de equilibrio a una temperatura T_0 y el ΔH° de la reacción. La constante de equilibrio puede expresarse

como una función explícita de la temperatura:

$$\ln K_p = \ln(K_P)_0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad (1.1)$$

El ΔH° para cualquier reacción y su dependencia de la temperatura pueden determinarse por mediciones puramente térmicas. Por tanto, de acuerdo con la ecuación (1.1), una medición de la constante de equilibrio a una sola temperatura junto con las mediciones térmicas de ΔH° y ΔC_P son suficientes para determinar el valor de K_P a cualquier otra temperatura.

El problema que se presenta consiste en si es o no posible calcular la constante de equilibrio a partir exclusivamente de cantidades que han sido determinadas calorimétricamente. En vista de la relación $\Delta G^\circ = -RT \ln(K_P)$, puede calcularse la constante de equilibrio si conocemos ΔG° . Por definición, a cualquier temperatura T :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Dado que ΔH° puede obtenerse por medio de mediciones térmicas, el problema se convierte en la pregunta de si ΔS° puede obtenerse o no a partir de mediciones térmicas únicamente.

Para cualquier sustancia simple:

$$S_T^\circ = S_0^\circ + S_{0 \rightarrow T}^\circ, \quad (1.2)$$

donde S_T° es la entropía de la sustancia a una temperatura T , S_0° es la entropía a 0 K y $S_{0 \rightarrow T}^\circ$, el aumento de entropía si la sustancia se lleva desde 0K hasta la temperatura T . La $S_{0 \rightarrow T}^\circ$ puede medirse calorimétricamente. En una reacción química, aplicando la ecuación anterior para cada sustancia,

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_0^\circ + \Delta S_{0 \rightarrow T}^\circ \quad (1.3)$$

Colocando este resultado en la ecuación (1.3), obtenemos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S_0^\circ + \Delta S_{0 \rightarrow T}^\circ \quad (1.4)$$

Por tanto:

$$\ln K = \frac{\Delta S_0^\circ}{R} + \frac{\Delta S_{0 \rightarrow T}^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.5)$$

Dado que los dos últimos términos de la ecuación anterior pueden calcularse a partir de las capacidades caloríficas y de los calores de reacción, la única entidad desconocida es ΔS_0° , el cambio de entropía de la reacción a $0K$. De acuerdo con el teorema del calor de Nernst ^[45], todas las reacciones químicas que comprendieran sólidos cristalinos, ΔS_0° es cero en el cero absoluto. Planck insinuó que la razón para que ΔS_0° sea cero, es que la entropía de cada sustancia individual que toma parte en la reacción es cero. Por tanto, cualquiera de los dos es suficiente para determinar la constante de equilibrio a partir de las mediciones térmicas. Haciendo $\Delta S_0^\circ = 0$ en la ecuación anterior, obteniendo:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.6)$$

donde ΔS° es la diferencia, a una temperatura T , de las entropías de la tercera ley para las sustancias involucradas en la reacción. Así, es posible calcular las constantes de equilibrio a partir exclusivamente de datos calorimétricos, siempre y cuando cada sustancia de la reacción obedezca la tercera ley.

Nerst basó el teorema del calor en la evidencia de varias reacciones químicas. Los datos mostraron que, por lo menos para estas reacciones, ΔG° tendía a ΔH° al disminuir la temperatura;

$$\Delta G^\circ - \Delta H^\circ = -T\Delta S^\circ \quad (1.7)$$

Si ΔG° y ΔH° se aproximan en valor, se deduce que el producto $T\Delta S^\circ \rightarrow 0$ conforme disminuye la temperatura.

La validez de la tercera ley se prueba comparando el cambio en entropía de una reacción, calculado a partir de las entropías de la tercera ley con el cambio de entropía calculado a partir de la medición al equilibrio.

1.7. Reacciones isodésmicas

El término *isodesmic* fue introducido por los especialistas en química cuántica Hehre, Ditchfield, Radom, en su publicación en 1970^[46]. Una reacción isodésmica es un proceso químico hipotético en la cual el número de enlaces de cada tipo es idéntico en reactivos y productos aunque ocurren cambios entre sus relaciones mutuas. Combinando la diferencia de energía de ambos lados de la reacción se obtiene el calor de reacción y nuevamente

combinando éste con valores experimentales de entalpía de formación es posible obtener la entalpía de formación de un compuesto dado ^[47]. De manera tal que los errores que se cometen en las energías calculadas debido a las limitaciones en las bases y en la energía de correlación electrónica prácticamente se cancelan ^[48, 49]. Estas reacciones ofrecen muy buenos resultados para la obtención de datos termoquímicos debido a la cancelación de errores sistemáticos del método empleado ^[50].

Los cálculos mecano-cuánticos, son de gran utilidad porque a través de ellos se pueden efectuar estimaciones de algunos parámetros que se desconocen experimentalmente o en los que hay discrepancias. Los mismos son empleados, por ejemplo, para calcular geometrías moleculares, frecuencias vibracionales armónicas, energías y entalpías y poder ser empleadas en la estimación de propiedades termoquímicas, como la entalpía de reacción y la energía libre de Gibbs.^[51]

El cálculo de la energía total, la energía libre o la entalpía de formación de una molécula es fundamental porque brinda información sobre la estabilidad y la reactividad molecular, a partir de lo cual se puede analizar el efecto que tiene sobre diferentes procesos químicos.

La ventaja a nivel de teoría que presentan las reacciones isodésmicas es que pueden utilizarse métodos de bajo costo computacional. La gran cantidad de combinaciones posibles para formar las reacciones isodésmicas hace factible la posibilidad de encontrar entalpías de formación experimentales y así poder calcular las entalpías de formación de compuestos aun no medidos.

1.8. Análisis electroquímico

Los métodos electroquímicos de análisis abarcan una amplia gama de técnicas, con límites de detección que varían de acuerdo al procedimiento utilizado. Las técnicas electroanalíticas proporcionan límites de detección excepcionalmente bajos y una abundante información de caracterización que describe los sistemas tratables electroquímicamente. Los métodos electroquímicos ofrecen una alternativa a las técnicas espectrométricas de cuantificación.

1.8.1. Potenciometría

La potenciometría es una rama de la electroquímica que engloba todos aquellos métodos que se basan en las mediciones del potencial de una celda electroquímica con el objetivo de determinar la concentración de algún analito [52, 53]. Generalmente se utiliza la potenciometría con dos objetivos primordiales. El primero es simplemente detectar la concentración de un ion o una molécula en una disolución problema. A esta medición se le denomina potenciometría directa, misma que es rápida y se adapta fácilmente al control automático y continuo de las actividades de los iones [52]. El segundo caso comprende las titulaciones potenciométricas. En el análisis cuantitativo son muy utilizadas las valoraciones potenciométricas, por su precisión. Las valoraciones potenciométricas se fundamentan por la existencia de especies iónicas, las cuales se produce mediante reacciones de óxido-reducción. En estos sistemas el cambio del estado de oxidación se entiende cuando se llega a una polarización del 100 %, produciéndose así cationes y aniones, donde se transfieren electrones desde una unidad a otra. Por ello el proceso tiene que transcurrir simultáneamente, debido a que mientras una especie se oxida (cede electrones) la otra especie se reduce (recibe electrones).

En las valoraciones potenciométricas y como en toda determinación volumétrica es necesario que la estequiometría esté perfectamente establecida, que la cinética de la reacción sea rápida y que el punto final sea cercano al punto de equivalencia.

Un sistema triprótico como el ácido trimésico H_3BTC que experimenta tres reacciones de disociación en disolución acuosa cuyas constantes de equilibrio se designan por K_{a1} , K_{a2} y K_{a3} . Con este ácido, al igual que con otros polipróticos, se cumple: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

El punto de equivalencia de la reacción de valoración se determina por la aparición de un punto singular en la curva de valoración, potencias vs cantidad de reactivo añadido. La detección de ese punto final puede establecerse de diferentes formas:

Método directo: consiste en graficar la variación del potencial en función del volumen de titulante añadido. El punto de inflexión en la parte ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como punto final^[54].

Método de la primera derivada: Implica calcular y graficar el cambio de potencial (ΔE) por unidad de volumen (ΔV), $\Delta E/\Delta V$, en función del

volumen promedio para obtener una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión. El punto final es el volumen correspondiente al valor más alto de $\Delta E/\Delta V$, ya que este valor es justamente la pendiente de la curva E vs V^[54].

Método de la segunda derivada: Consiste en graficar $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$ contra V. El punto final es el valor de V donde la curva cruza la abscisa, es decir el valor de intersección de la segunda derivada con cero. En este punto $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$ pasa de un valor positivo a un valor negativo^[54].

Método de Gran: Consiste en graficar $\Delta E/\Delta V$, en función del volumen promedio del titulante. Antes y después del punto de equivalencia $\Delta E/\Delta V$ varía linealmente con el volumen V, produciéndose dos líneas rectas que se interceptan en el punto de equivalencia. En este caso el potencial que se mide es el potencial de hidrógeno, pH^[54].

Capítulo 2

Materiales y Métodos

La síntesis del NiBTC, se llevo a cabo realizando la síntesis descrita por Maniam^[12]. Debido a la gran cantidad de factores de los que depende la síntesis de polímeros de coordinación, que afectan de manera decisiva a las características finales de la muestra obtenida, se llevó a cabo un estudio previo para optimizar las condiciones de síntesis. Para ello, a partir de los procedimientos descritos en la literatura, se fueron modificando sucesivamente diversos parámetros: tiempo de reacción, temperatura, volumen total de reacción y relación entre la concentración de metal y la concentración de ligando orgánico. Las condiciones de síntesis finalmente adoptadas, descritas en los siguientes apartados, han permitido obtener materiales con la adecuada pureza y cristalinidad.

2.1. Síntesis del bencentricarboxilato de níquel

El compuesto NiBTC se sintetizó bajo condiciones hidrotermales partiendo de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1.15 mmol), ácido trimésico (H_3BTC , 1 mmol) y 2-Metilimidazol (2-MeIm, 1.5 mmol), en un reactor de acero inoxidable recubierto de teflón, en un volumen total de 20 mL de DMF. La síntesis se realizo en condiciones de presión autógena, inferior a 10 bares, a una temperatura de 180°C por 48 hrs. Una vez transcurrido ese tiempo, el recipiente de reacción se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente; se obtuvo un precipitado policristalino de color verde, que fue lavado con DMF y secado a 70°C por 12 hrs en una mufla convencional. El procedimiento de síntesis se esquematiza en la Figure 2.1.

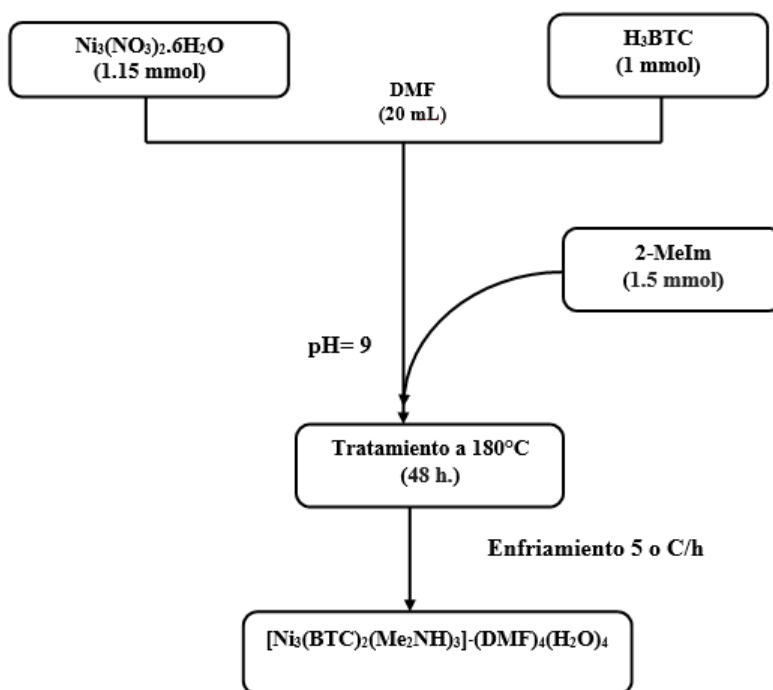


Figura 2.1: Síntesis del bencentricarboxilato de níquel

2.1.1. Intercambio de disolvente

Para facilitar la eliminación del DMF en el sólido y profundizar en las propiedades de adsorción del NiBTC, se llevó a cabo el intercambio de DMF por moléculas de metanol, sumergiendo la muestra en 20 ml de metanol (99.9 %, Aldrich), previamente destilado, durante 5 días, reemplazando el metanol cada día. Transcurrido los 5 días, se filtró el sólido y se dejó secar a temperatura ambiente (2.2).

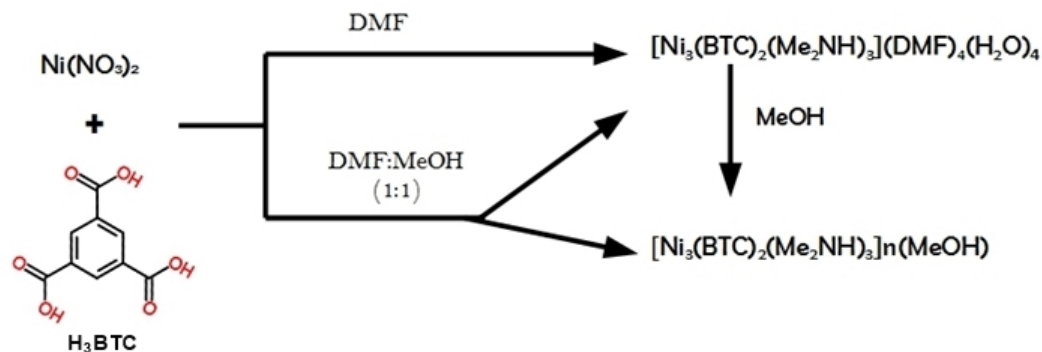


Figura 2.2: Intercambio de DMF por metanol

2.2. Técnicas de caracterización

Para la caracterización del NiBTC se emplearon: la difracción de rayos X, las espectroscopias en el infrarrojo y Raman, espectrometría de masas y el análisis termogravimétrico y elemental.

2.2.1. Difracción de rayos X en polvo

Los patrones de difracción de rayos X de polvos¹ registrados en este trabajo, se obtuvieron empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000, equipado con: un anticátodo de cobre (radiación CuK_α), un filtro para K_β y un detector de centelleo. Las medidas de difracción realizadas sobre los diferentes sólidos sintetizados se llevaron a cabo en condiciones de laboratorio (0.76 atm y 21°C). Todas las muestras se midieron en el intervalo comprendido entre 5° y 65° en 2Θ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 2 s en cada paso. Previamente al registro de patrones de polvo las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. Los patrones de difracción se analizaron utilizando el programa FullProf/2.05^[55, 56]

¹A partir de esta sección se hará referencia a esta técnica como DRXP

2.2.2. Espectroscopia en el infrarrojo

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro FT-IR marca Scientific modelo Nicolet 6700 con una resolución de 0.16 cm^{-1} . El espectrómetro dispone de una fuente de IR medio con un rango de trabajo entre $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Todas las muestras se prepararon en forma de pastilla de KBr al 2% en el intervalo de números de onda comprendido entre 400 y 3600 cm^{-1} con 40 barridos por corrida. Para interpretación y visualización de los espectros se utilizó el software OMNIC/9.2.106.

2.2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se realizó en un sistema comercial (Renishaw) modelo 1000B, tiene como fuente de excitación un diodo láser que emite en la región del cercano infrarrojo, 830 nm y con una potencia máxima de 300 mW . El monocromador tiene una rejilla de difracción de 600 líneas/mm que proporciona una resolución de 4 cm^{-1} . El detector es una cámara CCD, Rem-Cam, enfriado termoelectricamente a -70°C . Este sistema tiene acoplado un microscopio Leica, DMLM, y utiliza el software GRAMS/32 para el control de todas las funciones del sistema Raman.

Procedimiento analítico

Los sistemas Raman fueron calibrados en frecuencia al pico 520 cm^{-1} del espectro Raman del silicio en cada experimento. Para el análisis cuantitativo en el sistema NIR-Raman se tuvo en cuenta un procedimiento en la colocación de las muestras y en la evaluación de los espectros Raman, es decir, se consideraron los siguientes pasos:

1. Para el análisis de las muestras se consideraron dos arreglos experimentales: en viales y en substratos mediante el substrato de aluminio. En este último, las cantidades de muestra fueron del orden de los microlitros, luego los analitos fueron focalizados con el microscopio y analizados en el sistema NIR-Raman.
2. Los espectros Raman fueron grabados 3 o 5 veces, para todas las muestras que se encontraron en los viales y en el substrato. Para cada condición experimental (vial o substrato) y en cada concentración los espectros Raman fueron promediados. Se eligieron algunos picos característicos del compuesto en estudio, entre ellos el pico más intenso.

3. La línea base de los picos elegidos fue corregida, es decir, se trazó una recta eligiendo dos puntos en las bases de cada pico; luego, esta recta se sustrae en intensidades con los picos del espectro inicial, obteniéndose un espectro o banda linealizada. Las intensidades de estos picos linealizados son consideradas para el estudio.

2.2.4. Espectrometría de masas

Para identificar los componentes de la solución remanente en el equilibrio, se realizó un análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) en un equipo Shimadzu GC-2010/MS-QP2010s, equipado con auto-muestreador AOC-20i. La temperatura del inyector fue de 300°C, con una razón del Split de 1:5 y volumen de inyección de 1 µL. La separación de los componentes en el analito de interés, se llevó a cabo con una columna capilar, con espesor de 0.25 µm [30 mm x 0.32 mm] ID Rtx-5MS (RESTEK) con 5 m de guarda columna integrados, a una velocidad de flujo de 1.23 mL/min y 70 kPa de presión de helio. Para una mejor separación de los analitos de interés, se utiliza una rampa de temperaturas en la columna, partiendo de una temperatura inicial de 40°C, manteniéndose isotérmica por 2 min, se calienta a una razón de 5°C/min hasta 100°C, seguido de 10°C/min hasta 150°C y luego 30°C/min hasta 300 °C. Al alcanzarse los 300°C, se calienta nuevamente a una razón de 10°C/min hasta 340°C y se mantiene isotéricamente por 4 min. La temperatura de la interfase y la fuente de iones se ajustan a 340°C y 220°C, respectivamente.

Procedimiento analítico

Para el análisis de las muestras de la solución remanente de la síntesis del NiBTC, se prepararon soluciones patrón de cada uno de los componentes que participan en la reacción, todas ellas fueron preparadas a una concentración de 1000 ppm, usando como disolvente metanol. A partir de las soluciones patrón, se prepararon las soluciones de trabajo de la solución remanente de la síntesis del NiBTC, a una concentración de 1000 ppm, en metanol. Los cromatogramas y espectros de masas, son adquiridos en modo scan por impacto electrónico (EI) a 70 eV, con un intervalo de masa de 18-400 m/z. Los datos son almacenados y procesados utilizando el software Shimadzu GCMS Solution (versión 2.5, Shimadzu, Kyoto Japan). Los componentes son identificados por comparación del espectro de masas con la base de datos

NIST05. Un análisis semi-cuantitativo es llevado a cabo de acuerdo a cada área de pico, para determinar la distribución del componente.

2.2.5. Análisis térmico

la evolución térmica del NiBTC se registró en el analizador simultáneo DSC-TGA modelo SDT 2960 de la firma TA Instruments. Las muestras estudiadas fueron calentadas temperatura ambiente hasta 500°C en atmósfera de aire con un flujo de purga de 10 mL/min. Además, se utilizó una termobalanza de alta resolución (Hi-Res™) TGA 2950 de TA Instruments, empleando un modo de calentamiento dinámico con sensibilidad 1. Los termogramas fueron analizados con ayuda del software TA Universal Analysis 2000/4.3A, donde se estimaron las pérdidas de peso correspondientes a cada evento térmico.

Determinación de la entalpía de combustión

1. Preparación de la muestra

Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

2. Método calibración línea base

Se cubrió la celda con los portamuestras (completamente vacía), posteriormente se fijó el flujo de gas inerte (nitrógeno) a 50 ml/min. Se programó en el modo calibración de línea base y se fijaron los parámetros de velocidad de calentamiento e intervalo de temperatura (los mismos parámetros para realizar los experimentos con la muestra).

3. Método calor de combustión

Se pesó la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg). Después se ubicó en una cápsula sin tapa para el contacto del material con el oxígeno. Posteriormente, se montó en el portamuestras, la muestra y la referencia. Se cubrió la celda y se fijó el flujo de oxígeno a 50 ml/min. Se estableció un procedimiento de calentamiento (Equilibrio a 30 °C/min y una rampa de 10 °C/min hasta 550 °C. Se escogen los límites adecuados para la integración de los diferentes picos.

2.2.6. Análisis elemental

Para medir los porcentajes de C, N y H en el Ni(BTC) se utilizó un analizador elemental, marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. La temperatura del horno fue de 950 °C. Se pesó en una Microbalanza, marca Mettler Toledo, modelo XP6. Se utilizó el material de referencia metionina como estándar de verificación, marca Thermo Scientific.

2.3. Determinación de las constantes de equilibrio

Para el análisis de la solución remanente de la síntesis de NiBTC y determinar los pKas las especies que participan en la formación del NiBTC, así como cuantificar la solución remanente, se usó la técnica analítica de potenciometría. Con voltamperometría cíclica (VC) se realizaron estudios preliminares, para conocer los picos de oxidación y reducción del níquel (II). Para unos mejores límites de detección y cuantificar el metal en la solución remanente se utilizó voltamperometría diferencial de pulsos (VDP).

2.3.1. Titulación Potenciométrica de un ácido poliprótico en DMF

Para la valoración potenciométrica se usó un electrodo de referencia de plata/yoduro de plata y como electrodo sensor una barra de tungsteno. A partir de los datos obtenidos se construyó la curva de titulación, aplicando el método de derivadas y método de Gran^[57]. Se obtuvieron los puntos de equivalencia. De esta forma se calcularon las constantes de disociación del ácido trimésico y la concentración de las especies presentes en las aguas residuales de la síntesis.

2.4. Determinación de metales

En este trabajo se utilizó un Potenciostato/Galvanostato modelo 273A, controlado por computadora mediante el software Model 270/250 Research Electrochemistry Software 4.23 de PAR. Para las mediciones electroquímicas se utilizó un sistema de tres electrodos: trabajo (ET), auxiliar (EA) y

referencia (ER). Como electrodo de trabajo se uso un disco de carbón vítreo de 3mm, platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata en medio acuoso.

2.4.1. Celda electroquímica

La celda electroquímica, que se uso en este trabajo, estaba conformada por: un sistema electródico y una entrada para hacer pasar un flujo de N_2 en la solución y desplazar el oxígeno presente. La entrada del gas se regulaba por una llave de tres pasos, en una de ellas se permite el paso del flujo del gas, la otra introduce el gas por encima de la disolución y por último la tercera cierra o abre la entrada del gas. El volumen mínimo interno de la calda era (de aproximadamente 2 mL) permitiendo así que la solución pudiera ser agitada y circulara sin generar turbulencias que pudieran causar daños mecánicos, o el desprendimiento de los electrodos (Figure 2.3).

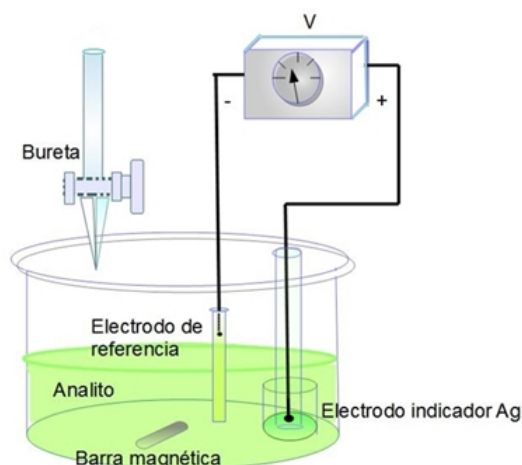


Figura 2.3: Diagrama de la celda electroquímica

2.4.2. Voltamperometría cíclica

Para encontrar los picos de oxidación y reducción del níquel(II) remanente en el sobrenadante de la síntesis se utilizó Voltamperometría cíclica (VC). Previamente a cualquier experimento, el electrodo de carbón vítreo era pulido, primero con alúmina sobre una lija (grado 2000) y finalmente sobre tela.

Una vez cargada la celda con la solución de MeONa/buffer y el electrolito soporte/solución transportadora, se introducía el sistema de electrodos y se hacía pasar un flujo de nitrógeno gaseoso a la solución durante un minuto para arrastrar el oxígeno presente y así proceder en la determinación por triplicada del blanco. Para construir la curva de calibración, se inyectaba la solución estándar de níquel(II) al sistema y se hacían barridos voltamétricos sucesivos (50 ciclos) entre -0,8 y +0,8 V, para encontrar los picos de oxidación y reducción del níquel(II). La Figura 2.4 muestra un esquema de las etapas del procedimiento para la determinación de níquel.

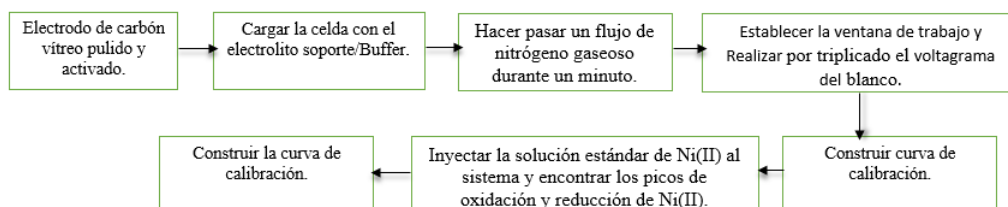


Figura 2.4: Procedimiento para determinar níquel con Voltamperometría cíclica.

2.4.3. Voltamperometría diferencial de pulsos

Para cuantificar la concentración de níquel(II), se utilizó voltamperometría diferencial de pulsos (VDP). De igual forma que en (VC) se utilizó la misma configuración de electrodos y la misma celda. Se encontraron los picos de oxidación y reducción del níquel(II), se construyó una curva de calibración para cada pico con un estándar de níquel(II). Se inyectaron 2,0 mL del estándar y se hicieron adiciones de 100 mL de MeONa hasta llegar a 900 mL. Se hizo un barrido catódico y anódico, los parámetros utilizados para el pico de reducción fueron de -0,8 a -1,5 V con un pulso de 50 mV y 50 ms, en incrementos de 5 mV y 0,5 s. Para el pico de oxidación de -0,8 a 0,6 V con un pulso igual al anterior.

2.5. Cálculos computacionales mediante Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los cálculos computacionales consistieron en determinar la energía de la geometría optimizada y las frecuencias vibracionales armónicas, así como las entalpías de formación del NiBTC y de cada uno de los componentes, mediante el esquema de reacciones isodésmicas. Todos los cálculos se realizaron empleando la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), con funcionales y bases disponibles en el programa Gaussian 09^[58].

Para realizar los cálculos teóricos y obtener las geometrías moleculares así como las frecuencias vibracionales armónicas y estimar las entalpías, por el método de reacciones isodésmicas. Se usó el nivel de teoría B3LYP/6-31g** disponibles en el programa Gaussian 09.

Para la realización y el tratamiento de los cálculos se usó un paquete de programas: Gaussian 09: Paquete de programas implementados para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos. Entre sus programas incluye diversos métodos de cálculo, entre ellos los métodos DFT utilizados en esta Tesis.

GaussView 5.0.8: Interfaz gráfica avanzada diseñada para preparar los archivos de entrada de Gaussian09, permitiendo a su vez examinar gráficamente los resultados del programa. El paquete comercial está diseñado por Semichem para Gaussian09.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se exponen los resultados de la caracterización de las aguas madres y el precipitado en la reacción de formación del NiBTC. A partir de estos resultados, se propone un modelo de reacción que permitió estimar la constante de formación del NiBTC.

3.1. Efecto de las variables termodinámicas en la composición de equilibrio

En esta sección se estudia el efecto de las condiciones de síntesis en la composición de equilibrio de la mezcla precursora del NiBTC.

Al utilizar las condiciones reportadas por Maniam et al. ^[12] para obtener el NiBTC, se encontró que el precipitado tenía impurezas. Por esta razón, se hicieron experimentos preliminares, variando: la temperatura, la relación molar de los precursores (nitrato de níquel, ácido tímésico y 2-metilimidazol) y fijando el tiempo de reacción a 48 h (Tabla 3.1); con el objetivo de determinar la influencia de estos factores en la pureza del NiBTC. En la Tabla A.5 se muestran los resultados de todos los experimentos realizados mientras que en la Tabla 3.1 se resumen los más representativos para simplificar el análisis.

Tabla 3.1: Experimentos más representativos de la síntesis hidrotermal de bencentricarboxilatos de níquel.

No.	r^\dagger	$T, ^\circ\text{C}$	Fases ^{††}
1 ^{†††}	2:1.5:1	170	1b, 1a
2	1.5:1:2	170	1b
3	2:1:1	170	1c, amorfo
4	1:1:1	170	1c, amorfo
5	1:1:1.5	170	1a, 1b
6	1.15:1:1.5	170	1a, 1c
7	1.15:1:1.5	180	1a
8	1.5:1:1	180	1c, amorfo
9	1.5:1:2	180	amorfo

† r es la relación molar: (sal : H_3BTC : 2-meIm), donde 2-meIm es el 2-metilimidazol.

†† Composición de fases del precipitado determinada por un análisis cualitativo de fases de rayos X. Con 1a se identifica el NiBTC, con 1b el Ni_6BTC_2 y con 1c a una fase cristalina de estructura y composición desconocidas.

††† Condiciones reportadas por Maniam et al.^[12] para obtener el NiBTC.

Un análisis cualitativo de fases por DRXP de los precipitados, reveló la presencia de impurezas en algunos de ellos (Figura 3.1, 170°C y A.5). Varias de las impurezas no pudieron ser identificadas. En las condiciones de reacción empleadas, se forman tres productos: el NiBTC, un bencentricarboxilato de níquel de fórmula molecular $\text{Ni}_6\text{BTC}_2(\text{HCOO})_6\text{DMF}_6$ ¹, una fase cristalina que no se pudo identificar y un amorfo (Figura 3.1). La fase cristalina no identificada se obtiene pura para diferentes relaciones ligante:metal y distintas temperaturas. Para temperaturas de reacción por debajo de 170°C se obtienen, en su mayoría, productos amorfos. Sin embargo, para temperaturas superiores a 170°C se obtienen estructuras más abiertas y cristalinas como 1a y 1b. Estos resultados sugieren que la formación del NiBTC es favorecida a temperaturas mayores o iguales a 170°C aunque este aparece en los precipitados desde 140°C pero con rendimientos muy pequeños. En estas condiciones se favorece la desprotonación del ácido trimésico con lo que se incrementa la

¹En aras de simplificar la nomenclatura, en este trabajo nos referiremos a este compuesto como Ni_6BTC_2

concentración del anión trimesiato y se favorece la coordinación de este con los cationes Ni^{2+} para formar el NiBTC.

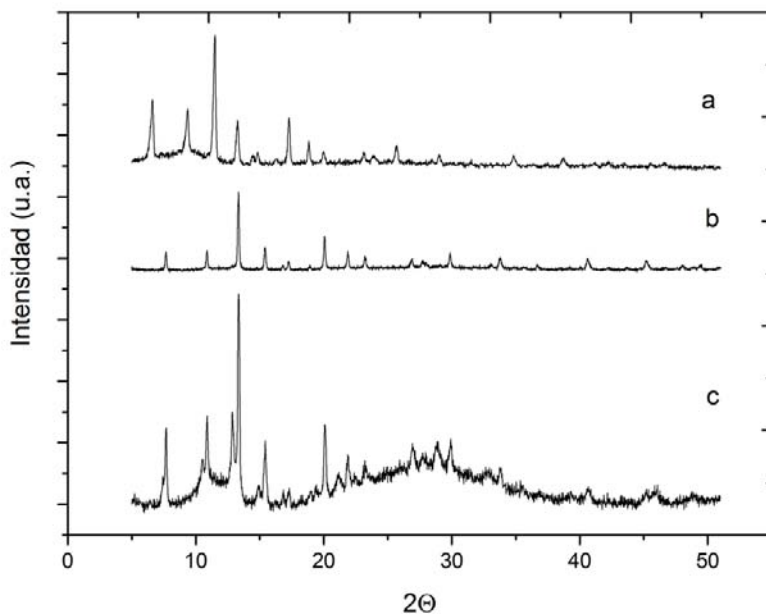


Figura 3.1: Patrones de difracción de rayos X en polvos del: NiBTC puro (a), Ni_6BTC_2 puro (b) y precipitado de la corrida experimental 4 de la Tabla 3.1(c).

La formación del Ni_6BTC_2 se ve favorecida cuando la concentración del 2-metilimidazol es mayor que la del metal y la del ligante. El 2-metilimidazol forma el anión imidazolato al perder el hidrógeno localizado en el tercer átomo de nitrógeno. El anión imidazolato se comporta como una base de Lewis capaz de coordinarse con el ion metálico. Esto restringe la capacidad de los aniones trimesiatos de coordinarse al metal desplazando el equilibrio hacia la formación de Ni_6BTC_2 y desfavoreciendo la formación del NiBTC. Si se incrementa la temperatura hasta superar los 170°C , manteniendo la composición, se desfavorece el ensamblaje de las unidades de construcción orgánica (BTC^{3-}) e inorgánica (Ni_2^{4+}). Esto trae como consecuencia la formación de sólidos amorfos cuya presencia se manifiestan con la aparición de una banda ancha alrededor de 20° en el patrón de difracción (Figura 3.1).

El NiBTC se obtiene puro únicamente en las condiciones del experimento 7 de la Tabla 3.1. En general, la proporción sal: H_3BTC favorece la formación

del NiBTC en la medida que esta se acerca a la relación estequiométrica del NiBTC (3:2). Por otra parte, cuando se incrementa la proporción sal:2-MeIm de 1.5:2 (experimento 2 en la Tabla 3.1) a 1.15:1.5 (experimento 7 en la Tabla 3.1) también se ve favorecida la formación del NiBTC. Ello sugiere que cuando se reduce la concentración del 2-metilimidazol el equilibrio se desplaza hacia la formación de NiBTC. El 2-metilimidazol puede comportarse como base (nucleófilo) o ácido (electrófilo). En soluciones neutras la principal especie es la molécula de Imidazol (ImH) y el catión Imidazolio resultante (ImH²⁺), mientras que en soluciones alcalinas la molécula de imidazol se ioniza para formar el anión Imidazolato (Im⁻). La solución precursora del NiBTC tiene un pH de alrededor de 20 en la escala del DMF, lo que la convierte en una solución alcalina. En estas condiciones, el 2-metilimidazol se comporta como una base que favorece la descomposición del DMF en DMA y ácido fórmico. Este último se descompone rápidamente en CO₂ y H₂O, dejando en el medio moléculas de dimetilamina que desplazan el equilibrio hacia la formación de NiBTC. Un exceso de 2-metilimidazol en la mezcla, incrementaría el carácter básico de la misma, favoreciendo la coordinación del 2-metilimidazol al centro metálico, impidiendo que se coordine el ácido trimésico y con ello la formación del NiBTC.

Además de los experimentos preliminares antes mencionados, se estudió el efecto que tiene el disolvente en la formación del NiBTC. De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.2, la formación del NiBTC no se ve favorecida cuando se utiliza la mezcla de etanol:agua. Esta mezcla no parece ser lo suficientemente básica para disociar el ácido trimésico.

Tabla 3.2: Efecto del disolvente en la formación del bencentricarboxilatos de níquel.

No.	r_1^\dagger	$r_2^{\dagger\dagger}$	Fases
1	1.15:1:1.5	1:1	amorfo
2	1.15:1:1.5	1:2	amorfo
3	1.15:1:1.5	2:1	amorfo

† Relación molar:(sal : H₃BTC : 2-meIm)

†† Relación EtOH:H₂O.

3.1.1. Análisis cualitativo de fases

Mediante un ajuste con el método de Le Bail del patrón de difracción de Rayos X de polvos (a) de la figura 3.1, reveló que los parámetros cristalográficos como dimensiones de la celda unitaria y grupo espacial, coinciden con los datos reportados por Maniam *et al.* ^[12] para el NiBTC (Tabla 3.3). Además, este análisis permitió comprobar que todas las reflexiones corresponden a dicha fase y que por lo tanto esta se encuentra pura, al menos, para el nivel de detección de la DRXP. La diferencia de la composición en la fórmula molecular experimental y reportada, se discutirá en la siguiente sección.

Tabla 3.3: Datos cristalográficos del bencentricarboxilato de níquel.

	Fase reportada	Fase obtenida
2-3 Fórmula molecular	$\text{Ni}_3\text{C}_{36}\text{H}_{63}\text{N}_7\text{O}_{20}$	$\text{Ni}_3\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{O}_{17}$
Peso molecular	1090.02	1050.07
Sistema cristalino	cúbico	cúbico
Grupo espacial	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
a=b=c[Å]	26.5941	26.5940(3)

3.1.2. Caracterización por espectroscopias vibracionales

A fin de comprobar los modos de coordinación de los ligantes a los centros metálicos presentes en los compuestos a estudiar se hizo uso de la espectroscopia IR siguiendo el procedimiento descrito en las secciones 2.2.2 y 2.2.3.

El espectro infrarrojo para el NiBTC muestra la presencia de las bandas de vibración de las moléculas de agua, DMF, de la dimetilamina, y el modo de coordinación del trimesiato, tal y como, se puede ver en la Figura 3.2. La región de 2700-3800 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración de las moléculas libres de disolvente en la estructura que se localiza en la zona de absorción de tensión. Se observan varios máximos, debido a la interacción entre las moléculas de DMF y agua, lo que provoca corrimiento en algunas bandas. Tal es el caso de la banda localizada en 3428 cm^{-1} que corresponde a los modos de tensión $\nu(\text{O}-\text{H})$ del agua. Normalmente esta banda absorbe alrededor de 3300 cm^{-1} y es una banda ancha y fuerte, debido a las interacciones entre

los enlaces de hidrógeno. Por otra parte, las bandas que corresponden a los modos de vibración simétrica del grupo metil del DMF no presentan corrimiento, estas bandas [$\nu_{\text{cis}}(\text{C-H})$ y $\nu_{\text{trans}}(\text{C-H})$] se localizan en 2930 cm^{-1} y 2808 cm^{-1} . Como era de esperar, la interacción entre las moléculas de ambos disolventes, afectan más a los modos de tensión del enlace (O-H) del agua, debido a esta interacción.

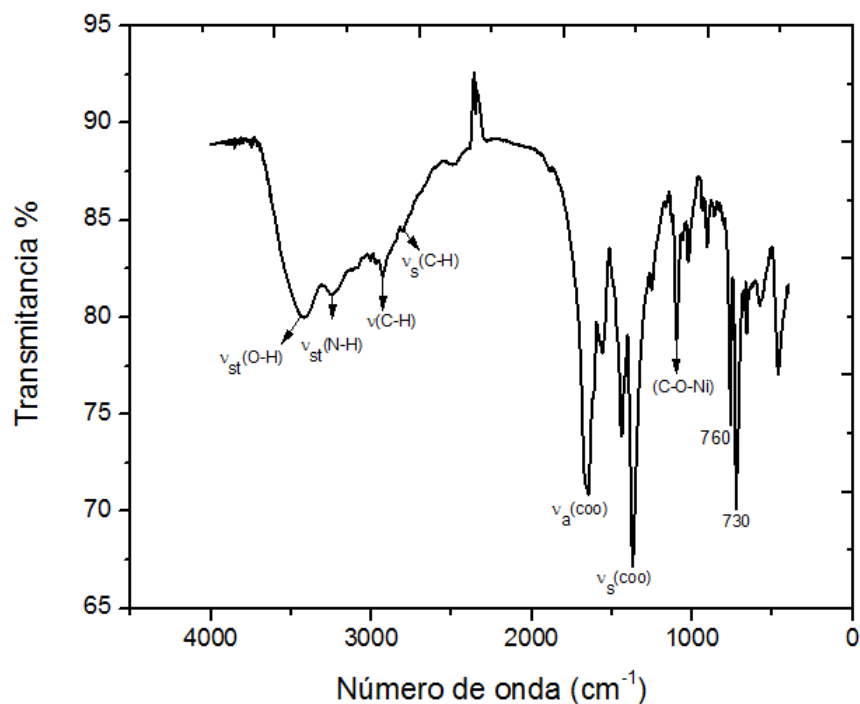


Figura 3.2: Espectro de IR del bencentricarboxilato de Ni.

La dimetilamina, al igual que el agua tiene una banda característica alrededor de 3300 cm^{-1} . Sin embargo, esta banda a diferencia del agua será una banda más débil, debido a que los enlaces que se forman entre el hidrógeno y nitrógeno son más débiles, que aquellos entre el oxígeno y el hidrógeno. La dimetilamina por ser una amina secundaria tiene una sola banda que corresponde al modo de vibración de tensión $\nu_{\text{st}}(\text{N-H})$ y el de flexión $\nu(\text{N-H})$ alrededor de $1640\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$. Esta última banda no se logra ver en el espectro de infrarrojo porque se sobrepone con la del ácido carboxílico. Adicionalmente, la banda de 1020 cm^{-1} corresponde al modo de vibración del (CN) del DMF.

La tensión del doble enlace asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ y simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ correspondientes a los grupos carboxilatos se encuentran en 1560 y 1430 cm^{-1} respectivamente. La diferencia entre estas bandas es de $\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$ y de acuerdo con la literatura (sección 1.3) esta diferencia corresponde a una coordinación de puente bidentado.

Las bandas características del NiBTC que se localizan en 760 y 730 cm^{-1} se atribuyen al enlace del Ni metálico con los carboxilatos. Por último, la banda en 1113 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C–O–Ni característico del NiBTC (Tabla 3.4).

Tabla 3.4: Bandas características de IR del bencenodicarboxilato de níquel.

Banda	Frecuencia $\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1430
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1560
$\nu(\text{OH})$	3200-3700
$\nu_{\text{cis}}(\text{C}-\text{H})$	2930
$\nu_{\text{trans}}(\text{C}-\text{H})$	2808
$\nu_{\text{st}}(\text{N}-\text{H})$	3300
Ni–O	760 y 730
C–O–Ni	1113

Si se comparan los espectros del compuesto NiBTC con DMF y con el compuesto de NiBTC con MeOH, se observa la presencia de DMF adsorbida en la red (Figura 3.3a). Estas bandas de vibración asimétrica del grupo metil C–H en las configuraciones trans y cis que corresponden al DMF se localizan en 2930 cm^{-1} y 2808 cm^{-1} , respectivamente. En presencia de agua, estas bandas pueden llegar a correrse en el rango de 2966 cm^{-1} y 3004 cm^{-1} . Cabe destacar, que el caso del compuesto con metanol (Figura 3.3b) la presencia de los modos de vibración que corresponden al DMF desaparecen y el hombro en el rango de 2750-3800 cm^{-1} aumenta. Esto se debe a la contribución de la vibración $\nu(\text{OH})$ producida por el metanol, lo que demuestra que se ha logrado retirar el DMF del enrejado.

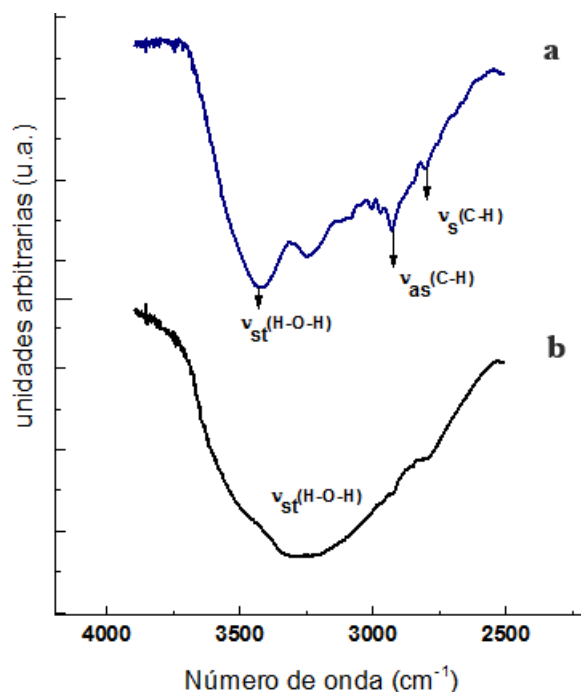


Figura 3.3: Espectro de infrarrojo del bencentricarboxilato de níquel:(línea azul)tal y como se obtuvo de la síntesis (con DMF); (línea negra) intercambiado con metanol.

Caracterización vibracional por espectroscopia Raman

El análisis por espectroscopia Raman se realizó como una técnica complementaria al estudio FT-IR. El espectro Raman del NiBTC se muestra en la Figura 3.4. En él nos interesan las regiones de 950 a 1700 cm^{-1} y de 100 a 500 cm^{-1} . Entre los modos de vibración de la región de baja frecuencia se pueden observar el doblete alrededor de 173 y 163 cm^{-1} que corresponde a la vibración Ni–Ni, provocada por la posible vibración de la estructura, esto debido a que el NiBTC esta formado por dímeros de níquel que se enlazan a través de los ligantes del ácido trimésico para formar complejos cuadrados. En la región de 950 a 1100 cm^{-1} , se observa el modo de estiramiento $\nu_4(\text{C}-\text{O}-\text{Ni})$ a 1012 cm^{-1} , lo que indica que las moléculas de BTC se mantienen coordinadas a los iones de Ni(II). La tensión del doble enlace asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ y simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ del ácido carboxílico, aparecen entre 1589 y 1442 cm^{-1} ,

respectivamente. Estas dos bandas también se observan en el espectro en el infrarrojo. Las frecuencias de IR y Raman asignadas al NiBTC se muestran en la Tabla 3.5.

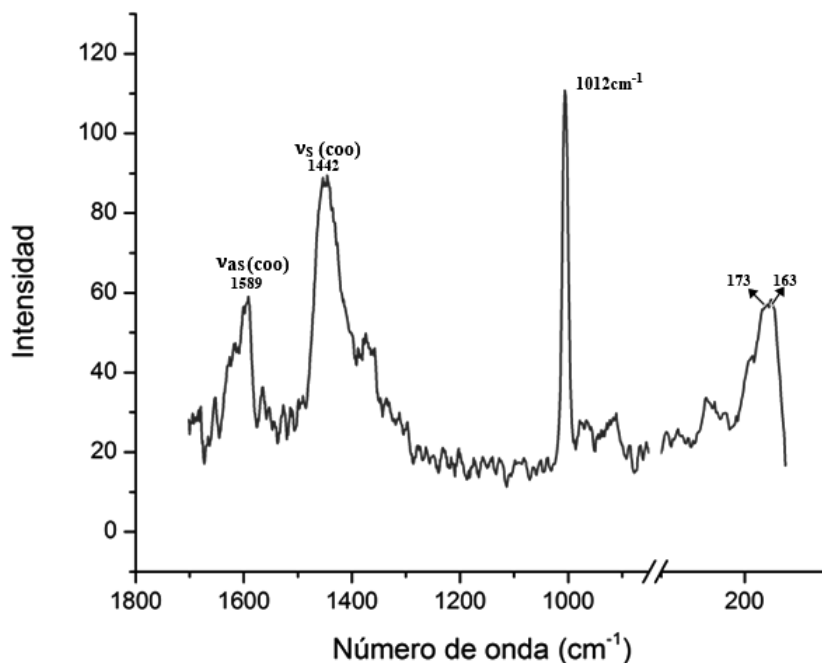


Figura 3.4: Espectro Raman correspondiente al bencentricarboxilato de níquel.

3.1.3. Estabilidad térmica

La curva de descomposición térmica del compuesto del NiBTC se muestra en la Figura 3.5. La descomposición térmica del compuesto comienza con una primera pérdida de peso aproximadamente entre los 50 y 120°C, que se atribuye a la eliminación de las moléculas de agua y DMF. Con los estudios de IR, se comprobó la presencia de moléculas de disolvente ocluidas en la estructura y una banda en 3202 cm^{-1} que corresponde a las moléculas de dimetilamina coordinadas al níquel. En el termograma es difícil identificar cada uno de estos eventos, debido a que ambos eventos térmicos se traslapan.

Tabla 3.5: Frecuencias de IR y Raman asignadas al bencentricarboxilato de níquel

Banda	IR	Raman
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1430	1442
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1560	1589
C–C	—	1012
Ni–Ni	—	173, 163
$\nu(\text{OH})$	3200-3700	—
$\nu_{cis}(\text{C–H})$	2931, 2934	—
Ni–O	760 y 730	—
C–O–Ni	1113	1012

A temperaturas próximas a los 150 °C comienza la descomposición parcial de moléculas de dimetilamina. Esto sugiere que no se rebase dicha temperatura durante los procesos de desolvatación del enrejado. La descomposición final del compuesto, comienza a los 225 °C cuando se ha eliminado totalmente la dimetilamina y concluye a los 350 °C con la evolución térmica de las moléculas de bencentricarboxilato. Finalmente, se genera un residuo de 21.72 % de NiO, mientras que el calculado es de 20.68 %.

Para asignar las pérdidas se compararon los porcentajes de las pérdidas experimentales contra las calculadas (Tabla 3.6). La pérdida de peso de la descomposición del compuesto es menor al calculado. Por otro lado, el porcentaje de NiO obtenido es mayor al calculado. Como los resultados experimentales difieren de los calculados, se sugiere que esta diferencia en los porcentajes del residuo de NiO sea por la presencia de impurezas no identificadas, por lo que se pudo asignar el 1.72 % a impurezas en el compuesto.

Tabla 3.6: Eventos térmicos en el termograma del bencentricarboxilato de níquel. El intervalo de temperaturas a las cuales ocurren y las pérdida de peso determinadas experimentalmente y calculadas a partir de la fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{DMA})_2 \cdot 4(\text{DMF})4(\text{H}_2\text{O})$.

Asignación	T, °C	%PP _{exp}	%PP _{cal}
Desolvatación	25-125	8.76	9.75
DMA coordinada	125-225	18.63	18.39
Descomposición	225-350	50.55	55.09

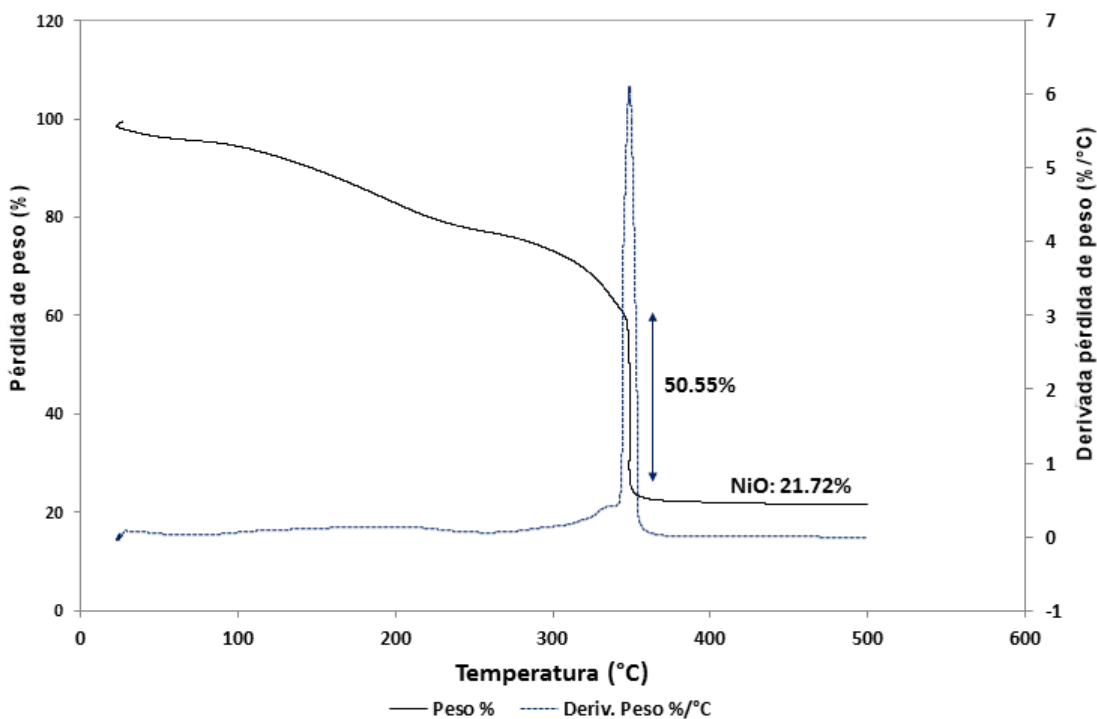


Figura 3.5: Termograma del bencentricarboxilato de níquel

La figura 3.6 muestra el TGA del NiBTC una vez que se ha realizado el intercambio de disolvente. En este termograma se observa un sólo proceso de descomposición a partir de los 350 °C y aproximadamente a los 60 °C ocurre

la pérdida de moléculas de metanol. Los siguientes eventos de descomposición que ocurren son difíciles de identificar ya que se traslapan.

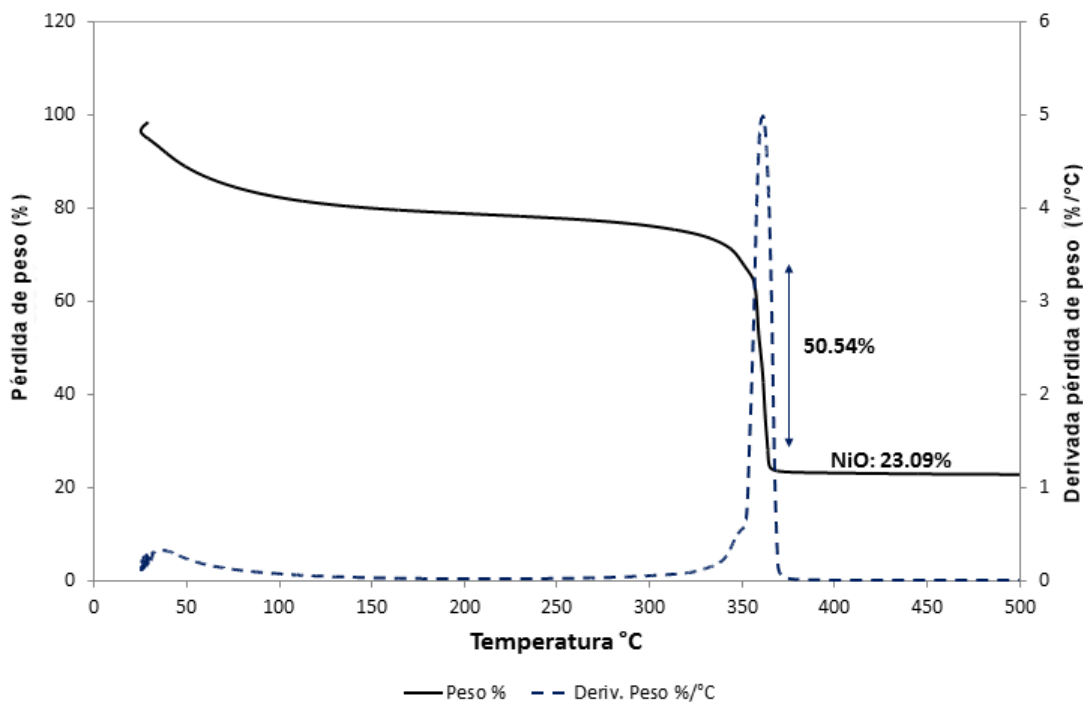


Figura 3.6: Termograma del bencentricarboxilato de níquel con MeOH.

Con la información obtenida a partir del termograma de la muestra saturada con MeOH, se concluye que a partir de 60 °C es posible eliminar el MeOH sin que colapse la estructura.

3.1.4. Obtención de la fórmula molecular a partir de los análisis elemental y térmico

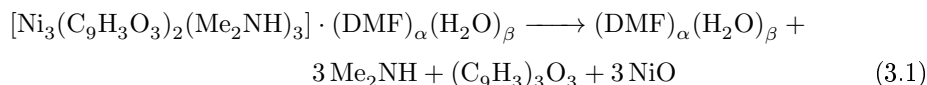
La cantidad de carbono, hidrógeno y nitrógeno del NiBTC se determinó mediante análisis elemental y la cantidad del catión metálico fue estimada por análisis térmico (Tabla 3.7). Para determinar la fórmula empírica del compuesto, se compararon los resultados obtenidos experimentalmente con los calculados, donde los porcentajes de C, H, N resultaron menores de lo

esperado y la cantidad de níquel experimental es mayor al calculado. Los estudios de análisis térmico sugieren que el NiBTC, al estar expuesto al ambiente, pierde moléculas de DMF que son sustituidas por moléculas de agua. Esta cantidad de moléculas de agua fisisorbidas depende de la humedad relativa ambiental. Por esta razón, los porcentajes de la composición experimental no coinciden con los valores calculados a partir de la fórmula molecular propuesta. A partir de estos resultados fue posible determinar la fórmula empírica del compuesto: $\text{Ni}_3\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{O}_{17}$.

Tabla 3.7: Composición elemental, en por ciento, de: H, C, N, O y Ni; calculada a partir de la fórmula molecular $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2(\text{DMA})_2 \cdot 4(\text{DMF})4(\text{H}_2\text{O})$ y determinada experimentalmente mediante análisis elemental y térmico.

	%Ni	%C	%H	%N	%O
Experimental	21.72	30.76	4.71	4.67	38.14
Calculado	16.15	40.43	7.38	9.45	29.35

De acuerdo con los resultados antes expuestos, el NiBTC evoluciona térmicamente en dos eventos. En el primero, se desolvata perdiendo agua y dimetilformamida y en el segundo se descompone al evolucionar la dimetilamina y los ligantes trimesatos. Finalmente, queda como residuo óxido de níquel. La evolución térmica del NiBTC puede resumirse en la ecuación química 3.1.



Las pérdidas de peso debidas a las moléculas de agua y de DMF pueden estimarse a partir de las ecuaciones (3.2) y (3.3). La suma de estas pérdidas de peso deben ser iguales a las pérdidas de peso determinadas experimentalmente a partir del evento de desolvatación (Tabla 3.6). De esta forma, es posible plantear la ecuación 3.4. Finalmente, se obtiene un sistema con más incógnitas (α , β , $\%PP_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\%PP_{\text{DMF}}$) que ecuaciones (3.2, 3.3 y 3.4). Para resolver este sistema, es necesario dar valor a una de las incógnitas. El análisis elemental permitió estimar el contenido de DMF de la muestra (Tabla 3.7), por lo que la variable $\%PP_{\text{DMF}}$ se fijó en 6 %. La solución

del sistema de ecuaciones, permitió obtener la fórmula molecular empírica: $[\text{Ni}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_3)_2(\text{Me}_2\text{NH})_3] \cdot (\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ que corresponde a la siguiente composición: 50.76 % de BTC^{3-} , 18.63 % de DMA, 2.76 % de H_2O , 6 % de DMF y 21.72 % NiO.

$$\% \text{PP}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha \text{MM}_{(\text{H}_2\text{O})} 100 \%}{\text{MM}_{(\text{Ni}_3\text{BTC}_2\text{DMA}_3)} + \alpha \text{MM}_{(\text{H}_2\text{O})}} \quad (3.2)$$

$$\% \text{PP}_{\text{DMF}} = \frac{\beta \text{MM}_{(\text{DMF})} 100 \%}{\text{MM}_{(\text{Ni}_3\text{BTC}_2\text{DMA}_3)} + \beta \text{MM}_{(\text{DMF})}} \quad (3.3)$$

$$(\% \text{PP}_{\text{exp}})_{\text{desolv}} = \% \text{PP}_{\text{H}_2\text{O}} + \% \text{PP}_{\text{DMF}} \quad (3.4)$$

3.2. Análisis de la solución en el equilibrio por espectroscopias vibracionales y espectrometría de masas

En esta sección, se identificaron las especies presentes en la solución remanente de la síntesis del NiBTC. Las cuales fueron analizadas por espectroscopia en el infrarrojo, espectroscopia Raman y por espectrometría de masas.

En los espectros Raman solo se pudo identificar la banda del DMF^[7] a 3300 cm^{-1} que es el componente que se encuentra en mayor concentración. El resto de los componentes no pudo ser detectado, lo que sugiere que se encuentra a concentraciones inferiores a 10 ppm.

Como la solución remanente se encuentra en una concentración menor a 10 ppm, formada por: DMF, dimetilamina, residuos de ligante y níquel. Fue necesario implementar otras técnicas analíticas que facilitaran la identificación de los componentes. Por medio de espectrometría de masas, que es una poderosa herramienta analítica y acoplado a cromatografía de gases (GS-MC), fue posible identificar de forma inequívoca: dimetilamina y 2-metilimidazol. El resto de los componentes, como el ácido trimésico y la dimetilformamida, no fue posible identificarlos. En el caso de la dimetilformamida, esta sufre un proceso de descomposición, formando dimetilamina y ácido fórmico, este último también se descompone en agua y dióxido de carbono^[59]. En el caso del ácido trimésico, al ser un compuesto poco volátil y térmicamente estable hasta una temperatura de 350°C . No fue posible

ionizarlo, porque la columna de separación sólo alcanza los 350 °C.

Debido a los inconvenientes con las técnicas anteriores, fue necesario complementar el análisis con espectroscopia de infrarrojo, que es una técnica de análisis no destructivo. De esta forma se logró identificar y asegurar que todas las especies se encontraran en la solución remanente, sin dañar la muestra. Por medio de esta técnica (Figura 3.7) fue posible identificar las bandas de vibración de las siguientes especies: agua, DMF, dimetilamina y 2-metilimidazol formando complejos con el níquel.

De los análisis realizados con espectroscopia Raman y (GS-MC), no había sido posible identificar la presencia de agua en la solución remanente. Sin embargo, su detección fue posible con espectroscopia al infrarrojo, ya que el modo de vibración de tensión que corresponde a la molécula de agua se puede observar en 3395 cm^{-1} , mientras que su modo de deformación se localiza en 1650 cm^{-1} . Por otra parte, la banda de absorción del DMF en 659 cm^{-1} , puede ser asignada al modo de torsión O=C-N-C.

Los modos de vibración de deformación del grupo NH característico de la dimetilamina se localizan cerca de 1575 cm^{-1} , mientras que el modo de vibración de deformación del grupo CH₃ de la dimetilamina, $\nu(\text{C-H})$, aparece en el intervalo de 1400 a 1200 cm^{-1} , esta especie fue identificada por estudios de potenciometría, como se discutirá más adelante.

En el caso del Imidazol, la vibración de N-H, en vez de ser un pico estrecho en la región de 3300 cm^{-1} , es una banda muy intensa entre 3000 y 2500 cm^{-1} , debida a las vibraciones que tienen los puentes de hidrógeno con el nitrógeno pirrólico y piridínico. Sin embargo, cuando el imidazol reacciona con el nitrato del metal, la vibración de N-H localizada entre 3000 y 2500 cm^{-1} desaparece. En el caso de la banda de vibración del C-H generalmente se localiza a los 1055 cm^{-1} . No obstante, esta se corre a los 1085 cm^{-1} debido a la transferencia de protones de la molécula del imidazol.

Las vibraciones características de los complejos que forma el imidazol con el níquel, son las siguientes: el grupo C-H se localiza entre 1083 y 1087 cm^{-1} , C-H en la zona de la huella digital a 952 cm^{-1} y por último el enlace entre el metal y el nitrógeno del imidazol M-N se identifica entre 300-400 cm^{-1} . Sin embargo, esta última banda no es posible de observarse porque la técnica alcanza el rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

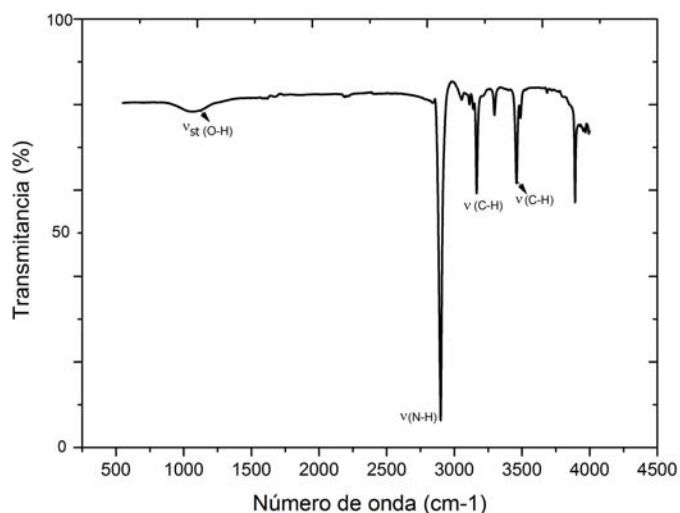


Figura 3.7: Espectro en el infrarrojo de la solución en el equilibrio del NiBTC.

3.3. Determinación del pK_a por valoración potenciométrica de las especies en solución

El objetivo de esta sección fue determinar los valores de pK_a para las especies identificadas en la solución remanente con sus respectivos equilibrios. De los trabajos que existen en la literatura se pueden encontrar algunos de los valores de pK_a de estas especies. Sin embargo, todos estos valores están reportados en medio acuoso, por lo que fue necesario determinar los valores de pK_a de cada una de las especies en DMF.

Haciendo uso de la valoración potenciométrica, se logró identificar el ácido trimésico, que no había sido posible observarlo en otras técnicas de análisis. También se descartó la presencia de otras especies en la solución remanente, como el ácido fórmico. Ya que este se forma de la hidrólisis del DMF, pero por un proceso de oxidación se descompone en agua y dióxido de carbono.

3.3.1. Determinación del pK_a del ácido trimésico

La disociación del ácido trimésico, implica la ruptura heterolítica de un enlace O–H, que genera un ion carboxilato con la carga negativa repartida

por igual entre los dos átomos de oxígeno. El ácido trimésico se comporta como un sistema tridonador de protones ($\text{BTC} = \text{H}_3\text{BTC} / \text{H}_2(\text{BTC})^- / \text{H}(\text{BTC})^{2-} / (\text{BTC})^{3-}$), por lo tanto, presenta tres constantes de disociación en DMF.

La primera disociación tiene un valor de pK_{a_1} igual a 9.93, mientras que la segunda disociación su pK_{a_2} es igual a 10.43, debido a que se necesita una energía adicional para obtener una segunda carga negativa y vencer la repulsión entre la primera carga y la segunda. Por último, en la tercera disociación el pK_{a_3} es de 10.63. Al igual que en la disociación anterior, el segundo y tercer grupo carboxílico tienen menos carácter ácido que el primero. Las ecuaciones 3.5 a 3.7 representan los equilibrios sucesivos de disociación del ácido trimésico con sus correspondientes constantes de equilibrio experimentales a 25 °C:



Una vez determinadas las constantes de equilibrio del ácido trimésico y conociendo la fracción molar para cada especie, se construye un diagrama de distribución de especies (ver apéndice A). El cual consiste en una representación gráfica que permite identificar la variación de las diferentes especies que se encuentran en el equilibrio (Figure 3.8). En este diagrama, se observa que todas las especies de $(\text{BTC})^{3-}$ predominan a pH alrededor de 10 debido a que los valores de pK_{a} del sistema están muy cercanos entre sí. Para los valores de pH entre 0 y 9, el ácido trimésico H_3BTC domina y lentamente decrece su concentración a medida que cede un protón al sistema, formando el anión $(\text{H}_2\text{BTC})^-$. A pH mayor de 9 y a concentraciones entre 0.3 y 0.4 empieza a formarse el segundo anión $(\text{HBTC})^{2-}$. Por último, a pH alrededor de 10, se forma el $(\text{BTC})^{3-}$ y las otras especies desaparecen, siendo este el que predomine al equilibrio como se observa en la Figura 3.8. Por lo tanto, para asegurar la total disociación del ácido trimésico en la síntesis y que la mayoría del anión $(\text{BTC})^{3-}$ se coordine al níquel, es necesario alcanzar un pH superior a 9 y trabajar en concentraciones entre 10^{-3} y 10^{-2} M.

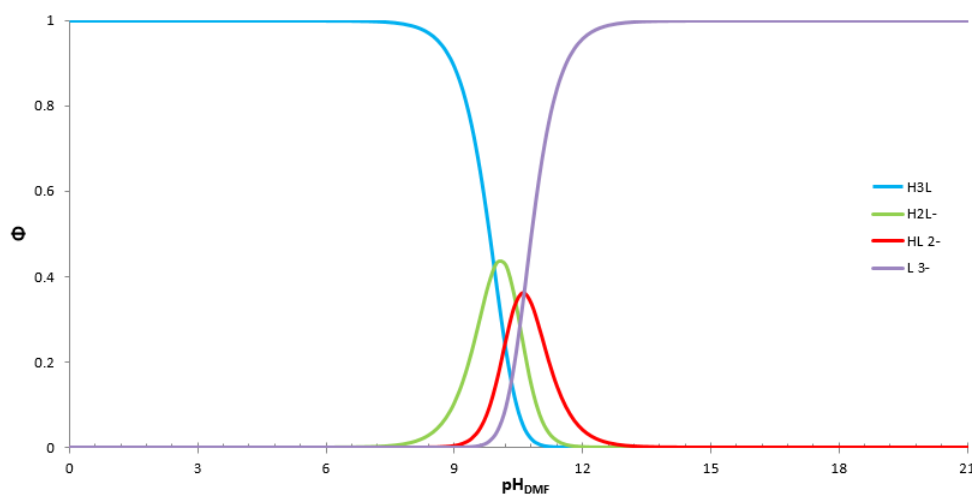


Figura 3.8: Diagrama de distribución de especies químicas de la solución de ácido trimésico en DMF.

3.3.2. Determinación de la pKb de la dimetilamina

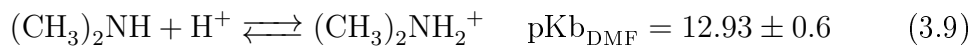
Para que se forme la dimetilamina, es importante que primero se lleve a cabo la hidrólisis del DMF, como se mencionó en la sección 3.2. Esta reacción se puede atribuir al agua que proviene de la sal de níquel. Sin embargo, la hidrólisis podría tener lugar aun si la concentración del agua es mínima, o en su defecto, si no hay agua presente en el sistema. Aunque la concentración del agua sea grande, es posible que al inicio de la reacción no tenga mucha participación, debido a que aun se encuentra coordinada con el níquel.

En el proceso de hidrólisis del DMF ecuación (3.8), se formará la dimetilamina y el ácido fórmico. Este último se transformará por reacciones redox en productos gaseosos [59]. Por esta razón, es difícil de encontrar ácido fórmico en la solución remanente. Los productos del proceso de hidrólisis del DMF pueden conducir a la formación de diferentes productos gaseosos, dependiendo de la interacción que tengan con otras especies en el medio, como se discutirá más adelante.



Debido a la naturaleza de la dimetilamina, esta puede comportarse como una base de Bronsted-Lowry aceptando el protón de un ácido, o como un nucleó-

filo, debido al par de electrones no enlazantes sobre el átomo de nitrógeno. En solución remanente, la dimetilamina interacciona con los protones del ácido trimésico, formando el catión dimetilamonio, ecuación (3.9). La constante de equilibrio experimental de esta reacción se representa por K_b ecuación (3.10).



$$K_b = \frac{[\text{R} - \text{NH}_2^+]}{[\text{R} - \text{NH}]} \quad (3.10)$$

En la Figura 3.9 se muestra el diagrama de distribución de especies correspondiente al par dimetilamonio(HA) y dimetilamina (A). Al inicio de la reacción el producto que predomina en la hidrólisis del DMF es el dimetilamonio. A pH alrededor de 11 el dimetilamonio se protona para formar la dimetilamina. A pH alrededor de 13 ambas especies se encuentran a la misma concentración. Finalmente, cuando el pH de la síntesis se incrementa a pH igual a 15 la única especie que se encuentra en el sistema es la dimetilamina, la cual se corroboró con espectrometría de masas e infrarrojo (ver apéndice C).

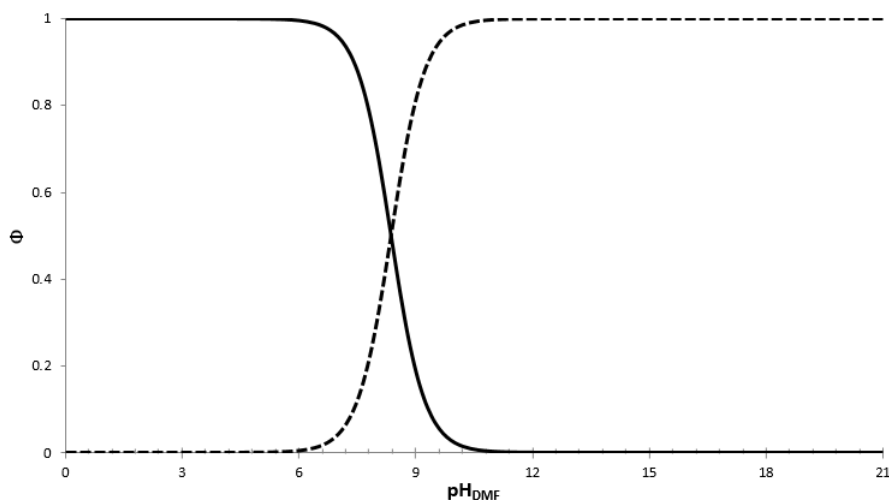


Figura 3.9: Diagrama de Distribución de especies químicas del sistema. La línea continua corresponde a la dimetilamina (A) y la línea punteada corresponde al dimetilamonio (HA).

3.3.3. Determinación de la pKa del 2-metilimidazol

El Imidazol juega un papel importante en la construcción de la red metal-orgánica, como se mencionó anteriormente. En soluciones neutras la principal especie es la molécula de imidazol (ImH) y el catión imidazolio (ImH_2^+) que resulta de la protonación del imidazol. En el caso de la síntesis de NiBTC, al encontrarse en un medio básico, el imidazol dona un protón al medio y forma el anión Imidazolato (ecuación 3.11). De acuerdo con el diagrama de predominio de especies (Figure 3.10), para pH entre 7 y 9 la molécula de imidazol se ioniza para formar el anión Imidazolato (Im^-). Una vez que se forma el anión Im^- , este se puede comportar como una base de Lewis y así coordinarse al níquel, ya sea en la estructura o formando complejos de níquel en la solución.

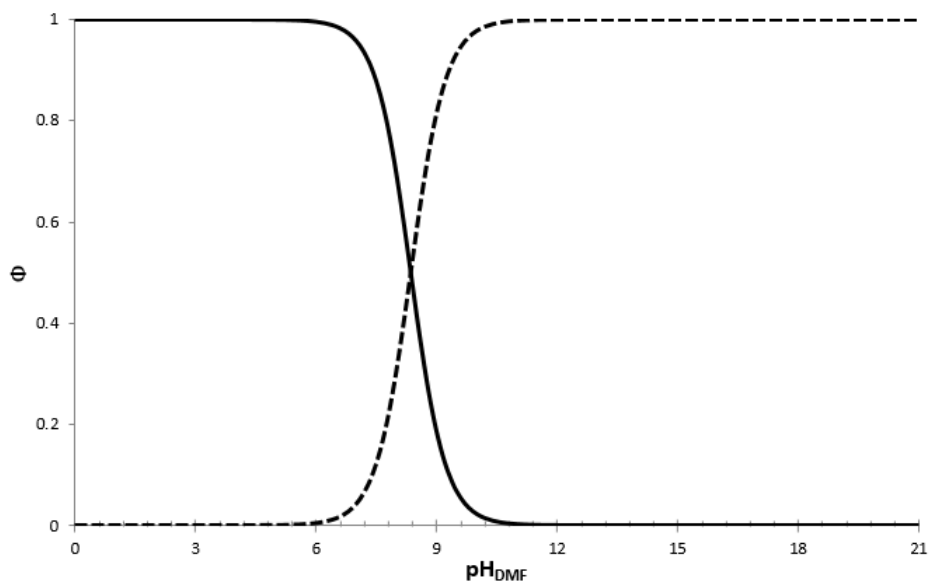
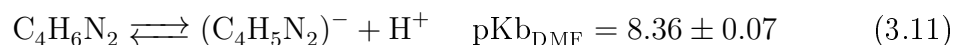
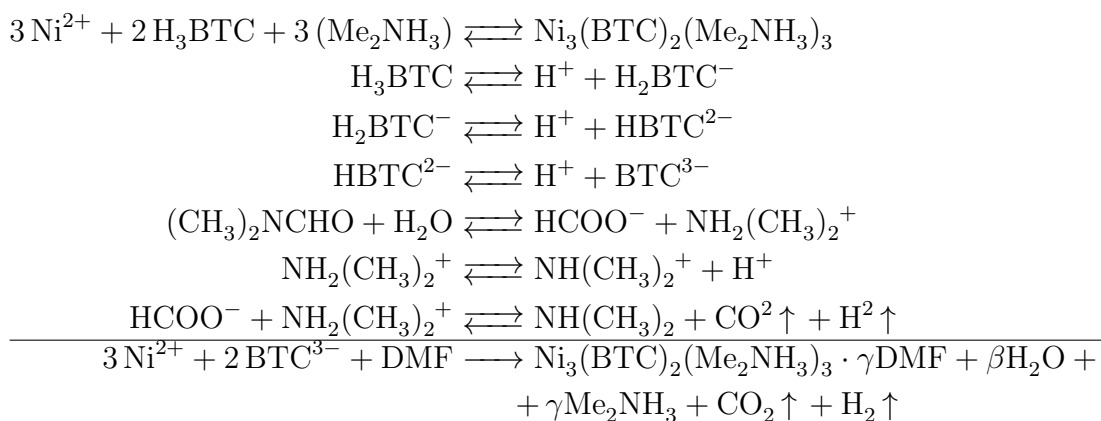


Figura 3.10: Diagrama de distribución de especies químicas del 2-metilimidazol. La línea continua corresponde al imidazol (ImH) y la línea punteada corresponde anión Imidazolato (Im^-).

3.4. Termodinámica del equilibrio

3.4.1. Modelo de reacción

Una vez que se determinaron los componentes en la solución remanente y conociendo las especies precursoras, la suma de las siguientes reacciones químicas, nos lleva al modelo de reacción. Donde a cada reacción le corresponde una constante de equilibrio, las cuales fueron determinadas en la sección anterior.



La representación de como ocurren estas reacciones químicas durante la formación del NiBTC y como se forman los productos secundarios, se representan en el esquema de la figura 3.11.

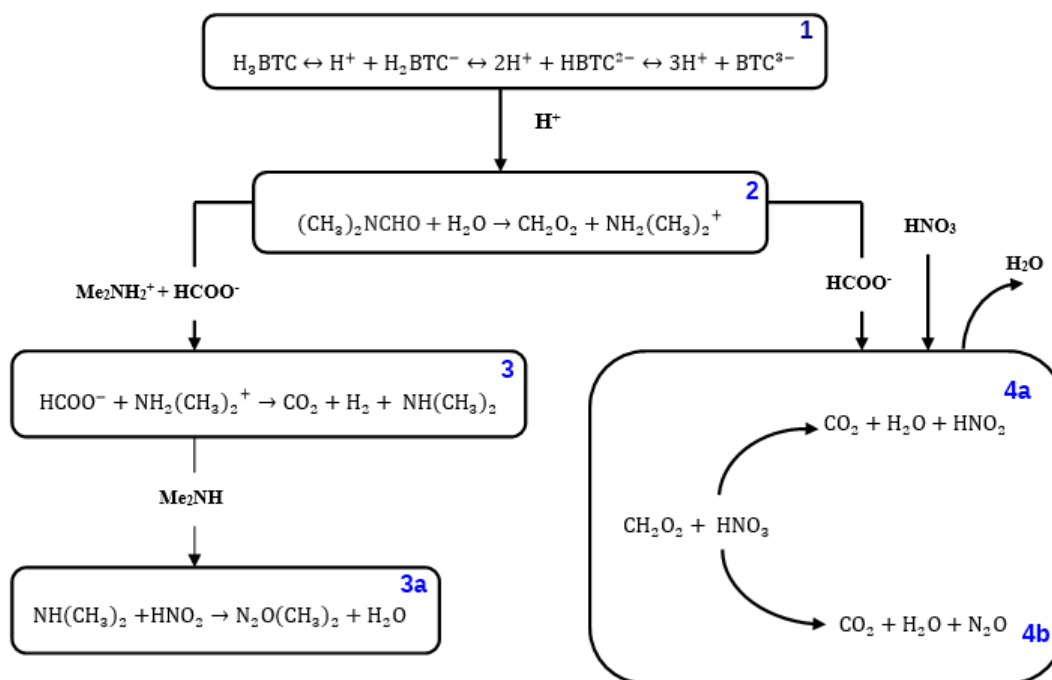
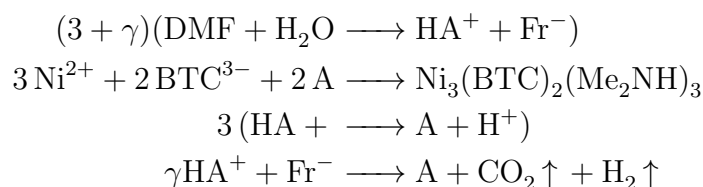


Figura 3.11: Posibles reacciones que tienen lugar en la síntesis solvotermal del NiBTC.

La primera reacción que tiene lugar es la desprotonación del ácido trimésico para poder coordinarse al átomo de níquel (reacción 1, Figura 3.11), este proceso es fundamental en la formación del NiBTC. Como se estudió en la sección anterior, el ácido trimésico, al ser un ácido poliprótico, sufre tres desprotonaciones. En ellas se formaran protones que juegan un papel importante en el medio. La siguiente reacción que tiene lugar, es la hidrólisis del DMF, en principio, la reacción de hidrólisis se podría atribuir al agua de hidratación que proviene de la sal de níquel (II). De la hidrólisis del DMF, se formará el dimetilamonio y el formiato, los cuales se descomponen en dimetilamina, dióxido de carbono e hidrógeno. A continuación, por un mecanismo redox, el ácido fórmico formará agua y dióxido de carbono, por la presencia de nitratos que proviene de la sal de níquel (II), se forma ácido nítrico que posteriormente se decompone en óxidos de nitrógeno^[59]. El dióxido de carbono y los óxidos de nitrógeno pueden obtenerse de tres maneras diferentes que conducen a diferentes conjuntos de productos gaseosos, como se observa en

las reacciones 4a y 4b. La presencia de algunos de los componentes antes mencionados no pueden detectarse debido a que son inestables. Tal es el caso de algunos del monóxido de nitrógeno^[59, 60].

Teniendo en cuenta sólo las especies que se encuentran en el equilibrio, se puede simplificar el cálculo de la constante de equilibrio, donde sólo se tomaría en cuenta la reacción de formación del NiBTC (K_f), la hidrólisis del DMF (K_{hid}), la protonación de la dimetilamina (K_a) y la descomposición del ácido fórmico (K_d). Estas reacciones se resumen a continuación, donde la dimetilamina se representa como: (A), el dimetilamonio HA^+ y el formiato Fr^- .



Con esta simplificación, la constante de equilibrio del NiBTC, se puede expresar como el siguiente producto de constantes de equilibrio:

$$K_{eq} = K_{hid}^{3+\gamma} K_f K_a^3 K_d^\gamma$$

$$K = \frac{[Fr^-]^3}{[Ni^{2+}]^3 [L^{3-}]^2 [H_2O]^{3+\gamma}} \cdot \frac{[K_{aHA}^\gamma][HA^+]^\gamma}{[H^+]^\gamma}$$

Como se discutió anteriormente, este modelo de reacción depende de la hidrólisis del DMF, el cual implica la formación de dimetilamina y a su vez, la descomposición de otros productos secundarios, formando así productos gaseosos que pueden modificar el equilibrio dependiendo de su concentración y de la presión del sistema. Dadas las condiciones de síntesis (volumen constante y temperatura igual a 180°C) y de acuerdo con los parámetros de la ecuación de Antoine para el DMF^[61](Tabla 3.8):

$$\log_{10}(p) = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.12)$$

donde p es la presión, T es la temperatura y A , B y C son parámetros constantes^[2].

Tabla 3.8: Parámetros de la ecuación de Antoine para la presión en bar y la temperatura en grados Kelvin obtenidos de la referencia^[61].

Temperatura (K)	A	B	C
303 - 363	3.93068	1337.716	-82.648

La presión que ejercen estos gases en el sistema puede ser despreciable, por lo tanto, su participación en la determinación de la constante de equilibrio también se puede despreciar. Como se observa en la figura (Figura 3.12), la presión que se alcanza dentro del reactor, en condiciones hidrotermales, es inferior a 10 bar para una temperatura de hasta 200°C. Para el caso del N,N-Dimetilformamida, el efecto de la presión de vapor sobre la presión total puede considerarse como despreciable. Cabe destacar que estas condiciones también dependen del volumen del reactor y de la presión de vapor del disolvente.

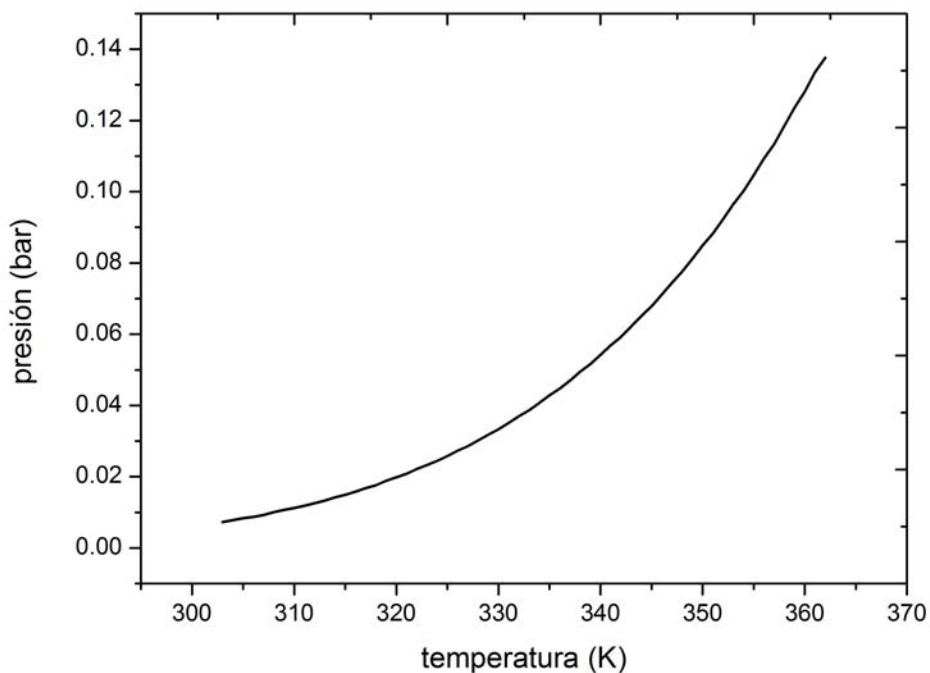
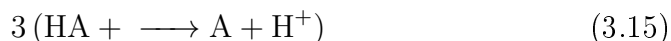
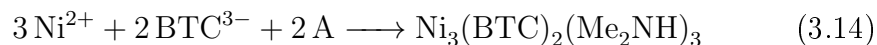
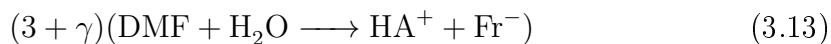


Figura 3.12: Presión de vapor del DMF en función de la temperatura obtenido a partir de los datos de la Tabla 3.8.

Considerando que la concentración de los componentes gaseosos es pequeña, se puede despreciar del modelo de reacción la descomposición de la dimetilamina y del ácido fórmico. Dando lugar a una nueva expresión de la constante de equilibrio, donde sólo participaría la reacción de formación del NiBTC, la hidrólisis del DMF y la protonación de la dimetilamina. Estas reacciones se resumen a continuación:



Con esta simplificación, la constante de equilibrio del NiBTC se puede ex-

presar de la siguiente forma:

$$K_{eq} = K_{hid}^{3+\gamma} K_f K_a^3$$

Para determinar la constante de equilibrio del NiBTC, es necesario conocer la constante de formación del producto, ya que hasta el momento sólo se conocen las constantes para el resto de reacciones. En la siguiente sección se determinara la constante de formación del NiBTC a partir de la ley de Hess.

3.4.2. Estimación de la constantes de formación del NiBTC a partir de la ley de Hess

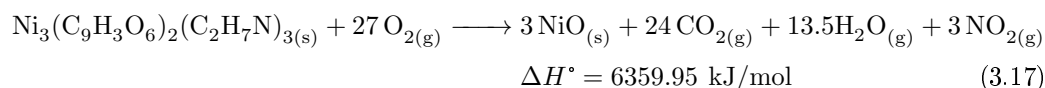
Para estimar la composición en el equilibrio de cualquier reacción química es necesario escoger adecuadamente el potencial termodinámico. Este está determinado por las restricciones a las que el sistema esta sometido. La reacción de formación del NiBTC, se lleva a cabo a volumen y temperatura constante, por lo que debe ser descrita por el potencial de Helmholtz^[62] dado por la ecuación (3.16)(ver apéndice D).

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (3.16)$$

Si la reacción de formación del NiBTC ocurre en una serie de pasos, como se discutió anteriormente. Es posible que a partir de las entalpías de formación de cada una de las especies que participan en el modelo de reacción, se pueda llegar a la entalpía de formación del NiBTC ^[62, 63]. La entalpía es una función de estado y su cambio de un estado a otro, no depende del camino escogido en el espacio termodinámico. Bajo esta premisa, fue posible utilizar la ley de Hess para conocer la energía de formación del NiBTC, la cual es una alternativa útil para calcular los cambios de energía que son difíciles de medir directamente.

Para hacer uso de la ley de Hess en este trabajo, fue necesario determinar experimentalmente el calor de combustión del NiBTC a partir de un experimento de registro simultáneo de DSC y TGA (ver sección 2.2.5 y Figura 3.13). La combustión de 1 mol de NiBTC, produce CO₂, H₂O y NO₂ y un residuo sólido de óxido de níquel, que no se descompone en el rango de temperaturas disponibles en los instrumentos utilizados. El valor del calor de combustión del NiBTC estimado de esta forma es de 6359.95 ± 2 kJ/mol, se

esperaría que fuera un proceso exotérmico. Sin embargo, el pico observado para el NiBTC (Figura 3.13), es la suma de dos efectos que ocurren simultáneamente: la combustión del compuesto, más el calor de la pérdida de las moléculas de DMF y agua, ocluidas en la red. Este proceso endotérmico está provocado por la evaporación de agua y DMF de cristalización. Por ello, es importante hacer análisis previos de TGA para conocer el grado de hidratación y determinar una masa molar correcta. También es importante señalar que dadas las condiciones de trabajo, las muestras estaban expuestas a la humedad del ambiente, siendo el caso que en algunas se llegó a encontrar hasta un 70 % de agua en las muestras. En el proceso de la combustión (reacción 3.17), la primer especie que se descompone es la dimetilamina (C_2H_7N), ya que tiene un enlace del tipo N–H–N que es más débil que el enlace O–H–O de los ligantes trimesatos. Por otra parte, al ser una amina con un peso molecular relativamente pequeño comparado con otras aminas, es más fácil romper sus enlaces. Por consiguiente, la dimetilamina se descompone más fácilmente y forma H_2O , CO_2 y NO_2 . Posteriormente, se descompone el trimesato $C_9H_3O_6$, que está coordinado al átomo de níquel y al tener enlaces más fuertes entre C–C y entre el carbono y el oxígeno, se requiere de mayor energía. En su descomposición se forma CO_2 y H_2O . Por último, dado que el rango de temperatura que se alcanzó fue de $500^\circ C$, quedó como residuo el óxido de níquel.



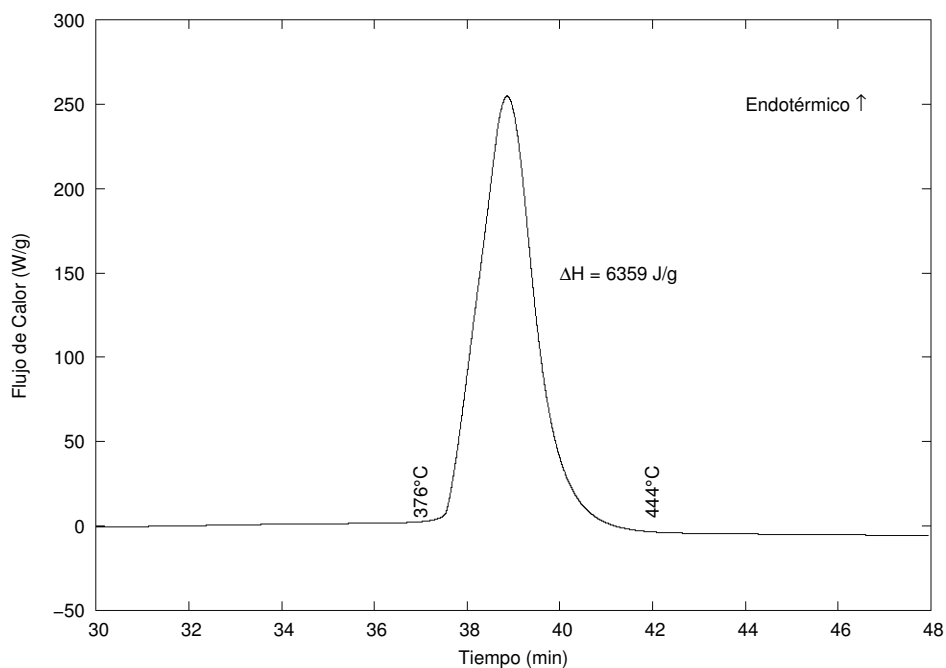
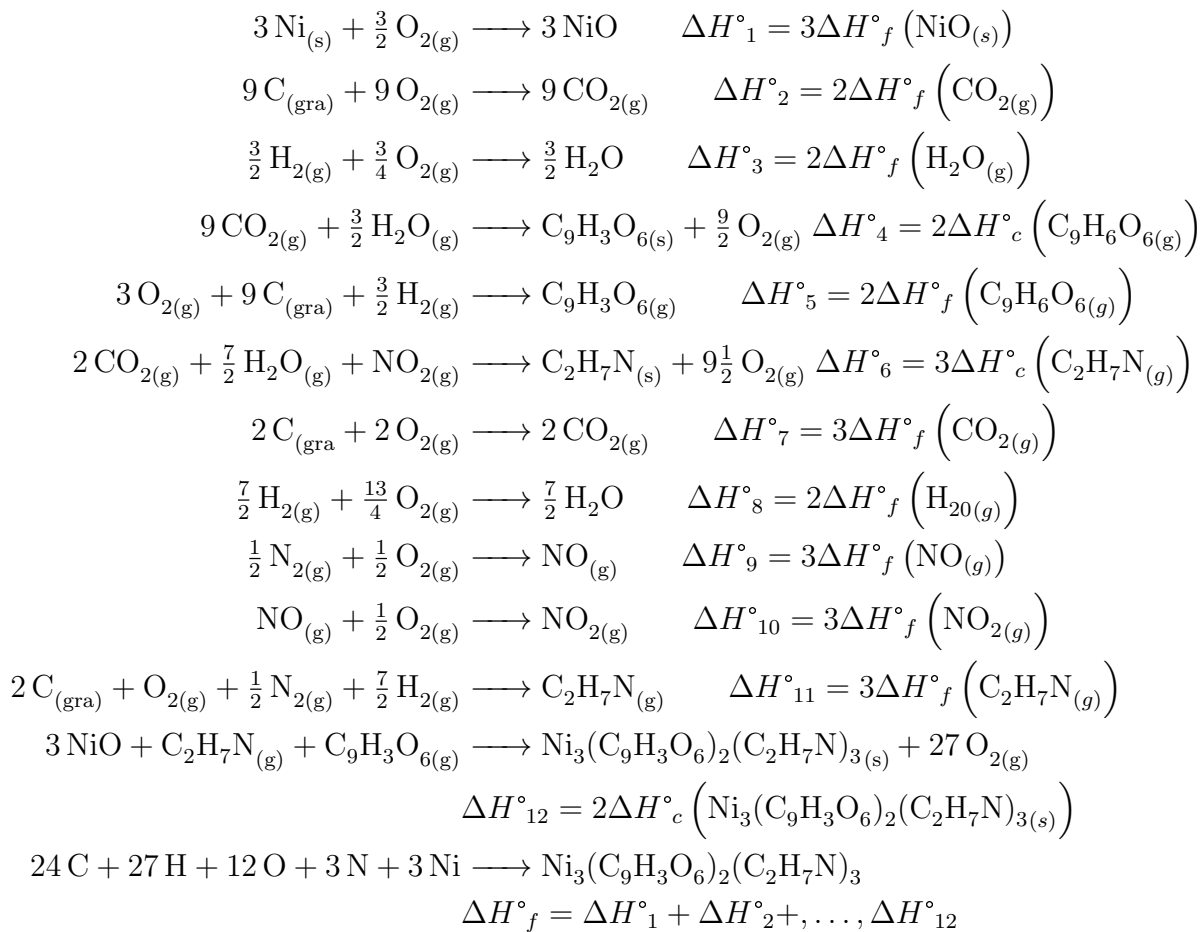


Figura 3.13: Calor de combustión del bencentricarboxilato de níquel obtenido por análisis térmico simultáneo.

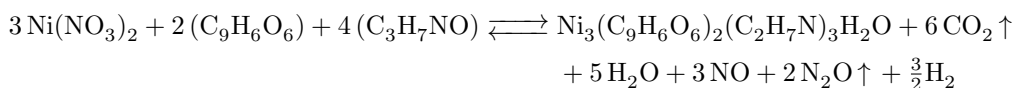
Una vez que se conoce el calor de combustión y haciendo uso de la ley de Hess, se determinó la entalpía de formación del NiBTC. Para ello, se propuso un modelo de reacción de formación del NiBTC a partir de los elementos que lo constituyen. Este proceso de formación se resumen a continuación. En el apéndice B se proporciona las entalpías estándar de formación de cada una de las especies usadas en la ley de Hess.



Con estas ecuaciones y conociendo todos los valores de las entalpías de formación de cada reacción, se obtuvo una entalpía de formación para el NiBTC en condiciones estándar de $\Delta H^\circ_f = -3914.38$ kJ/mol. Si comparamos el valor obtenido con una de los componentes que lo constituyen, por ejemplo el ácido trimésico, el valor de su entalpía de formación es de -1190.1 kJ/mol^[64], si se hace un cálculo muy cualitativo como una forma de comprobar el resultado que se llegó, la suma de este compuesto más el de los otros componentes, sería aproximadamente de 4000 kJ/mol. Por lo tanto, se puede considerar este resultado como una buena aproximación. Una vez conocido el valor de ΔH°_f y considerando la temperatura de reacción a la que se lleva a cabo la síntesis 180°C y de acuerdo con la formulación matemática para determinar la entalpía y la constante por el potencial de Helmholtz (ver apéndice D, la

constante de formación del NiBTC es igual a $K_{eq} = 1.31 \cdot 10^{45} \pm 1.7$. Ambos valores se pueden considerar desde el punto de vista termodinámico como favorables, como el valor de la constante es grande, en el equilibrio la mayoría de los reactivos se han convertido en productos. Este valor tan grande en la entalpía de formación, se puede atribuir el cambio de estado que sufren las especies al pasar de un estado gaseoso para dar lugar a la formación de un sólido cristalino. Por otra parte, se considera la contribución de energía de los enlaces que mantienen unidos a los átomos en la estructura cristalina, donde la mayoría de los átomos se mantienen unidos por enlaces de tipo covalente y por enlace iónico. Es importante mencionar que en este cálculo de la entalpía de formación no se considera la velocidad de crecimiento de los cristales^[65, 66].

Una vez determinada la constante de formación del NiBTC y su entalpía de formación, es necesario determinar estos mismos parámetros para la reacción de equilibrio. Considerando la contribución de los componentes gaseosos en el equilibrio. Para realizar esta determinación se propuso la siguiente reacción de equilibrio para la formación del NiBTC:



Con este modelo de reacción y considerando la contribución de $v\Delta P = 2.26 \text{ kJ/mol}$ la entalpía de reacción determinada es de: $\Delta H^\circ_R = -1192.7 \text{ kJ/mol}$, la que corresponde a un proceso exotérmico. En esta ΔH°_R se considera la contribución del calor de descomposición del ácido fórmico, del DMF, del ácido nítrico y la energía de formación de las nuevas especies que se formaron como los óxidos de nitrógeno, el agua, el monóxido de carbono y el mismo NiBTC.

A partir del modelo de reacción propuesto y de la Tabla del apéndice B, se estimó un valor de ΔS° igual a 1.12 kJ/mol , era de esperar que el cambio en la entropía del sistema aumentara, debido a la formación de nuevos productos gaseosos tales como: N_2O , CO_2 , NO .

Conociendo ΔS° y ΔH° para Helmholtz (ver apéndice D), se puede calcular ΔF° a cualquier temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta F_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ - v\Delta P$$

Como ΔS° es positivo, el término $-T\Delta S^\circ$ es negativo, por lo tanto disminuye al aumentar la temperatura. La contribución de la presión $v\Delta P =$

2.26kJ/mol y dadas las condiciones de síntesis, para una temperatura igual a 180°C, el valor de la energía libre de Helmholtz es igual a: $\Delta F^\circ = -1335.829 \text{ kJ/mol}$. Esto significa que el proceso siempre será espontáneo a cualquier temperatura. En consecuencia, ΔF° se hace más negativo al aumentar la temperatura. Por tanto, la fuerza motriz de la formación de NiBTC aumenta al incrementar la temperatura. Conociendo la energía libre de Helmholtz ΔF° se determinó la constante de equilibrio del NiBTC. Para un ΔF° igual a -1335.829 kJ/mol , la constante de equilibrio es: $K_{eq} = 2.46 \cdot 10^{15}$, lo que indica que es una reacción espontánea. Como la K es grande y positiva, la formación del NiBTC se ve favorecida, lo que indica que la reacción directa progresa hasta que prácticamente se agota alguno de los reactivos y que la formación del NiBTC y el resto de los productos, una vez alcanzado el equilibrio, es muy grande.

En el caso del modelo en el que no se considera la participación de los componentes gaseosos, la constante de equilibrio para ese modelo de reacción (ecuaciones 3.13-3.15) es de: $K_{eq} = 2.79 \cdot 10^{12}$. Este resultado es menor, si se compara con el anterior valor de la constante $K_{eq} = 2.46 \cdot 10^{15}$. Esto se puede atribuir a que en este caso no se considera la contribución de energía para romper enlaces y formar nuevas especies gaseosas. De este resultado se puede concluir que la reacción se ve más favorecida cuando se considera la formación de nuevos componentes gaseosos. Por lo tanto, estas especies, juegan un papel importante para desplazar el equilibrio hacia la formación del NiBTC. Mientras que cuando se desprecian, el valor de la constante decrece. Sin embargo, en este caso al igual que el otro, la reacción se ve favorecida hacia la formación del NiBTC.

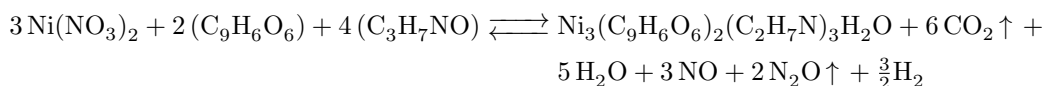
3.4.3. Optimización de la geometría y cálculo de las frecuencias vibracionales

Se realizaron cálculos de geometrías, energías y frecuencias vibracionales armónicas del NiBTC, relacionados mediante cálculos mecano-cuánticos. En particular se utilizó el funcional de la densidad híbrido B3LYP, acoplado al conjunto de bases 6-31g**. Se realizó la optimización de la geometría de las especies de interés mediante el programa Gaussian 09, que procedió automáticamente al cálculo de los diferentes mínimos a través de las derivadas de la energía potencial con respecto a las coordenadas nucleares. La optimización de la geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U , evaluada en un mínimo local, y una búsqueda conformacional que da

lugar mínimo de energía global.

3.4.4. Estimación de la entalpía de reacción y la constante de equilibrio a partir de reacciones isodésmicas

En la estimación de la entalpía de reacción del NiBTC mediante cálculos computacionales por DFT, se calculó la entalpía de cada una de las especies $\Delta H^\circ_{298\text{ K}}$, que participan en la reacción isodésmica. La obtención de la reacción isodésmica, se obtuvo a partir del modelo experimental, no obstante, entre ambos modelos hay discrepancias.



Se optimizó la molécula del NiBTC (Figura 3.14) mediante el programa Gaussian 09, una vez optimizada la estructura, se calculó la entalpía de formación de cada una de las especies que intervienen en la reacción isodésmica (ver Tabla 3.9).

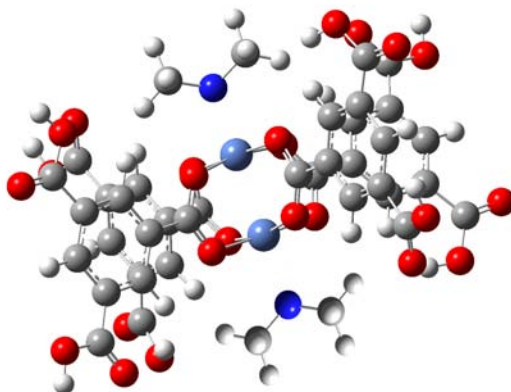


Figura 3.14: Molécula del NiBTC optimizada a partir de las coordenadas de la estructura cristalina. Los átomos de Ni se representan en azul claro, los de C en gris, los de O en rojo, los de N en azul y los de H en blanco.

Tabla 3.9: Entalpías y energías libres de Gibbs de formación de las especies que participan en la reacción isodésmica.

Especie	$\Delta H^\circ_{298\text{ K}}$ Hartree/Partícula	$\Delta F^\circ_{298\text{ K}}$ Hartree/Partícula
Ni(NO ₃) ₂	-2068.502	-2068.521
H ₃ BTC	-797.497	-797.553
DMF	-248.317	-248.353
Ni ₃ (BTC) ₂ (DMA) ₃	-6472.836	-6473.011
CO ₂	-188.516	-188.516
H ₂ O	-76.36	-76.38
NO	-129.828	-129.851
N ₂ O	-184.574	-184.599
H ₂	-32.33	-33.33

A partir de la expresión (3.18) y conociendo la entalpía de las especies que participan en la reacción isodésmica, se procede a calcular la entalpía de reacción del NiBTC:

$$\Delta H^\circ_{r, 298\text{ K}} = (\Delta H^\circ_{298\text{ K}})_{\text{Productos}} - (\Delta H^\circ_{298\text{ K}})_{\text{Reactivos}} \quad (3.18)$$

Es importante distinguir entre ambos métodos (experimental y teórico), en el primer caso el modelo de reacción es muy cercano a lo que ocurre en la síntesis de laboratorio, mientras que la reacción isodésmica corresponde al proceso que da lugar a la formación del NiBTC a partir de especies reactivas ideales para llegar a una mezcla compleja que contiene el NiBTC y otros productos secundarios. Estos cálculos se realizan considerando que la presión del sistema es constante, mientras que la determinación experimental se considera la temperatura y el volumen constantes. Así que la diferencia de error entre el valor experimental y el calculado es de $3/2 RT$ de la distribución de Maxwell-Boltzmann. Con este método se tiene un instrumento termoquímico que puede ayudar a establecer la estabilidad termodinámica del NiBTC.

Los puntos a considerar en la reacción isodésmica son los siguientes: la naturaleza de los enlaces cambian de reactivos iónicos a productos coordinados, este proceso implica un cambio significativo en la energía. Por otra parte alguna de las especies orgánicas presentes sufren intercambios redox

que producen gases como productos secundarios, en particular ácido fórmico debe estar presente durante el proceso de reacción, pero este reacciona por un proceso de dismutación para formar CO_2 y H_2O , y finalmente y más importante, la reacción isodésmica produce un resultado muy favorable para los productos ($\Delta H^\circ = -1203.95 \text{ kJ/mol}$), pero este valor implica la formación de NiBTC, así como todos los productos secundarios gaseosos, por lo tanto, este fenómeno se puede explicar el valor grande para la entalpía de reacción.

En este caso la contribución entrópica se puede considerar casi nula, porque estos cálculos se obtienen en moléculas aisladas donde no existe interacción con otras moléculas, por lo tanto, de la expresión: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, la energía libre de Gibbs es aproximadamente igual a la entalpía, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ = -1203.95 \text{ kJ/mol}$ y la constante de equilibrio a 180°C es de $K_{eq} = 7.55 \cdot 10^{13}$. De este resultado se puede concluir que la reacción de formación del NiBTC es una reacción espontánea, exotérmica y de acuerdo al valor de la constante de equilibrio, la reacción se ve favorecida en la formación del compuesto. Comparando con el resultado experimental, $K_{eq} = 7.55 \cdot 10^{13}$, ambas constantes se encuentran en el orden de magnitud, es importante considerar que aunque no son iguales, esta diferencia que existe entre ellas, se debe a que en los cálculos teóricos no se tiene en cuenta la interacción del compuesto con las moléculas de disolvente.

Conclusiones

Con los experimentos preliminares, se obtuvo el compuesto NiBTC de forma pura con la relación estequiométrica del NiBTC (3:2). Por otra parte su formación se ve favorecida cuando hay un exceso de 2-metilimidazol y la reacción se lleva a temperaturas superiores a 170°C.

Por medio de la caracterización de la solución remanente, se logró identificar dimetilamina, DMF, agua y 2-metilimidazol. Conociendo el comportamiento químico de cada una de las especies, se planteó un modelo de reacción para la formación del NiBTC y de todos los productos secundarios formados.

De manera complementaria, se realizaron cálculos computacionales para la determinación de la constante de equilibrio, los cuales proporcionaron datos de entalpía y energía libre de Gibbs para el NiBTC. La comparación entre la constante experimental y la determinada con cálculos computacionales, muestra buena concordancia, aunque existe una diferencia de magnitud entre ambas.

La diferencia de magnitud entre los resultados experimentalmente y los valores calculados para la constante de equilibrio y la entalpía, se debe, principalmente, a que en los resultados calculados se considera al NiBTC como un sistema aislado sin interacciones con las moléculas del disolvente, mientras que en la determinación de la constante de equilibrio del NiBTC mediante análisis térmico simultáneo y haciendo uso de la ley de Hess, se considero la interacción de las moléculas de DMF y agua ocluidas en la red. A pesar de esta diferencia en la magnitud, se puede considerar que el modelo de reacción planteado para la síntesis del NiBTC es lo más cercano al proceso de formación del compuesto en el laboratorio.

Bibliografia

- [1] S. Kitagawa and M. Kondo. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71(8):1739–1753, 1998.
- [2] Omar M. Yaghi, Michael O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, and Jaheon Kim. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423:705–714, 2003.
- [3] Gerard Ferey. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, 37:191–214, 2008.
- [4] Jiewei Liu, Lianfen Chen, Hao Cui, Jianyong Zhang, Li Zhang, and Cheng-Yong Su. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 43:6011–6061, 2014.
- [5] Ryotaro Matsuda, Ryo Kitaura, Susumu Kitagawa, Yoshiki Kubota, Rodion V. Belosludov, Tatsuo C. Kobayashi, Hirotoshi Sakamoto, Takashi Chiba, Masaki Takata, Yoshiyuki Kawazoe, and Yoshimi Mita. Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material. *Nature*, 436(7048), 2005.
- [6] G. Prieto B. Seoane H. Miro A. Corma F. Kapteijn F. X. Llabrés i Xamena T. Rodenas, I. Luz and J. Gascon. Metal-organic-framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation applications. *Nature Materials*, 14:48–55, 2015.
- [7] KS Batten, SR & Murray. Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide. *Coordination Chemistry Reviews*, 246(1):103 – 130, 2003.

-
- [8] Michael J. Katz, Taramatee Ramnial, Hua-Zhong Yu, and Daniel B. Leznoff. Polymorphism of $\text{zn}[\text{au}(\text{cn})_2]_2$ and its luminescent sensory response to nh_3 vapor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(32):10662–10673, 2008. PMID: 18642808.
- [9] Navrotsky Alexandria Hughes, James. Heat of formation of both as made and evacuated mof-5 frameworks with respect to zno and benzene-1,4-dicarboxylic acid via sodium hydroxide solution calorimetry. *Abstracts of papers of the american chemical society*, 239, 2010.
- [10] James T Hughes, James C Fettinger, and Alexandra Navrotsky. Thermochemistry of paddle wheel mofs: Cu-hkust-1 and zn-hkust-1. *Langmuir*, 29(25):8140–8145, 2013.
- [11] Manas K Bhunia, James T Hughes, James C Fettinger, and Alexandra Navrotsky. Thermochemistry of paddle wheel mofs: Cu-hkust-1 and zn-hkust-1. *Langmuir*, 29(25):8140–8145, 2013.
- [12] Palanikumar Maniam and Norbert Stock. Investigation of porous ni-based metal-organic frameworks containing paddle-wheel type inorganic building units via high-throughput methods. *Inorganic Chemistry*, 50(11):5085–5097, 2011. PMID: 21539354.
- [13] Gonzalo Givaja, Pilar Amo-Ochoa, Carlos J. Gomez-Garcia, and Felix Zamora. Electrical conductive coordination polymers. *Chemical Society Reviews*, 41:115–147, 2012.
- [14] Min Guo, Hong-Ling Cai, and Ren-Gen Xiong. Ferroelectric metal organic framework (MOF). *Inorganic Chemistry Communications*, 13(12):1590 – 1598, 2010.
- [15] David Britt, David Tranchemontagne, and Omar M. Yaghi. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(33):11623–11627, 2008.
- [16] Stuart L. James. Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 32:276–288, 2003.

-
- [17] Susumu Kitagawa, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18):2334–2375, 2004.
- [18] Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, Thomas L. Groy, and O. M. Yaghi. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 120(33):8571–8572, 1998.
- [19] Stuart R. Batten, Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Ohrstrom, Michael O’Keeffe, Myunghyun Paik Suh, and Jan Reedijk. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (iupac recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8):1715–1724, 2013.
- [20] Stuart R. Batten, Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Ohrstrom, Michael O’Keeffe, Myunghyun Paik Suh, and Jan Reedijk. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14:3001–3004, 2012.
- [21] Ming-Yang He, Sheng-Chun Chen, Zhi-Hui Zhang, Kun-Lin Huang, Fang-Hua Yin, and Qun Chen. Four copper(II) coordination polymers with a tetrachlorinated benzenedicarboxylate ligand: Solvent effect on diversiform supramolecular arrays. *Inorganica Chimica Acta*, 362(8):2569 – 2576, 2009.
- [22] Cheng-Peng Li and Miao Du. Role of solvents in coordination supramolecular systems. *Chemical Communications*, 47:5958–5972, 2011.
- [23] Satoshi Horike, Satoru Shimomura, and Susumu and Kitagawa. Soft porous crystals. *Nature Chemistry*, 1(9), 2009.
- [24] Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nathaniel Rosi, David Vodak, Joseph Wachter, Michael O’Keeffe, and Omar M Yaghi. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, 295(5554):469–472, 2002.
- [25] Christopher H. Hendon and Aron Walsh. Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework hkust-1. *Chem. Sci*, 6:3674–3683, 2015.

-
- [26] H. Gunzler and H.-U. Gremlich. *IR Spectroscopy: An Introduction*. WileyVCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [27] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy*. John Wiley Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2005.
- [28] M. Dekker, editor. *Handbook of Raman spectroscopy. From the research laboratory to the process line*, volume 35. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2001.
- [29] C. V. Raman and K.S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928.
- [30] Stephen E. Cabaniss and Lain F. McVey. Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic monocarboxylates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(13):2385 – 2395, 1995.
- [31] Barbara H. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 9780470011133. John Wiley & Son, 2002.
- [32] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [33] M. B. Shundalau, P. S. Chybirai, A. I. Komyak, A. P. Zazhugin, M. A. Ksenofontov, and D. S. Umreiko. Modeling of structures and calculation of ir vibrational spectra of n,n-dimethylformamide dimers by density functional theory. *Journal of Applied Spectroscopy*, 78(3):326–336, 2011.
- [34] Savita K. Sharma, Shailesh Upreti, and Rajeev Gupta. Effect of ligand architecture on the structure and properties of square-planar nickel (II) complexes of amide-based macrocycles. *European journal of inorganic chemistry*, (20):3247–3259, 2007.
- [35] J. A. Conesa. *Curso Básico de Análisis Térmico*. Club Universitario, Madrid, España, 2000.
- [36] Norbert Stock and Shyam Biswas. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112(2):933–969, 2012. PMID: 22098087.

-
- [37] Kui Tan, Nour Nijem, Pieremanuele Canepa, Qihan Gong, Jing Li, Timo Thonhauser, and Yves J Chabal. Stability and hydrolyzation of metal organic frameworks with paddle-wheel sbus upon hydration. *Chemistry of Materials*, 24(16):3153–3167, 2012.
- [38] Chin-Ti Chen and Kenneth S. Suslick. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. *Coordination Chemistry Reviews*, 128(1–2):293 – 322, 1993.
- [39] Daniel B. Leznoff and Julie Lefebvre. Coordination polymers with cyanoaurate building blocks: Potential new industrial applications for gold. *Gold Bulletin*, 38(2):47–54, 2005.
- [40] Omar K. Farha, A. Özgür Yazaydın, Ibrahim Eryazici, Christos D. Malliakas, Brad G. Hauser, Mercouri G. Kanatzidis, SonBinh T. Nguyen, Randall Q. Snurr, and Joseph T. Hupp. De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nature Chemistry*, 2(11):944–948, 2010.
- [41] Olivier Kahn. *Molecular magnetism*. VCH, 1993.
- [42] Christoph Janiak. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, 2003.
- [43] Albrecht Rabenau. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12):1026–1040, 1985.
- [44] G. W. Castellan. *Fisicoquímica*. Addison Wesley Iberoamericana, USA, 2 edition, 1987.
- [45] Kenneth George. Denbigh. *The principles of chemical equilibrium*. Cambridge University Press, USA, 4th edition, 1957.
- [46] R.; Radom L. Hehre, W. J.; Ditchfield. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. x. systematic study of geometries and energies of ahn molecules and cations. *Chem. Soc.*, 92:4796–4801, 1970.
- [47] D. A. Ponomarev and V. V. Takhistov. What are isodesmic reactions? *Journal of Chemical Education*, 74(2):201, 1997.

-
- [48] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, and J.A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York, 1986.
- [49] P. v. R. J. Ibrahim, M. R.; Schleyer. *J. Comput. Chem*, 6:157–167, 1985.
- [50] Donald W. Rogers. *Computational Chemistry Using the PC*. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [51] Tucceri M. E. Gaona, E. Theoretical study of the thermodynamics of the atmospheric contaminant, 1-chlorohexane. *Reportes científicos*, 5(1):14–22, 2014.
- [52] D. Skoog, F. Holler, and T. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill/Interamericana de España, S.A.U., Madrid, 2001.
- [53] A. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical method: Fundamental and Applications*. John Wiley & Sons, Nueva York, 2001.
- [54] D.A. Skoog and D.M. West. *Química Analítica*. Mc Graw Hill, 6 edition, 2001.
- [55] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1–2):55 – 69, 1993.
- [56] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent developments of the program fullprof. *IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter*, (26):12–19, 2001.
- [57] D.A. Skoog and D.M. West. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, 2001.
- [58] M.J. Frisch G.W. Trucks H.B. Schlegel G.E. Scuseria M.A. Robb J.R. Cheeseman G. Scalmani V. Barone B. Mennucci G.A. Petersson H. Nakatsuji M. Caricato X. Li H.P. Hratchian A.F. Izmaylov J. Bloino G. Zheng J.L. Sonnenberg M. Hada M. Ehara K. Toyota R. Fukuda J. Hasegawa M. Ishida T. Nakajima Y. Honda O. Kitao H. Nakai T. Vreven J.A. Montgomery Jr. J.E. Peralta F. Ogliaro M. Bearpark J.J. Heyd E. Brothers K.N. Kudin V.N. Staroverov R. Kobayashi J. Normand K. Raghavachari A. Rendell J.C. Burant S.S. Iyengar J. Tomasi M. Cossi N. Rega J.M. Millam M. Klene J.E. Knox J.B. Cross V. Bakken C. Adamo J. Jaramillo R. Gomperts R.E. Stratmann O. Yazyev A.J. Austin R. Cammi C. Pomelli J.W. Ochterski R.L. Martin K. Morokuma

-
- V.G. Zakrzewski G.A. Voth P. Salvador J.J. Dannenberg S. Dapprich A.D. Daniels Ö. Farkas J.B. Foresman J.V. Ortiz J. Cioslowski D.J. Fox Gaussian 09, Revision A.1. Gaussian. *Inc., Wallingford CT*, 2009.
- [59] Jürgen Seidel and Steffen Hausdorf, Felix Baitalow and Florian O. R. L. Mertens. Gaseous species as reaction tracers in the solvothermal synthesis of the zinc oxide terephthalate mof-5. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111((20)):4259–4266, 2007.
- [60] Keiter Ellen A. Huheey, James. *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Universidad Iberoamericana, México, 4ta edition, 2004.
- [61] L.Ya.; Bykova T.A.; Marcus Yizhak Smirnova, N.N.; Tsvetkova. Thermodynamic properties of n,n-dimethylformamide and n,n-dimethylacetamide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(11):1508–1513., 2007.
- [62] Van Ness H.C. Abbott M.M. Smith, J.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Mcgraw-Hill, 2005.
- [63] John Wiley and Sons. *Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers*. Wiley-Alche, 2012.
- [64] G.F. Yukhno and A.Z. Bikkulov. Enthalpies of combustion and formation of benzenecarboxylic acids. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 45:924–925, 1971.
- [65] Author Cathy Alan A., Bill B. Microstructural study of the formation mechanism of metal-organic framework mof-5. *CrystEngComm*, 16(6):1064–1070, 2014.
- [66] H. F. Greer, Y. Liu, A. Greenaway, P. A. Wright, and W. Zhou. Synthesis and formation mechanism of textured mof-5. *Crystal Growth and Design*, 16(4):2104–211, 2016.
- [67] David R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 85^{va} edition, 2004.
- [68] Peter J. Mohr and Barry N. Taylor. Codata recommended values of the fundamental physical constants: 1998. *Rev. Mod. Phys.*, 72:351–495, Apr 2000.

Apéndices

Apéndice A

Diagramas de Hagg's para los sistemas: níquel(II)/1,3,5-bencenotricarboxilato/2-metilimidazolato

A.1. Reacción de la coordinación del trimesiato al níquel (II)

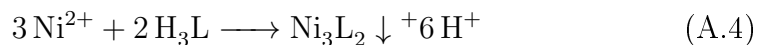
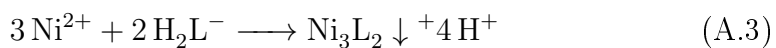
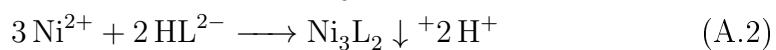
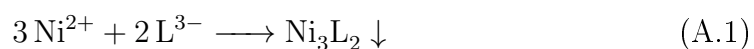


Tabla A.1: Constantes de equilibrio de la coordinación del trimesiato al níquel (II).

Constante de equilibrio	Función pL
$K_f = \frac{1}{[Ni^{2+}]^3[L^{3-}]^2}$	$pL = \frac{-pK_f - 3pM}{2}$
$K_f K_{a3}^2 = \frac{[H^+]^2}{[Ni^{2+}]^3[HL^{2-}]^2}$	$pL = \frac{-pK_f - 3pM}{2} - pK_{a3} + pH$
$K_f K_{a3}^2 K_{a2}^2 = \frac{[H^+]^4}{[Ni^{2+}]^3[H_2L^{2-}]^2}$	$pL = \frac{-pK_f - 3pM}{2} - pK_{a3} - pK_{a2} + 2pH$
$K_f K_{a3}^2 K_{a2}^2 K_{a1}^2 = \frac{[H^+]^6}{[Ni^{2+}]^3[H_3L^{2-}]^2}$	$pL = \frac{-pK_f - 3pM}{2} - pK_{a3} - pK_{a2} - pK_{a1} + 3pH$

A.2. Formación de los complejos del 2-MeIm y níquel (II)

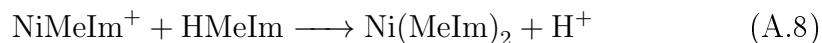
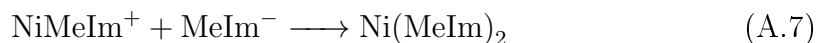


Tabla A.2: Constantes de equilibrio de los complejos de níquel (II) con 2-MeIm.

Constante de equilibrio	Función pL
$\beta_1 = \frac{[NiMeIm^+]}{[Ni^{2+}]^3[MeIm^-]}$	$pL = \log \beta_1$
$\beta_1 K_a = \frac{[NiMeIm^+][H^+]}{[Ni^{2+}][HMeIm]}$	$pL = \log \beta_1 - pK_a + pH$
$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{[Ni(MeIm)_2]}{[NiMeIm^+][MeIm^-]}$	$pL = \log \beta_2 - \log \beta_1$
$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{[Ni(MeIm)_2][H^+]}{[NiMeIm^+][HMeIm]}$	$pL = \log \beta_2 - \log \beta_1 - pK_a + pH$

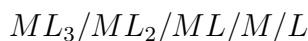
A.3. Ecuaciones para la construcción del diagrama de distribución de especies del ácido trimésico

Un diagrama de distribución de especies consiste en una representación gráfica que permite que identificar la variación de las diferentes especies que se encuentran en el equilibrio de un ácido poliprótico. Por medio de una función, que es la fracción molar de cada especie respecto al pH.

La fracción molar de cada una de las especies, es igual a la concentración en el equilibrio de una determinada especie, sobre la concentración analítica:

$$a_i = \frac{i}{C_i}$$

Para un sistema polidonador ML_3 como el ácido trimésico, su representación general:



El ácido trimésico tiene tres constantes de acidez y tiene cuatro especies producto de su desprotonación. Entonces la fracción molar para cada una de las especies, se representa de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\alpha_{H_3BTC} &= \frac{H_3BTC}{C_{H_3BTC}} \\ \alpha_{H_2(BTC)^-} &= \frac{H_2(BTC)^-}{C_{H_2(BTC)^-}} \\ \alpha_{H(BTC)^{2-}} &= \frac{H(BTC)^{2-}}{C_{H(BTC)^{2-}}} \\ \alpha_{(BTC)^{3-}} &= \frac{(BTC)^{3-}}{C_{(BTC)^{3-}}}\end{aligned}$$

La concentración analítica es la suma de todas las concentraciones al equilibrio:

$$C_{H_3BTC} = [H_3BTC] + [H_2(BTC)^-] + [H(BTC)^{2-}] + [(BTC)^{3-}]$$

En la siguientes tablas se muestran las reacciones de desprotonación del ácido trimésico y su respectiva constante de acidez.

Tabla A.3: Equilibrios de disociación sucesivos

Equilibrio de disociación sucesivo	Equilibrio de disociación sucesivo
$H_3A \rightleftharpoons H^+ + H_2A^-$	$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3A]}$
$H_2A^- \rightleftharpoons H^+ + HA^{2-}$	$K_{a2} = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{[H_2A^-]}$
$HA^{2-} \rightleftharpoons H^+ + A^{3-}$	$K_{a3} = \frac{[H^+][A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$

Tabla A.4: Equilibrios de disociación globales

Equilibrio de disociación globales	Equilibrio de disociación globales
$H_3BTC \rightleftharpoons H^+ + H_2BTC^-$	$K_{a1} = 10.43$
$H_2BTC^- \rightleftharpoons H^+ + HBTC^{2-}$	$K_{a2} = 9.93$
$HBTC^{2-} \rightleftharpoons H^+ + BTC^{3-}$	$K_{a3} = 10.63$

Para cada constante se despeja el término de la concentración de cada una de las especies desprotonadas:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2A^-]}{[H_3BTC]}$$

$$[H_3BTC] = \frac{[H^+][H_2A^-]}{K_{a1}}$$

Poniendo todas las especies en términos de la especie más desprotonada:

$$[H_2(BTC)^-] = \frac{[H^+][BTC^{3-}]}{K_{a2}K_{a3}}$$

$$[H_3BTC] = \frac{[H^+][BTC^{3-}]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Sustituyendo en la expresión de la concentración analítica:

$$C_{H_3BTC} = [BTC^{3-}] \left\{ \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + 1 \right\}$$

$$C_{H_3BTC} = [BTC^{3-}] \left\{ \frac{[H_3O^+]^3 + K_{a1}[H_3O^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right\}$$

Sustituyendo en las fracciones molares:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{\text{H}_3\text{BTC}} &= \frac{\text{H}_3\text{BTC}}{C_{\text{H}_3\text{BTC}}} \\
 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{n} \\
 \alpha_{\text{H}_2(\text{BTC})^-} &= \frac{\text{H}_2(\text{BTC})^-}{C_{\text{H}_2(\text{BTC})^-}} \\
 &= \frac{K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{n} \\
 \alpha_{\text{H}(\text{BTC})^{2-}} &= \frac{\text{H}(\text{BTC})^{2-}}{C_{\text{H}(\text{BTC})^{2-}}} \\
 &= \frac{K_{a1} K_{a2} [\text{H}_3\text{O}^+]}{n} \\
 \alpha_{(\text{BTC})^{3-}} &= \frac{(\text{BTC})^{3-}}{C_{(\text{BTC})^{3-}}} \\
 &= \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a2}}{n}
 \end{aligned}$$

A partir de las ecuaciones anteriores, se construye el diagrama de distribución de especies en excel.

A.4. Experimentos preliminares de la síntesis del NiBTC

Tabla A.5: Experimentos exploratorios de la síntesis hidrotermal del bencenotricarboxilatos de níquel.

No.	r^\dagger	$T, ^\circ\text{C}$	Fases ††
1	2:1.5:1*	170	1b, 1a
2	2:1.5:1.5	170	1c
3	2:1:1.5	170	1c, 1b
4	2:1:1	170	1c
5	1:1.5:1.5	170	
6	2:1.5:1*	180	1b, 1a
7	2:1.5:1.5	180	1c
8	2:1:1.5	180	1c
9	2:1:1	180	1c
10	1:1.5:1.5	180	1c, 1b
11	1:1:1	170	1b + fase no identificada
12	1:1:1.5	170	1a, 1b
13	1:1.5:1	170	1a, 1c
14	1.5:1:1	170	1a, 1b
15	1:1.5:1.5	170	1c
16	1:1:1	180	1b + fase no identificada
17	1:1:1.5	180	1a, 1b
18	1:1.5:1	180	1a, 1c
19	1.5:1:1	180	1a, 1b
20	1:1.5:1.5	180	1a
21	1.15:1:1	180	1a
22	1.15:1:1.5	180	1a, 1b
23	1.15:1.5:1	180	1a
24	1:1.15:1.15	180	1a, 1b

\dagger r es la relación molar: (sal : H_3BTC : 2-meIm), donde 2-meIm es el 2-metilimidazol.

$\dagger\dagger$ Composición de fases del precipitado determinada por un análisis cualitativo de fases de rayos X.

Apéndice B

Propiedades termodinámicas de las especies participantes en la síntesis del bencenotricarboxilato de níquel

APÉNDICE B. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Tabla B.1: Entalpía [kJ/mol], energía libre de Gibbs [kJ/mol] y entropía [kJ/(mol·K)] de las especies participantes en la síntesis del NiBTC^[67, 68].

Fórmula	Sólido			Líquido			Gas		
	ΔH°	ΔG°	S°	ΔH°	ΔG°	S°	ΔH°	ΔG°	S°
C	0.0		5.7				716.7	671.3	158.1
H ₂							0		130.7
O ₂							0		205.2
NO ₂							33.2	51.3	240.1
N ₂ O							81.6	103.7	220.0
H ₂ O				-285.8	-237.1	70.0	-241.8	-228.6	188.8
C ₉ H ₆ O ₆	-1160.4 ^[64]								
C ₂ H ₇ N				-43.9	70.0	182.3	-18.8	68.5	273.1
C ₃ H ₇ NO				-239.3			-192.4		
N ₂							0		191.6
CO ₂							-393.5	-394.4	213.8
NO							91.3	87.6	210.8
Ni(NO) ₃							-468.6	-268.5	164.0

Apéndice C

Espectros de masas de la solución remanente

Espectro de masas de la dimetilamina, identificada en la solución remanente de la síntesis de NiBTC.

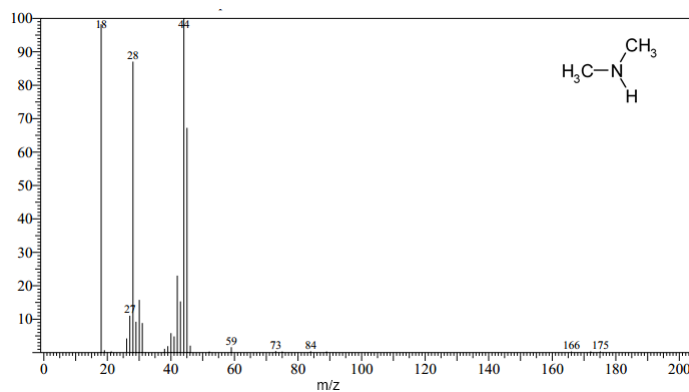


Figura C.1: Espectro de masas de la dimetilamina

Espectro de masas del 2-metilimidazol, identificado en la solución remanente de la síntesis de NiBTC.

APÉNDICE C. ESPECTROS DE MASAS DE LA SOLUCIÓN
REMANENTE

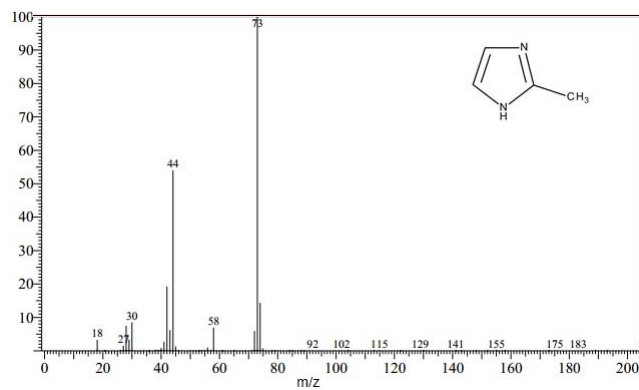


Figura C.2: Espectro de masas del 2-metilimidazol

Apéndice D

Determinación de la constante de equilibrio del NiBTC a partir del potencial de Helmholtz

D.1. Determinación de la constante de equilibrio a T y V constantes

El potencial termodinámico que describe las condiciones de equilibrio de la síntesis hidrotermal (T y V constantes), es el potencial de Helmholtz $H(T, V, n)$.

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{D.1})$$

En el equilibrio el cambio del potencial de Helmholtz es cero.

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{D.2})$$

Teniendo T, V y la suma de los componentes del trabajo químico constantes. La condición de equilibrio químico se expresa como:

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{D.3})$$

Para una reacción química, la ecuación D.3 puede expresarse como:

APÉNDICE D. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE
EQUILIBRIO DEL NIBTC

$$\sum_{i=1}^r \nu_i A_i = 0 \quad (\text{D.4})$$

El potencial químico para cada componente A_i , se define a su vez como una función de la actividad (*mathit{a}_i*). La actividad de un componente es proporcional a su potencial químico, por lo que constituye una medida del mismo para cada componente. Por lo tanto, se esta expresión se puede escribir como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{D.5})$$

Sustituyendo en la ecuación (D.3), obtenemos:

$$\sum_{i=1}^r (\mu_i + RT \ln a_i) dn_i = 0 \quad (\text{D.6})$$

Suponiendo que la composición inicial del sistema viene dada por n_i^0 para $i= 1..n$, entonces el número de moles de la sustancia i -ésima evoluciona a lo largo del tiempo según la expresión:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad (\text{D.7})$$

Donde ξ , se define como el avance de reacción, que es la transformación de los reactivos en productos.

$$\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\text{D.8})$$

Diferenciando los incrementos ν_i , se obtiene:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (\text{D.9})$$

Sustituyendo la ecuación (D.9) en la condición de equilibrio químico (ecuación (D.6)), se obtiene la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^r (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \nu_i d\xi = 0 \quad (\text{D.10})$$

Como el incremento $d\xi$ no depende del índice i y de acuerdo a la ecuación (D.5), la condición de equilibrio se simplifica a:

APÉNDICE D. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE
EQUILIBRIO DEL NIBTC

$$\sum_{i=1}^r \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = 0 \quad \sum_{i=1}^r \nu_i (\mu_i) = 0 \quad (\text{D.11})$$

De la ecuación (D.11) despejamos la suma de potencial químico estándar:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0 = - \sum_{i=1}^r \nu_i RT \ln a_i \quad (\text{D.12})$$

De esta expresión y dado que el potencial químico es la variación de energía libre del sistema, a un cambio infinitesimal en el número de moles del componente i cuando la temperatura, el volumen y la cantidad de moles de los otros componentes se mantienen constantes. Por lo tanto, se puede expresar de la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0 = - \sum_{i=1}^r \nu_i F_i^0 = \Delta_r F^0 \quad (\text{D.13})$$

Donde la expresión F_i^0 por definición se conoce como la energía libre estándar por mol de i . Mientras que $\Delta_r F^0$ es la energía libre estándar de reacción para Helmholtz, resultado de la diferencia de la energía libre estándar por mol entre los productos y reactivos.

Expresando la suma de logaritmos de las actividades (ecuación D.12) como el logaritmo del producto de actividades:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0 = - \sum_{i=1}^r \nu_i RT \ln a_i = RT \sum_{i=1}^r \ln (a_i)^{\nu_i} = RT \ln \prod (a_i)^{\nu_i} \quad (\text{D.14})$$

Usando este resultado y reescribiendo la ecuación D.12:

$$\Delta_r F^0 = -RT \ln \prod_{i=1}^r (a_i)^{\nu_i} \quad (\text{D.15})$$

Como la energía libre estándar de reacción para Helmholtz, no depende de la composición, por consecuencia, la condición de equilibrio puede expresarse como el producto de las actividades:

$$K_a = \prod_{i=1}^r (a_i)^{\nu_i} \quad (\text{D.16})$$

APÉNDICE D. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE
EQUILIBRIO DEL NIBTC

A esta expresión se le conoce como la constante de equilibrio, la cual es independiente de la composición. Dada la ecuación D.26, esta se puede expresar de la siguiente forma:

$$-\Delta_r F^0 = RTK_a \quad (\text{D.17})$$

$$K_a = e^{-\frac{\Delta_r F^0}{RT}} \quad (\text{D.18})$$

D.2. Determinación de la entalpía de formación a T y V constantes

Como se mencionó anteriormente, como las condiciones de equilibrio de la síntesis hidrotermal (T y V constantes), el potencial termodinámico que se ajusta a esas condiciones es el potencial de Helmholtz $H(T, V, n)$. Considerando que $dV=0$, $dT=0$ y $dN=0$, el cambio del potencial de Helmholtz se expresa de acuerdo a la ecuación D.3.

De la definición de Entalpía

$$H = U + PV \quad (\text{D.19})$$

La diferenciación de la entalpía a presión constante:

$$dH = dU + PdV + Vdp \quad (\text{D.20})$$

Dado que:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{D.21})$$

Se llega a la siguiente expresión:

$$dH = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + PdV + VdP \quad (\text{D.22})$$

Simplificando términos, la expresión anterior se puede simplificar de la siguiente forma:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{D.23})$$

APÉNDICE D. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE
EQUILIBRIO DEL NIBTC

Sustituyendo la expresión D.3 en la ecuación D.23, y suponiendo que la composición no varia ($dN=0$) y que dP no es constante, se obtiene:

$$dH = TdS + VdP + dF \quad (D.24)$$

Dado que la entalpía total no puede ser medida directamente, pero si la variación de entalpía:

$$\Delta H = T\Delta S + V\Delta P + \Delta F \quad (D.25)$$

Despejando el potencial de Helmholtz estándar de reacción:

$$\Delta F_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ - v\Delta P \quad (D.26)$$

Dada la expresión de la ecuación D.26, la determinación de la constante de equilibrio del NiBTC, debe ser recalculada. Considerando la contribución de $v\Delta P$ en la expresión del potencial de Helmholtz estándar de reacción.

$$K_a = e^{-\frac{\Delta_r F^\circ}{RT}} \quad (D.27)$$