



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

Incorporación de pirazina y 4,4'-bipiridina en estructuras
laminares de tetracianoniquelatos: síntesis, estructura,
adsorción y separación de gases

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

ANA ADELA LEMUS SANTANA



TUTOR: Luis Felipe del Castillo Dávila

AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

A la **UNAM**

Por la universalidad de su pensamiento. Por educar mi espíritu.

Al Dr. **LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA**

Por la oportunidad de formar parte de un proyecto de amplios alcances y perspectivas. Por su inamovible confianza y su inquebrantable apoyo.

Al Dr. **JORGE BALMASEDA ERA**

Por la enriquecedora colaboración establecida.
Por las incontables aportaciones tanto al proyecto, como a mi persona.

Al Dr. **MARIO BASTERRECHEA REY**

Por su generosa enseñanza sobre la Química y sobre la vida.

A las Dras. **NORAH BARBA Y ELIZABETH CHAVIRA** (Miembros del CT)

por su tiempo, sugerencias y apoyo. Por las facilidades otorgadas para la adquisición de los espectros electrónicos.

Al Dr. **EDILSO REGUERA**

por la orientación y el apoyo brindados

A la Dra. **ESTRELLA RAMOS**

por el tiempo y el empeño dedicados a enriquecer esta tesis.

Al Dr. **JOELIS RODRIGUEZ HERNÁNDEZ** y la M. en C. **PAULA VERA-CRUZ**

por la determinación de las estructuras cristalinas.

A la M. en C. **BERENICE TORRUCO BACA**
por los análisis de Cromatografía Gaseosa Inversa

Al I. Q. **ESTEBAN FREGOSO ISRAEL**
por la obtención de las curvas termogravimétricas.

Al M. en C. **SALVADOR LOPEZ MORALES**
por los análisis de Cromatografía acoplada a Masas.

Al Dr. **ROBERTO Y. SATO-BERRÚ**
Por la adquisición de los espectros Raman

Al Dr. **JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES**
por las facilidades otorgadas en la adquisición de espectros IR

Al Q. **MIGUEL ÁNGEL CANSECO MARTÍNEZ**
por la invaluable asistencia técnica

Al M. en C. **OMAR NOVELO PERALTA**
por los análisis de EDS y las micrografías

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**)
por la beca otorgada durante mis estudios (número de registro 166352).

A los proyectos: 23-06 **IMPULSA** y **DGAPA-IN-119606**, **IN-115708**, **IN-112109**,
SEP-CONACYT 61541, y **CONACYT 82964**.

por el apoyo financiero a las investigaciones realizadas

A **Cecy, Elia, Héctor, Michel, Juli, Román y Leo**
por su inagotable cariño y paciencia

A mis **AMIGOS** por hacer de mi mundo un arcoiris.

A la **VIDA**

--Treat people as if they were what they ought to be and you help them to become what they are capable of being---
Johann Wolfgang von Goethe

Este trabajo se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones en
Materiales de la UNAM. Ciudad Universitaria. Delegación
Coyoacán. México, D.F.

Algunos de los resultados de este trabajo, se presentaron en los siguientes eventos
nacionales e internacionales:

**“Characterization of 4,4'-bipyridine-pillared compound
[Ni(bipy)Ni(CN)₄]·7H₂O·2(bipy) using N₂ sorption”.**

Second International Symposium Advanced micro- and mesoporous materials.
Varna, Bulgaria. Septiembre 2007.

“Pillared Tetracyanonickelate Ni(II) compound as VOC's adsorbent”.

Tercer Simposio Internacional de Química. Santa Clara, Cuba
Junio 2007.

**“Adsorption and separation of linear and branched hydrocarbons by
nanoporous pyrazine pillared tetracyanonickelate”**

Fifth international topical meeting on nanostructured materials and
nanotechnology
NANOTECH 2008
Noviembre 2008, Cd. de México, México



Resumen

El presente trabajo de Tesis Doctoral tiene como objeto de estudio los materiales tetracianoniquelato $[MNi(CN)_4]$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd , como compuestos laminares en cuya estructura se incorporan las moléculas orgánicas L [$L =$ pirazina (pyz) o 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy)] y generan compuestos útiles como adsorbentes y tamices de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

El objetivo general es la síntesis de compuestos con enrejados 3D porosos a través de la coordinación de ligantes nitrogenados bidentados que funcionen como pilares en estructuras laminares de tetracianoniquelato de metales de transición, como sistemas modelo de materiales porosos moleculares.

Para alcanzar tal objetivo, se estableció una estrategia de síntesis que involucra la coordinación de bloques moleculares con la intención de favorecer el control del tamaño de poro y la funcionalidad química de la superficie interna. Las técnicas de análisis y caracterización empleadas fueron: análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X de polvos y cromatografía gaseosa inversa.

Se sintetizaron seis fases puras de compuestos 2D hidratados del tipo $M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot yH_2O$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd como sistemas 2D modelo. De ellos, el compuesto $Mn(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$ no ha sido reportado con anterioridad. Se procedió a un análisis sistemático de sus propiedades: energías de enlace relativas, cristalinidad, estabilidad térmica y estructura electrónica.

Se sintetizaron seis fases puras de compuestos 3D del tipo $[M(L)_nNi(CN)_4]$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd , $L =$ pyz o bipy, $n = 1$ ó 2 . Se procedió a un análisis sistemático de sus propiedades: energías de enlace relativas, estabilidad térmica, estructura electrónica y estructura cristalina. Se determinaron dos tipos de estructuras microporosas con poros y canales bien definidos. Por primera vez se reporta una coordinación heteronuclear de la pyz. Se estudió el acceso a la porosidad de los dos tipos de materiales (2D y 3D) y el compuesto $Ni(pyz)[Ni(CN)_4]$ presenta utilidad como tamiz molecular.



Abstract

This doctoral thesis aims to study the materials tetracyanonickelate $[\text{MNi}(\text{CN})_4]$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ y Cd such as laminar compounds in whose structure it is possible to incorporate organic molecules L [$\text{L} = \text{pyrazine (pyz)}$ or $4,4'$ -bipyridine ($4,4'$ -bipy)] to yield useful compounds as sieves and adsorbents of volatile organic compounds (VOCs).

The overall objective is the synthesis of compounds with porous 3D lattices through the coordination of bidentate nitrogen ligands that function as pillars between laminar structures of transition metals tetracyanonickelates compounds, as model systems of porous molecular materials.

To achieve this goal, a synthetic strategy was established; involving the coordination of molecular building blocks in order to promote the control of pore size and chemical functionality of the inner surface. The analysis and characterization techniques used were: elemental analysis, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction of powders and inverse gas chromatography.

Six 2D pure hydrated compounds of the type $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}[(\text{CN})_4] \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ and Cd were synthesized as 2D model systems. Of these, the compound $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has not been previously reported. A systematic analysis of properties related to binding energies, crystallinity, thermal stability and electronic structure was carried out.

Six 3D pure compounds of the type $\text{M}(\text{L})_n\text{Ni}[(\text{CN})_4]$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ and Cd , $\text{L} = \text{pyz}$ or bipy , $n = 1$ or 2 were synthesized. A systematic analysis of properties related to binding energies, crystallinity, thermal stability and electronic structure was carried out.

Two types of microporous structures with well-defined pores and channels were identified. Heteronuclear coordination of pyz is reported for the first time. Access to the porosity of the two types of materials (2D and 3D) was investigated. Among synthesized compounds, $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ compound is useful as molecular sieve.



Índice de contenido

Resumen	7
Abstract	9
Índice de contenido	11
Índice de tablas	14
Índice de figuras	15
Índice de esquemas	17
Motivación.....	19
Objetivos	21
Presentación del trabajo.....	22
Capítulo 1. Antecedentes	23
1.1. Sólidos laminares. Propiedades e importancia práctica	23
1.2. Incorporación de pilares en sólidos laminares	24
1.3. Porosidad y forma de caracterizarla	26
1.4. Materiales porosos.....	29
1.5. Polímeros de coordinación	30
1.6. Cianometalatos. Compuestos de Inclusión de Hofmann.....	32
1.7. Incorporación de pilares en tetracianometalatos	35
Capítulo 2. Parte Experimental	39
2.1. Familias de materiales sintetizados	39
2.2. Síntesis de las familias de materiales	39
2.2.1. Materiales laminares hidratados	39
2.2.1.1. Síntesis de $Mn(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$, (1), $Co(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$, (2) y $Ni(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$, (3a).....	39
2.2.1.2. Síntesis de $Ni(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 2H_2O$, (3b)	40
2.2.1.3. Síntesis de $Zn[Ni(CN)_4]$, (4)	40
2.2.1.4. Síntesis de $Cd[Ni(CN)_4]$, (5)	40
2.2.2. Materiales con pirazina (pyz) como molécula pilar	41
2.2.2.1. Síntesis de $Mn(pyzo)_2[Ni(CN)_4]$, (6), $Co(pyzo)_2[Ni(CN)_4]$, (7), $Zn(pyzo)_2[Ni(CN)_4]$, (8), $Cd(pyzo)_2[Ni(CN)_4]$, (9) y $Ni(pyzo)[Ni(CN)_4]$, (10).	41
2.2.3. Materiales con 4,4'-bipiridina como molécula pilar	41
2.2.3.1. Síntesis de $Ni(bipy)[Ni(CN)_4]$, (11),	41
2.3. Técnicas empleadas en la caracterización	42
2.3.1. Espectroscopia IR.....	42
2.3.2. Espectroscopia Raman	42
2.3.3. Espectroscopia Uv-Vis-NIR.....	43
2.3.4. Difracción de rayos-X de polvos.....	43
2.3.5. Termogravimetría.....	44
2.3.6. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas	44
2.3.7. Análisis químico elemental	45
2.3.8. Susceptibilidad magnética.....	45
2.3.9. Microscopía electrónica de barrido	45
2.3.10. Espectroscopia de Absorción Atómica.....	45
2.3.11. Fisisorción de moléculas sonda (Isotermas de N_2 , H_2 y CO_2).....	46

2.3.11.1.	Registro de las isotermas de adsorción.....	46
2.3.11.2.	Cromatografía gaseosa inversa.....	47
2.3.11.3.	Registro de los perfiles cromatográficos	47
2.3.11.4.	Procesamiento de los datos de cromatografía	47
Capítulo 3.	Síntesis de compuestos 3D del tipo $M(L)_n[Ni(CN)_4]$, $L = \text{pyz}$ o bipy , $n = 1$ ó 2 , a través de exfoliación de los compuestos $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$; $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ y Cd	49
3.1.	Formación de las hojas poliméricas por el método de precipitación	51
3.1.1.	Síntesis de compuestos laminares hidratados $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $M = \text{Mn}$ (1), Co (2), Ni (3a), $\text{Ni}(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$, (3b), $\text{Zn}[Ni(CN)_4]$, (4) y $\text{Cd}[Ni(CN)_4]$, (5).....	51
3.1.2.	Caracterización por espectroscopia vibracional	51
3.1.3.	Caracterización por difracción de rayos X de polvos.....	61
3.1.4.	Exploración de la reactividad de los compuestos laminares $\text{Ni}(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ frente a pirazina.....	64
3.2.	Exfoliación de los compuestos laminares hidratados mediante modulación de pH usando ácido cítrico como agente dispersante.....	65
3.3.	Adición de disoluciones de pyz o bipy . Precipitación de los compuestos mediante reajuste del pH.	69
3.3.1.	Síntesis de $M(\text{pyz})_2[Ni(CN)_4]$, $M = \text{Mn}$ (6), Co (7), Zn (8), Cd (9), $\text{Ni}(\text{pyz})[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ (10), $\text{Ni}(\text{bipy})[Ni(CN)_4]$, (11)	69
3.3.2.	Caracterización por espectroscopia vibracional	70
3.3.3.	Caracterización por difracción de rayos X de polvos.....	78
3.3.4.	Termodifracción de $\text{Ni}(\text{bipy})[Ni(CN)_4]$, 11	80
3.4.	Detección de residuos orgánicos en los compuestos 10 y 11 por medio de cromatografía de gases acoplada a masas. Purificación por medio de termodesorción.	81
3.4.1.	Purificación por termodesorción de los compuestos 10 y 11	82
3.5.	Conclusiones parciales	83
Capítulo 4.	Estabilidad Térmica, Estructura Electrónica y Estructura Cristalina	85
4.1.	Compuestos laminares hidratados $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $M = \text{Mn}$ (1), Co (2), Ni (3a), $\text{Ni}(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$, (3b), $\text{Zn}[Ni(CN)_4]$, (4) y $\text{Cd}[Ni(CN)_4]$, (5).....	85
4.1.1.	Análisis termogravimétricos (TG).....	85
4.1.2.	Análisis de espectroscopia Uv-vis.....	88
4.1.3.	Análisis de difracción de rayos X de polvos	93
4.2.	Compuestos con pyz y bipy $M(\text{pyz})_2[Ni(CN)_4]$, $M = \text{Mn}$ (6), Co (7), Zn (8), Cd (9), $\text{Ni}(\text{pyz})[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ (10), $\text{Ni}(\text{bipy})[Ni(CN)_4]$, (11)	98
4.2.1.	Análisis termogravimétricos (TG).....	98
4.2.2.	Análisis de espectroscopia Uv-Vis	101
4.2.3.	Análisis de difracción de rayos X de polvos	108
4.3.	Conclusiones parciales	116
Capítulo 5.	Accesibilidad a los Enrejados Porosos	119
5.1.	Accesibilidad a la región interlaminares de materiales laminares hidratados, caso del compuesto $\text{Co}(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	119
5.2.	Accesibilidad del enrejado poroso de $\text{Ni}(\text{bipy})[Ni(CN)_4]$, 11	121
5.3.	Accesibilidad al enrejado poroso de $M(\text{pyz})_2[Ni(CN)_4]$, $M = \text{Mn}$, (6); Co , (7); Zn , (8); Cd , (9)	123
5.4.	Accesibilidad del enrejado poroso de $\text{Ni}(\text{pyz})[Ni(CN)_4]$, 10	124
5.5.	Adsorción y difusión de compuestos orgánicos volátiles en el enrejado poroso de $\text{Ni}(\text{pyz})[Ni(CN)_4]$, 10	127

5.6. Separación de mezclas binarias usando el enrejado poroso de Ni(pyz)[Ni(CN) ₄], 10 como tamiz molecular	131
5.7. Conclusiones parciales	133
Conclusiones	135
Referencias	3
Anexo 1. Materias Primas	144
Anexo 2. Datos de cristalografía.....	148
Anexo 3. Cromatografía Gaseosa Inversa.....	155
Publicaciones.....	162

Índice de tablas

Tabla 1. Color, rendimiento, proporción metálica (obtenida por EDS) de $M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$	40
Tabla 2. Color, rendimiento y análisis elemental de $M(pyZ)_nNi(CN)_4$	42
Tabla 3. Condiciones experimentales de DRX aplicadas a los sólidos en estudio	44
Tabla 4. Compuestos tetracianoniquelato de metales de transición sintetizados y caracterizados en este trabajo	49
Tabla 5. Frecuencias de vibración características en IR y Raman* (cm^{-1}) de los compuestos laminares $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$, M=Mn, 1; Co, 2; Ni, 3a y 3b; Cd, 5 y $M[Ni(CN)_4] Zn$, 4	61
Tabla 6. Fases puras encontradas en los compuestos tetracianoniquelato hidratados de Mn, Co, Ni, Zn, Cd	63
Tabla 7. Frecuencias características en IR y Raman* de los materiales con pyz 6-10	75
Tabla 8. Frecuencias de vibración características en IR y Raman* del compuesto 11	78
Tabla 9. Datos cristalográficos de los compuestos hidrato $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$	94
Tabla 10. Datos de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos de $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$	97
Tabla 11. Datos cristalográficos de $M(pyZ)_2[Ni(CN)_4]$, M=Mn, 6; Co, 7; Zn, 8 y Cd, 9	109
Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de $M(pyZ)_2[Ni(CN)_4]$, M=Mn, 6; Co, 7; Zn, 8 y Cd, 9	109
Tabla 13. Datos cristalográficos de $Ni(pyZ)Ni(CN)_4 \cdot yH_2O$	114
Tabla 14. Distancias (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de $Ni(pyZ)[Ni(CN)_4]$, 10	115
Tabla 15. Propiedades físicas y químicas de los disolventes oxigenados empleados en sorción	120
Tabla 16. Datos moleculares de los diferentes adsorbatos usados	124
Tabla 17. Datos de adsorción con los diferentes adsorbatos usados	126
Tabla 18. Parámetros del perfil del pico: primer coeficiente de partición (K_1), segundo coeficiente de partición (K_2) y coeficiente de difusión global (D)	129
Tabla 19. Parámetros de separación: tiempo de retención (t_{Ri}), ancho (w_i), resolución y poder de separación	132
Tabla 20. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$; M= Mn y Ni	149
Tabla 21. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $Ni(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 2H_2O$	150
Tabla 22. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $M(pz)_2Ni(CN)_4$, M=Mn, Zn, Cd	151
Tabla 23. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $Ni(pz)Ni(CN)_4 \cdot nH_2O$	153

Índice de figuras

Figura 1. Características estructurales de los sólidos laminares	23
Figura 2. Esquema de clasificación de las isotermas según la IUPAC.	27
Figura 3. Coordinación del complejo aniónico tetracianoniquelato hacia metales octaédricos para formar estructuras poliméricas bidimensionales.	33
Figura 4. Estructura anfitriona del clatrato de anilina tipo Hofmann, $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. No se muestran las moléculas huésped. Fe octaédrico, coordinado por dos ligantes NH_3 en posiciones trans; $\text{Ni}(\text{CN})_4$: plano cuadrado. Imagen tomada de <i>J. Phys. Chem Solids</i> 57 (1996) 1073-1078.	34
Figura 5. Incorporación de pyz como molécula pilar en la región de compuestos laminares hidratados tetracianoniquelato de metales de transición tal como se anticipa en función de la geometría de los bloques moleculares	36
Figura 6. Proyección a lo largo del eje <i>c</i> de las láminas $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Se observa la suave ondulación de las mismas al mantener moléculas de agua en arreglos hexagonales.	36
Figura 7. Patrones de difracción de $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, M = Mn, 1; Co, 2; Ni, 3a.	62
Figura 8. Patrón de difracción del compuesto 11, muestra sometida a calentamiento durante 2 h a 200°C.	79
Figura 9. Difractogramas del compuesto 11 a medida que se incrementa la temperatura de la muestra.	80
Figura 10. Curvas TG de la serie isoestructural $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, M=Mn, Co, Ni	86
Figura 11. Curva TG de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	87
Figura 12. Espectros electrónicos de compuestos laminares $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, M=Mn, Co, Ni	88
Figura 13. Tendencias de $\nu(\text{CN})$ y de la energía de la transición $2b_{1g} \leftarrow 2e_g$. en 1, 2y 3a	90
Figura 14. Espectro electrónico del compuesto $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3b	91
Figura 15. Celda unitaria de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, modelo de la familia isoestructural de 1, 2 y 3a. Plano ab paralelo al plano del documento.	93
Figura 16. Celda unitaria de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Plano ab paralelo al plano del documento.	96
Figura 17. Curvas TG características de los diferentes tipos de compuestos 3D: $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, 9; $\text{M}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, 10; y $\text{M}(\text{bipy})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, 11	99
Figura 18. Espectros electrónicos de $\text{Cd}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, 9 y de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	102
Figura 19. Espectros electrónicos de la familia $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, M = Mn, 6; Co, 7; Zn, 8	103
Figura 20. Correlación positiva entre la $\nu(\text{CN})$ y la energía de la transición más energética en los espectros electrónicos 6, 7 y 8.	105
Figura 21. Espectro electrónico del compuesto 10.	105
Figura 22. Espectro electrónico del compuesto 11.	107
Figura 23. a) Coordinación heteronuclear de pirazina en $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, M=Zn. Plano ab paralelo al plano del documento. b) Esquema de numeración.	111
Figura 24. Conformación de silla en el macrociclo $\text{M}_2\text{Ni}_2(\text{CN})_4$ en $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Por claridad, sólo se muestran los N de pyz en las posiciones axiales	113
Figura 25. Empaquetamiento atómico de $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ visto a través del eje b.	114
Figura 26. Esquema de numeración empleado en la designación de los átomos del compuesto 10.	115

Figura 27. Detección por IR de la intercalación de disolventes oxigenados en $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	121
Figura 28. Isoterma de N_2 del compuesto 11 a 210°C y 320°C	122
Figura 29. Curvas de adsorción de H_2 (75 K) y CO_2 (273 K) en $\text{Zn}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ en largos tiempos de equilibrio de (60 s), comportamiento representativo de la familia de compuestos 6,7,8 y 9.....	124
Figura 30. Sistema de canales en el compuesto 10. Vista a través del eje de coordinación de la pyz, eje <i>c</i> . Se omitieron los hidrógenos por claridad.	125
Figura 31. Isotermas de adsorción de H_2 , CO_2 y N_2 en el compuesto 10.....	126
Figura 32. Empaquetamiento atómico de $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ a) visto a través del eje <i>b</i> y b) visto a través del eje <i>c</i>	127
Figura 33. Variación del coeficiente de difusión global con el primer coeficiente de los dos términos de expansión de la isoterma. En el recuadro el ajuste lineal (punteado separado) y 99% de intervalo de confianza (punteado continuo) de los puntos metanol, etanol y hexano. La pendiente se fijó a cero.....	130
Figura 34. Cromatograma idealizado mostrando el pico del “aire” y los picos de dos componentes, ilustrando los símbolos cromatográficos.....	156

Índice de esquemas

Esquema 1. Inserción lateral de un espaciador molecular en una arcilla laminar.....	25
Esquema 2. Compuestos 2D y 3D sintetizados en este trabajo a partir de los metales M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd, y los bloques moleculares [Ni(CN) ₄] y L, L= pyz , bipy.	39
Esquema 3. Método de síntesis empleado en este trabajo para incorporar pyz o bipy en tetracianoniquelatos de metales de transición	51
Esquema 4. Estructura idealizada de las hojas poliméricas M(H ₂ O) ₂ [Ni(CN) ₄].....	53
Esquema 5. Diagrama de OM del grupo CN. El orbital ocupado de más alta energía se encuentra resaltado.....	53
Esquema 6. Esquema de niveles energéticos para [Ni(CN) ₄] ²⁻ , plano cuadrado, en los que el ligante CN presenta un sistema de orbitales π. El orbital ocupado de más alta energía se encuentra resaltado.....	55
Esquema 7. Repercusión de las interacciones por puente de hidrógeno en las vibraciones de la red de los polimorfos Ni(H ₂ O) ₂ [Ni(CN) ₄]·yH ₂ O.....	58
Esquema 8. Ni(H ₂ O) ₂ [Ni(CN) ₄]·yH ₂ O a) Fase K, y = 2 (3b) y b) Fase L ₀ , y = 4 (3a). Los círculos atravesados con una cruz representan al Ni D _{4h} y los círculos blancos a Ni O _h	63
Esquema 9. Distribución de especies del ácido cítrico en disolución acuosa	66
Esquema 10. Posibles modos de coordinación de los iones citrato con las hojas poliméricas de tetracianoniquelato de metales de transición, que favorecen la exfoliación	67
Esquema 11. Estructura esperada por incorporación de pyz a compuestos laminares hidratados tetracianoniquelato de metales de transición.....	69
Esquema 12. Transiciones b _{1g} ←2e _g , b _{1g} ←b _{2g} (d-d) en el [Ni(CN) ₄]. Tomado del trabajo de Hummel ⁹⁵	89
Esquema 13. Diagrama parcial de niveles de energía para un ión d ⁸ en un campo octaédrico en el que se muestran los estados triples, entre los que tienen lugar las transiciones permitidas por espín, además del estado singulete más bajo.....	91
Esquema 14. Transiciones electrónicas b _{1g} ←b _{2g} y a _{2u} ← a _{1g} características de [Ni(CN) ₄]	92
Esquema 15. Deslocalización electrónica posible en el sistema M(pyz) ₂ [Ni(CN) ₄], M = Mn, Co y Zn.....	104



Introducción

Motivación

El interés que generan los materiales porosos, se basa en que poseen espacios de tamaño nanométrico donde ocurren fenómenos en sus superficies, y a través del seno del material, como consecuencia de su habilidad para interactuar con iones, átomos y moléculas. Lo anterior se combina con un interés comercial en su aplicación en áreas como separación, intercambio iónico, almacenamiento, y catálisis heterogénea y muchas de ellas se benefician del alto orden que se puede alcanzar en sólidos como las zeolitas. Tal habilidad de realizar una función deseada en una aplicación particular, está relacionada directamente con la distribución de tamaños, formas y volumen de los espacios vacíos. De acuerdo a la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), los poros de los sólidos se clasifican de acuerdo al tamaño: microporos (hasta 2 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y macroporos (mayores a 50 nm). La clasificación convencional en cuanto a composición química (materiales de carbono y materiales inorgánicos), prevaleciente hasta mediados de 1990, ha experimentado la adición de una nueva categoría: los materiales polímeros de coordinación porosos, sobre cuyas potenciales ventajas^{1, 2} se abundará más adelante.

Adicionalmente la colaboración entre científicos de diversas áreas, dirigida a encontrar nuevas propiedades y a la producción de nuevos materiales mediante polímeros de coordinación, encuentra un nuevo campo fértil llamado “ciencia de acumulación de moléculas gaseosas”. La importancia de este campo estriba en que la mayoría de los gases H_2 , O_2 , CO , NO , CO_2 , y CH_4 y sus materiales relacionados están asociados con temas ambientales, de energía, y de ciclos vitales².

La transformación de una estructura laminar en una estructura porosa mediante la inserción lateral de un espaciador molecular fue introducida por primera vez en la arcilla mineral smectita³ con la esperanza de que éstos nuevos materiales sobrepasaran las limitaciones del tamaño de las cavidades en las zeolitas. Tal es el origen de materiales como las arcillas pilareadas.

La habilidad del grupo ciano para unir varios átomos metálicos ha sido usada en la química supramolecular para la construcción de varias estructuras uni-, bi y tri-dimensionales (1D, 2D y 3D, respectivamente). Los complejos ciano con estructuras poliméricas pueden mimetizar a los minerales que existen en la naturaleza⁴ y por ello, se convierten en una opción viable en el

desarrollo de sistemas modelo. El anión $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, actúa como una unidad puente entre centros de coordinación para dar una gran variedad de estructuras multidimensionales⁵. Debido a su estrecha relación estructural con las arcillas laminares, los clatratos de Hofmann,⁶ pueden ser considerados sistemas modelo de compuestos laminares. Estos materiales (y los análogos que se obtienen al sustituir los diferentes bloques de construcción) han sido ampliamente descritos en el área de compuestos de inclusión⁷ y en la química supramolecular⁸. Con fórmula general: $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$, M= metal de transición, M'= Ni, Pd, Pt; G= molécula huésped (benceno, tiofeno, pirrol, furano), los clatratos de Hofmann fueron preparados por primera vez por Hofmann y Küspert en 1897 y su estructura cristalina fue determinada por Powell en 1949⁹.

Las propiedades de los polímeros de coordinación derivados del bloque molecular tetracianoniquelato reciben en estos momentos un renovado interés^{10, 11,12} justificado por los cambios en sus propiedades en el estado sólido. Por citar un ejemplo, se ha descrito el fenómeno de transición de spín durante el proceso de adsorción de moléculas huéspedes en la microporosidad uniforme del enrejado molecular. Con ello es posible clasificar a este tipo de derivados del tetracianoniquelato como polímero de coordinación porosos de la tercera generación;² en función de que el enrejado no sólo tienen cavidades (primera generación) y es estable a la remoción de moléculas huésped (segunda generación) sino que además, los enrejados pueden responder a estímulos externos, la mayor parte de las veces, de manera reversible.¹³

No obstante, esta promisoriosa área de investigación (materiales microporosos basados en bloques moleculares de tetracianoniquelato, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y metales de transición), se enfrenta en este momento a un gran vacío en cuanto a los fundamentos que controlan el ensamblado de estas unidades moleculares en estructuras de enrejado abierto y los tipos de interacción que conducen a estructuras permanentemente porosas. De este modo, llama la atención que la participación del metal sobre la estructura electrónica/cristalina de los polímeros de coordinación ha sido obviada por parte de los grupos de investigación que han publicado en el área. De ello se desprende que el área de investigación no se ha visto beneficiada con análisis sistemático de la estructura electrónica de este tipo de compuestos, con el cual se pueda predecir el efecto causado por la naturaleza química del metal en la estructura electrónica del sistema en sistemas que aun no han sido sintetizados. Asimismo, para sistemas más sencillos que los clatratos de Hofmann; por ejemplo, aquellos del tipo: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, en los que además de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y de metales de transición, sólo

participan moléculas de agua en la formación de estructuras bidimensionales (2D) sólo se encuentran reportes esporádicos y sin sistematización en la literatura.

Además, la escasez de reportes en cuanto a modos de coordinación de ligantes rígidos bidentados y de las respectivas determinaciones estructurales, a pesar de que se reconoce que la participación de ligantes orgánicos aromáticos favorece la rigidez y la estabilidad de enrejados tridimensionales (3D), puede considerarse un reflejo de la escasez de reportes acerca de métodos de síntesis y su influencia sobre las estructuras obtenidas.

El presente trabajo de Tesis Doctoral tiene como objeto de estudio los materiales tetracianoniquelato $[MNi(CN)_4]$, $M= Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd , como compuestos laminares 2D en cuya estructura se incorporan las moléculas orgánicas L [$L=$ pirazina (pyz) o 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy)]. La hipótesis de partida es que es posible hallar condiciones de síntesis para el ensamblado de los bloques moleculares:

- anión tetracianoniquelato $[Ni(CN)_4]^{2-}$;
- metal ensamblador (Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Cd(II)) y
- ligante orgánico (pyz y bipy)

que favorezcan el control del tamaño de poro y la funcionalidad química de la superficie interna, de tal manera que los compuestos sintetizados, presenten propiedades de retención y separación de compuestos orgánicos volátiles.

Objetivos

El objetivo general es la síntesis, estudio de la estructura y propiedades de materiales porosos moleculares. Para ello se emplearán ligantes nitrogenados bidentados que funcionen como pilares en estructuras laminares de tetracianoniquelato de metales de transición para formar sistemas modelo de enrejados 3D.

Los objetivos particulares de este trabajo son:

1. Síntesis de materiales laminares tetracianoniquelato hidratados del tipo $M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot yH_2O$, $M= Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd como sistemas 2D modelo. Estudio del efecto causado por la naturaleza del M (metal ensamblador) sobre la estructura resultante.

2. Síntesis de compuestos con enrejados 3D del tipo $[M(L)_nNi(CN)_4]$, $M= Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd , $L = pyz$ o $bipy$, $n = 1$ ó 2 ; con porosidad permanente. Determinar el papel del metal ensamblador en la preferencia del modo de coordinación del pilar.
3. Determinación de la correlación que guardan las propiedades vibracionales y de estabilidad térmica con el tipo de estructura obtenida.
4. Evaluación del enrejado poroso (modelo 3D resultante de la incorporación de moléculas pilares en los sistemas 2D) en procesos de adsorción de gases y vapores

Presentación del trabajo

El trabajo está dividido en las siguientes secciones: Introducción; Capítulo 1 Antecedentes; Capítulo 2 Materiales y Métodos; y la Discusión de los Resultados se dividió temáticamente en los capítulos 3, 4 y 5. En el Capítulo 3, se detalla y discute la estrategia de síntesis para la coordinación del anión $[Ni(CN)_4]^{2-}$ hacia los iones metálicos M^{2+} ($M= Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd). Se analiza la diversidad de productos entre los que destacan los materiales laminares hidratos 2D, del tipo $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ y los posibles factores que determinan su obtención. Una vez identificados y caracterizados, estos primeros compuestos poliméricos 2D fueron utilizados como materia prima en la síntesis de enrejados 3D mediante la incorporación de pyz y $bipy$. Se describen dos distintos modos de coordinación bidentada de pyz , homonuclear y heteronuclear que da lugar a compuestos 3D pilareados y no pilareados, respectivamente. En el Capítulo 4 se discute la Estabilidad Térmica y las Estructuras Electrónicas y Cristalinas de los once compuestos sintetizados, 2D y 3D. El Capítulo 5 se destinó a exponer y discutir la Evaluación de los distintos enrejados porosos en procesos de adsorción de gases y vapores.

Los resultados discutidos en el documento (tesis) están avalados por un artículo de investigación ya publicado y otro enviado a evaluación para su publicación.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Sólidos laminares. Propiedades e importancia práctica

Los materiales con estructura laminar son sólidos bidimensionales que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a estas láminas u hojas,¹⁴ normalmente a través de interacciones de Van der Waals. Así que, los sólidos laminares usualmente exhiben un alto nivel de anisotropía en sus propiedades físicas,⁸ lo que los hace objeto de estudio para una amplia gama de aplicaciones, especialmente en el campo de la nanotecnología. En la Figura 1 se muestran algunas características de los sólidos laminares, a las que se hará referencia a lo largo de este trabajo. El arreglo laminar de estos materiales es muy interesante desde el punto de vista del comportamiento huésped-anfitrión, debido a que entre una lámina y otra pueden insertarse especies huésped moleculares o iónicas, con lo que es posible causar la expansión o hinchamiento.

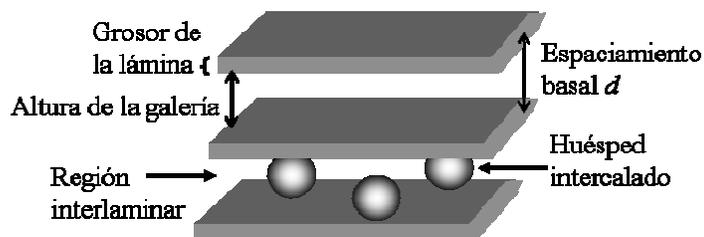


Figura 1. Características estructurales de los sólidos laminares

La intercalación generalmente es reversible y es una característica de los sólidos laminares, los cuales, en similitud con las zeolitas pueden retener su estructura laminar a lo largo de sucesivas intercalaciones y de-intercalaciones. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, las láminas intercaladas anfitrionas son flexibles y se pueden plegar para acomodar parcialmente a los huéspedes de inclusión, en algunas zonas, pero no en otras.

Entre los sólidos laminares, se encuentran el grafito y óxido de grafito, las arcillas y los silicatos laminares (montmorilonita, hectorita, saponita, talco, zeolita, caolinita, magadiita, fluoromica y vermiculita) los fosfatos de zirconio ($ZrHPO_4$), dióxidos de titanio (TiO_2), los calcogenuros de metales de transición ($(PbS)_{1.8}(TiS_2)_2$, MoS_2) y los hidróxidos dobles laminares. Las elevadas áreas

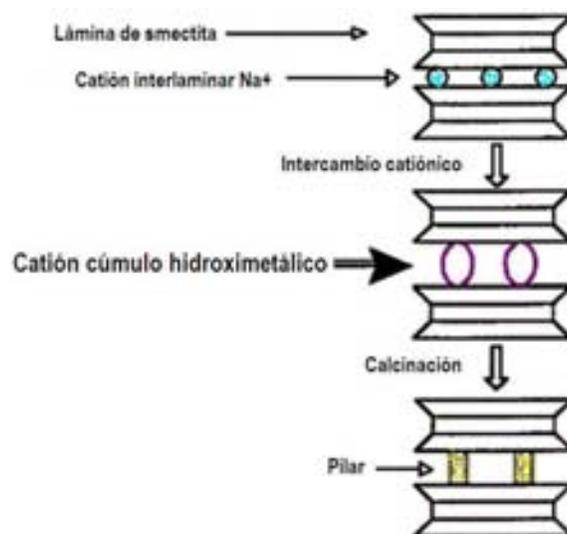
superficiales que los sólidos laminares presentan en general (entre 100 y 1000 m²/g), han sido aprovechadas en un amplio espectro de aplicaciones como intercambio iónico, catálisis, ablandamiento de agua, sensores, etc¹⁵, etc. De forma más reciente, en el ámbito de la nanociencia y la nanotecnología, cuyo enfoque se concentra en nanoestructuras o nanosistemas, los materiales laminares han mostrado ser nuevas oportunidades en diferentes campos de aplicación¹⁶ como la electrónica, la óptica, la producción, almacenamiento y conversión de energía, soluciones ambientales, catálisis y fotocátalisis, aplicaciones biomédicas^{17, 18 19} etc.

Aparte de la intercalación de una gran cantidad de especies orgánicas e inorgánicas; uno de los temas más actuales en materiales laminares es su exfoliación en láminas individuales. Gracias a ese proceso, las láminas individuales pueden ser clasificadas como materiales bidimensionales en nanoescala. Se ha encontrado que exhiben propiedades físicas y químicas peculiares asociadas a su grosor en un intervalo nanométrico. Se ha reportado delaminación para los materiales laminares con propiedades de intercambio catiónico (arcillas minerales, dicalcogenuros de metales de transición, óxidos de metales de transición, fosfatos metálicos), con especial éxito para perovskitas, titanatos y óxidos de manganeso laminares. Esto ha incrementado el interés en las nanohojas debido a sus atractivas funcionalidades.²⁰. Desde el punto de vista de la química supramolecular en estado sólido, en éstos compuestos laminares, una lámina sencilla puede ser vista como una macromolécula plana gigante, mientras que el sólido puede ser considerado como un cristal molecular formado del empaquetamiento de estas macromoléculas planas. En este punto vale la pena mencionar que la rigidez transversal de la lámina caracteriza su respuesta a las distorsiones de la lámina fuera del plano y esto ha constituido otra fuente de clasificación de los sólidos laminares²¹. Por ejemplo, el grafito, cuyas láminas monoatómicas colapsan alrededor de especies huéspedes intercaladas y no alcanza a constituir una estructura microporosa con gran superficie interna, es “endebles”. En contraste, los aluminosilicatos con láminas de carga fija multiatómica son “rígidas” y son únicas entre los sólidos laminares en su habilidad para incorporar pilares de huéspedes iónicos intercalados que ocupan sitios de la red específicos en la región interlaminar.

1.2. Incorporación de pilares en sólidos laminares

La transformación de una estructura laminar en una estructura porosa mediante la inserción lateral de un espaciador molecular fue introducida por primera vez en la arcilla mineral smectita³. El

mecanismo propuesto fue una reacción de intercambio iónico seguida de la remoción del disolvente mediante un proceso de calcinación con lo que el compuesto laminar se transforma en un material microporoso estable térmicamente con preservación de la estructura de lámina, como se ilustra en el Esquema 1. El material resultante posee una distancia interlaminar incrementada, un volumen de poro incrementado, especialmente en el intervalo de microporos y es accesible para moléculas de tamaño específico, es decir, tiene propiedades de tamiz molecular.



Esquema 1. Inserción lateral de un espaciador molecular en una arcilla laminar.

En años recientes se ha intentado llevar a cabo este proceso conocido como pilareamiento²² más allá de los minerales arcillosos, experimentándose con otros materiales y con diferente naturaleza del pilar, para incluir compuestos orgánicos e inorgánicos. Un derivado pilareado (caso especial del fenómeno más general de intercalación) se distingue de un compuesto intercalado en virtud de la estabilidad térmica y de la porosidad intracristalina que le confiere la separación lateral del huésped.

La química de intercalación es la ruta de la química suave para los ensamblados supramoleculares en los que se desea incluir moléculas que funcionen como pilar. Está idealmente ajustada para la fabricación de ensamblajes multicapa orgánico-inorgánicas trabajando en la frontera de la química de disolución, química del estado sólido, química de coloides. La fuerza motriz de un proceso de intercalación en la región interlaminar es la interacción de las especies huésped con los sitios activos, que normalmente están presentes en la superficie de las láminas. Estos sitios pueden ser

posiciones cristalográficas o grupos influenciados por cargas positivas o negativas, o teniendo carácter ácido ó básico, o polar en general.¹⁹

La exfoliación de un material cristalino laminar es la etapa final de un complicado proceso multietapas que se presenta cuando el espaciamiento interlaminar (intercalación) se incrementa hasta un punto en el que no existe más interacción, causando que la estructura colapse a láminas individuales. En materiales laminares con baja densidad de carga en las láminas, este fenómeno puede observarse de manera espontánea en algunas arcillas smectitas como la montmorillonita al ser dispersada en agua²³. La exfoliación puede ser llevada a cabo con base tanto en fuerzas mecánicas como químicas. La exfoliación química depende de la composición y las propiedades químicas de las láminas y también en las fuerzas de interacción que mantienen el arreglo apilado del compuesto laminar. La descripción detallada de un proceso de exfoliación química puede ser dividido en tres etapas principales: i) los procesos interfaciales que ocurren entre las superficies de las láminas y el disolvente (formación de capas eléctricas dobles, ósmosis, difusión iónica, efectos capilares y otros); ii) interrupción del agregado sólido y delaminación propiamente dicha; iii) estabilización de la dispersión. Cada una de estas etapas puede estar constituida de diversos pasos que ocurren simultánea o consecutivamente²⁴.

1.3. Porosidad y forma de caracterizarla

La porosidad de un material representa la existencia de algún volumen libre dentro de la estructura, el cual no está ocupado por elementos estructurales de este material²⁵.

El fenómeno de la adsorción física de gases y vapores por un sólido constituye una técnica de caracterización de materiales porosos de gran importancia tecnológica para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro de materiales porosos como membranas, arcillas y cerámicas. La adsorción ocurre cuando una superficie sólida está expuesta a un fluido (gas o líquido) y se define como el enriquecimiento de uno o más componentes en la región entre el seno de dos fases (interfase). En el presente contexto, una de las fases es un sólido y la otra es un fluido²⁶. La adsorción física de N_2 a 77 K es el método general más ampliamente utilizado para medir las áreas superficiales y las distribuciones del tamaño de poro de los sólidos. La adsorción así estudiada, asocia la captación de gases con parámetros termodinámicos: las isothermas de adsorción son curvas que miden los cambios de la presión de equilibrio en función de cantidades dosificadas

de gas en un volumen que contiene la muestra. La cantidad de gas admitida se calcula a través de las presiones de equilibrio resultantes.²⁷ Esta cantidad depende de la estructura física y química interna del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato. En consecuencia, los resultados de las mediciones de adsorción contienen información sobre las propiedades energéticas y estructurales de la superficie de los materiales investigados. Aunque los datos experimentales adquiridos por medio de los equipos modernos son comúnmente suficientes, la obtención de información relacionada con la verdadera estructura del sólido es un problema complejo.

Las isothermas de adsorción experimentales registradas en la literatura (normalmente de forma gráfica) para una gran variedad de sistemas gas-sólido pueden ser agrupadas en 6 grandes clases, de acuerdo al esquema de clasificación de la IUPAC²⁸, Figura 2.

En cada caso se registra la cantidad de gas; n , captada por el material, en función del cociente p/p_0 . Donde p es la presión del adsorbato (el gas) y p_0 es la presión de vapor saturada del adsorbato líquido puro a la temperatura de la isoterma.

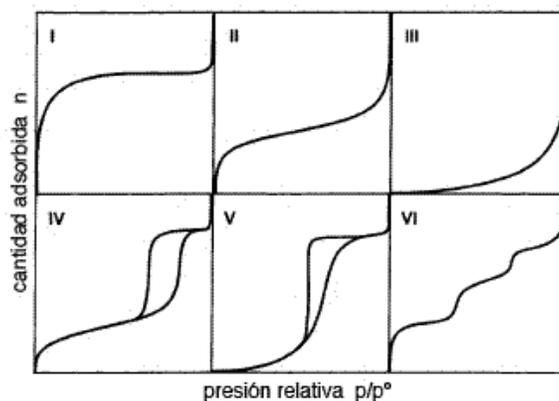


Figura 2. Esquema de clasificación de las isothermas según la IUPAC.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la

isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La isoterma de interés es la tipo I, que se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativamente bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran intervalo de presiones relativas en el que no se produce adsorción.

De acuerdo a la IUPAC, los materiales porosos se nombran de acuerdo a sus tamaños de poro característicos: microporosos (0.4-2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (diámetros superiores que excedan 50 nm)^{18, 29}. Los materiales inorgánicos microporosos (rígidos con porosidad permanente), se caracterizan por el registro de isotermas de adsorción tipo I. La rigidez de los enlaces permite el tamizado molecular, es decir, que sólo moléculas de cierto tamaño y forma pasen a través de las ventanas y tengan acceso a la porosidad. La naturaleza monodispersa regular en los arreglos cristalinos de los microporos es esencial en esta función y produce especificidad en escala atómica, lo que distingue estos sistemas de otros materiales porosos.

El interés por entender los fenómenos de superficie más allá de la usual descripción del área superficial y de la isoterma de adsorción ha guiado a un análisis más sofisticado de la información cinética y termodinámica obtenida de las técnicas empleadas para dicha caracterización. Una técnica que ha mostrado ser viable y muy versátil para abordar este tipo de análisis es la Cromatografía Gaseosa Inversa (CGI), la cual es considerada una técnica de adsorción dinámica³⁰. Las separaciones cromatográficas se consiguen mediante la distribución de los componentes de una mezcla entre la fase estacionaria y la fase móvil. La separación entre dos sustancias empieza cuando una es retenida más fuertemente por la fase estacionaria que la otra, que tiende a desplazarse más rápidamente en la fase móvil. Las retenciones mencionadas pueden tener su origen en la interacción que se da entre las dos fases y que puede ser por medio de la adsorción, que es la retención de una especie química por parte de los puntos activos de la superficie de un sólido quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. Al final del proceso los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria. El componente menos retardado emerge primero, el retenido más fuertemente eluye al último. El

reparto entre las fases aprovecha las diferencias entre las propiedades físicas y/o químicas de los componentes de la muestra. Los componentes adyacentes (picos) se separan cuando el pico que sale después es retardado lo suficiente para impedir la sobre posición con el pico que emergió antes.

A diferencia de la cromatografía analítica, en donde la fase móvil es la sustancia bajo investigación mientras que la muestra de la fase estacionaria actúa como la molécula indagatoria, la inversión de los roles de las fases recibe el nombre de cromatografía inversa. Así, la CGI representa la adsorción de adsorbatos conocidos sobre adsorbentes desconocidos. El adsorbente (muestra sólida y material bajo investigación) es colocado en el interior de una columna de vidrio de longitud variada, donde el adsorbato puede ser gas o vapor de la molécula indagatoria, éste se encuentra en la fase móvil analizando así la interacción del adsorbato con el adsorbente^{31, 32}.

1.4. Materiales porosos

Hasta principios de 1990 existían básicamente dos tipos de materiales porosos principalmente los materiales inorgánicos y los carbonos. En el caso de sólidos inorgánicos, las dos subclases más importantes de materiales con estructuras abiertas son los aluminosilicatos (zeolitas, con la fórmula general $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot wH_2O$ ($M = \text{metal}$)) y los aluminofosfatos ($AlPO_4$'s); cuyos enrejados cristalinos ofrecen porosidad permanente al ser estables ante la remoción de moléculas de agua de hidratación. El mercado anual mundial de zeolitas es de varios millones de toneladas y han sido fenomenalmente exitosas en un amplio espectro de aplicaciones, particularmente en catálisis y en problemas de separación, especialmente en la industria de los petroquímicos. Las áreas clave son: la separación adsortiva de hidrocarburos, purificación de gases y líquidos y la fragmentación catalítica de hidrocarburos de cadena larga para formar homólogos de cadena corta, de mayor valor económico. Las zeolitas también tienen aplicación en intercambio iónico, particularmente como aditivos de detergentes y en la separación de gases y disolventes, por ejemplo como “tamices moleculares” para la deshidratación de disolventes orgánicos. Los carbonos activados, por su parte ofrecen una gran porosidad y área superficial específica, pero tienen una estructura desordenada. Son ampliamente usados en la industria y en la medicina para procesos de separación, al igual que en aplicaciones más nuevas como catalizadores, capacitores, almacenamiento de gases y aplicaciones de ingeniería biomédica.

De forma reciente, se han desarrollado estructuras metal orgánicas (polímeros de coordinación) que ofrecen estructuras completamente regulares y tienen alta porosidad. Dado que existen posibilidades de diseño para lograr tamaños y formas de poro deseables, gran porosidad y estructuras flexibles, gobernadas por las propiedades topológicas de los precursores (iones metálicos y ligantes),¹ a los polímeros de coordinación se les reconoce un futuro potencial cuando se comparan con materiales porosos como zeolitas, carbón activado, sílica porosa, arcillas, etc.. Una de las características más sobresalientes de esta clase de materiales, también conocidos como enrejados metal-orgánicos (MOF's, por sus siglas en inglés, metal-organic frameworks) es el gran volumen de poro que exhiben algunos de ellos como el MOF-5, MOF-177, MIL, entre otros; por lo que su capacidad de adsorber gases y vapores reversiblemente, excede varias veces las capacidades de adsorción aún de las zeolitas más abiertas²⁷. A pesar de la menor estabilidad térmica, que en general muestran los polímeros de coordinación sobre los adsorbentes rígidos clásicos, la versatilidad de los primeros, aporta nuevos mecanismos de adsorción que los hace competitivos en las aplicaciones asociadas³³. Y esta versatilidad, reflejada en transformaciones estructurales como respuesta a estímulos externos, se añade a las potenciales ventajas de los polímeros de coordinación.³⁴

De este modo, la investigación en el área de la ciencia de materiales se ha encaminado hacia el desarrollo de polímeros de coordinación porosos debido al interés compartido en la creación de espacios de tamaño nanométrico y los fenómenos nuevos que se producen en ellos. También existe un interés comercial en su aplicación en áreas tales como la separación, el almacenamiento^{35, 36}, y la catálisis heterogénea^{37, 38}. Adicionalmente la mayoría de los gases H₂, O₂, CO, NO, CO₂, y CH₄ y materiales relacionados están asociados con temas ambientales, de energía, y de ciclos vitales² por lo que la colaboración multidisciplinaria, dirigida a encontrar nuevas propiedades y a la producción de nuevos materiales porosos mediante polímeros de coordinación, encuentra un nuevo campo fértil llamado “ciencia de acumulación de moléculas gaseosas”.

1.5. Polímeros de coordinación

El término polímero de coordinación abarca de manera muy amplia las estructuras extendidas basadas en iones metálicos unidos por ligantes puentes que usualmente tienen átomos de carbono³⁹. Inicialmente se conocieron como polímeros de coordinación los primeros enrejados abiertos dado

que la parte inorgánica contenía ya sea poliedros aislados o pequeños cúmulos, como en química de coordinación; sin embargo, muy pronto se demostró que éstos sólidos híbridos podrían contener partes inorgánicas con una dimensionalidad mayor, dando con ello lugar a cadenas (1D), láminas (2D), e incluso enrejados (3D). Con el paso del tiempo se desarrolló un nuevo vocabulario debido al impresionante desarrollo de esta familia de compuestos; por ejemplo, materiales híbridos orgánico-inorgánicos o el término general Enrejados Metal-Orgánicos (MOFs)⁴⁰. Debido a que su constitución no se limita a los materiales de carbono ni a los materiales inorgánicos, en años recientes los polímeros de coordinación han cobrado una gran relevancia en el área de materiales porosos y han adicionado una nueva categoría a la clasificación convencional.

La estrategia de síntesis consiste en organizar bloques de construcción moleculares en arreglos supramoleculares, haciendo uso de centros metálicos de transición y de la química de coordinación conocida para estos centros, en la formación de estructuras complejas. El hecho de que la integridad de los bloques de construcción se preserve durante la síntesis y de forma ulterior se traslade al ensamble resultante, ofrece numerosas oportunidades para diseñar enrejados con topologías deseables, facilitando la ruta para establecer conexiones entre las propiedades moleculares y las propiedades del sólido resultante. No obstante, también han emergido por lo menos tres retos en esta área que deben ser tomados en cuenta para que el diseño racional de la síntesis de materiales porosos se convierta en una realidad con utilidad rutinaria: i) es difícil controlar la orientación y la estereoquímica de los bloques de construcción en el estado sólido para lograr la topología y arquitectura molecular deseada; ii) en la mayoría de los casos, los productos de tales reacciones de autoensamble se obtienen como sólido amorfos o pobremente cristalinos, eludiendo así su completa caracterización por técnicas de difracción de rayos-X; iii) el acceso a los poros dentro de estructuras abiertas es un aspecto crítico en su utilidad como materiales porosos, -la probabilidad de concatenación, fenómeno en el que dos o más enrejados idénticos crecen de forma intercalada a expensas del volumen de poro- como se ha observado en estructuras muy abiertas o fuertes interacciones huésped –anfitrión, las cuales llevan a la destrucción del enrejado huésped al intentarse remover o intercambiar el huésped.⁴¹ Con respecto al método de síntesis empleado en este trabajo se abundará más adelante.

1.6. Cianometalatos. Compuestos de Inclusión de Hofmann

La habilidad del grupo ciano para unir varios átomos metálicos ha sido usada en diversas áreas de la química (por ejemplo: de coordinación, organometálica, supramolecular) para la construcción de diversos enrejados moleculares y la construcción de varias estructuras uni-, bi y tri-dimensionales (1D, 2D y 3D, respectivamente) tomando ventaja de las diversas topologías que estos bloques moleculares pueden ofrecer, al constituir unidades poliédricas. Algunos ejemplos de ello son: el poliedro lineal $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, el tetraédrico $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, el plano cuadrado $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y el octaédrico $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. En relación con éste último anión hexacianometalato, se puede citar el papel destacado que desempeña, en la construcción de estructuras multidimensionales, como bloque de construcción fundamental para el azul de Prusia y sus análogos. Tales compuestos multifuncionales, en la actualidad han atraído mucho la atención debido a sus inusuales propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, y de almacenamiento de gases. Con ello se ha dado un fuerte resurgimiento en la química de los compuestos cianometalatos, al combinarse la microporosidad y la disponibilidad de sitios metálicos de coordinación; por ejemplo en las propiedades de adsorción de los análogos deshidratados del Azul de Prusia. Por otro lado, los complejos ciano con estructuras poliméricas pueden mimetizar a los minerales que existen en la naturaleza⁴ y por ello se convierten en una opción viable en el desarrollo de sistemas modelo. Mimetismo, en el contexto mencionado debe entenderse como la construcción de estructuras tipo minerales, a través de elementos que nunca dan minerales estables en la naturaleza. Por ejemplo, véanse los casos específicos de analogías estructurales entre $\text{Cd}(\text{CN})_2$ y SiO_2 , así como $\text{Cd}(\text{CN})_4$ y SiO_4 . Como sistema modelo 2D, análogo a los compuestos laminares, puede citarse la estructura polimérica $[\text{MNi}(\text{CN})_4]_\infty$, en cuya composición se toma ventaja de la topología plana del bloque molecular tetracianoniquelato. La jerarquización de interacciones covalentes, específicas y no específicas mediante las cuales se logran en este tipo de estructuras, especialmente en los clatratos de Hofmann,⁶ como se detallará más adelante, se asemejan a las que existen en las arcillas y los materiales laminares.

Los cuatro sitios de coordinación bien definidos que presenta el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; se unen a iones metálicos M, del bloque d a través de los átomos de N. La coordinación de dos ligantes adicionales, H_2O en un caso sencillo, tal como se muestra en la Figura 3, permite alcanzar la geometría octaédrica de M, con lo que se completa su esfera de coordinación. De esta manera, la unión

consecutiva de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2]$ en dos direcciones del espacio, da lugar al crecimiento de esta estructura polimérica bidimensional con enlaces fuertes dentro de las unidades de construcción.

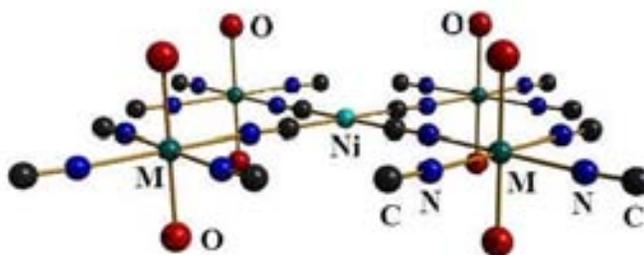


Figura 3. Coordinación del complejo aniónico tetracianoniquelato hacia metales octaédricos para formar estructuras poliméricas bidimensionales.

La coordinación de ligandos nitrogenados (NH_3 , NH_2R , etilendiamina, α,ω -diaminoalcanos, piridina, etc), en las posiciones axiales antes mencionadas, ha conducido a la obtención de una gran familia de materiales con diversidad estructural^{7, 42}, entre las cuales destacan las estructuras de los compuestos y clatratos tipo Hofmann. Preparados por primera vez por Hofmann y Küspert en 1897; su estructura cristalina fue determinada por Powell en 1949⁹. Su fórmula general es $\text{M}(\text{NH}_3)_2[\text{M}'(\text{CN})_4]\cdot\text{G}$, $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg}$, $\text{M}' = \text{Ni, Pd, Pt}$; $\text{G} =$ molécula huésped (benceno, tiofeno, pirrol, furano). En la Figura 4 se ilustra el arreglo de las láminas en la estructura anfitriona $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ del clatrato $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; por claridad, no se muestra ni las moléculas huésped ni los hidrógenos de NH_3 .

En el amplio estudio de los clatratos de Hofmann y de sus derivados, se han desarrollado históricamente dos grandes grupos de investigación con sendas líneas de trabajo: estudios vibracionales⁴³⁻⁴⁵ y estudios referentes a cristalografía, entre los que eventualmente se ha reconocido su uso como separador en mezclas de xilenos.^{36, 46-48} Existen también algunos trabajos teóricos referentes a las interacciones intermoleculares (huésped-anfitrión) en los clatratos de Hofmann^{49, 50}.

Es así que por separado, se han expuesto diferentes propiedades de los sistemas $\text{M}(\text{NH}_3)_2[\text{M}'(\text{CN})_4]\cdot\text{G}$: la similitud de la estructura anfitriona de los clatratos de Hofmann con materiales 2D; la posibilidad de formar estructuras cristalinas con la inclusión de moléculas huésped; la existencia de diferentes interacciones intermoleculares con esas mismas moléculas huésped. Tales propiedades, hacen de las estructuras anfitrionas de los clatratos de Hofmann,

sistemas poliméricos potencialmente aptos para incorporar moléculas orgánicas entre sus láminas constitutivas, que funcionen como pilar y den lugar, con ello, a compuestos con porosidad permanente.

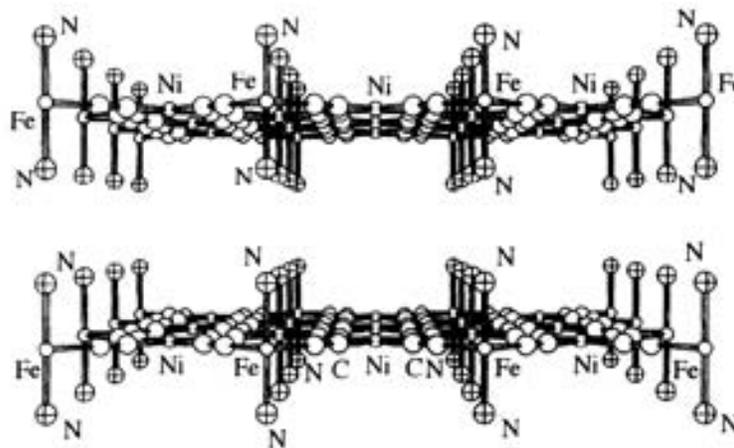


Figura 4. Estructura anfitriona del clatrato de anilina tipo Hofmann, $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. No se muestran las moléculas huésped. Fe octaédrico, coordinado por dos ligantes NH_3 en posiciones trans; $\text{Ni}(\text{CN})_4$: plano cuadrado. Imagen tomada de *J. Phys. Chem Solids* **57 (1996) 1073-1078.**

Recientemente, las estructuras anfitrionas con pilares moleculares de esta familia de materiales también ha generado interés dentro del área de magnetismo⁵¹, transiciones de espín⁵² y sus potenciales ventajas no han pasado desapercibidas^{53, 54} en la importante área tecnológica: adsorción de H_2 . El renovado interés que ha surgido en cuanto a los derivados tetracianometalatos encuentra su justificación más reciente en su clasificación como materiales de la tercera generación, es decir, polímeros de coordinación porosos que conmutan propiedades en el estado sólido, lo cual se asemeja, en una forma simplificada al proceso de conversión de estímulos químicos a señales de información en órganos quimiosensores del gusto y el olfato⁵⁵.

Esta promisoría área de investigación, materiales microporosos basados en bloques moleculares de tetracianoniquelato, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y metales de transición, se enfrenta en este momento, no obstante el largo periodo de tiempo desde el cual se conocen, a un gran vacío en cuanto a su estudio en general, a diferencia de lo que sucede con otros bloques moleculares, como los hexacianometalatos (Azul de Prusia y sus derivados). Se ignora, por ejemplo, los fundamentos que controlan el ensamblado de estas unidades moleculares en estructuras de enrejado abierto y los tipos de interacción que conducen a estructuras permanentemente porosas. La participación del metal y su

efecto sobre la estructura electrónica/cristalina de los polímeros de coordinación ha sido apenas mencionada por parte de los grupos de investigación que han publicado en el área. Es de esperar que el cambio de metal ensamblador module el ambiente químico y la polaridad de los poros formados, pero no hay evidencia de ello en la literatura del área y la caracterización de la estructura electrónica de los derivados 3D es nula. Así, en este trabajo se plantea que el estudio de los sistemas tetracianoniquelato, en función del cambio sistemático del metal ensamblador, es un área de oportunidad para el conocimiento y predicción de la estructura electrónica obtenida o a obtener. Consecuentemente, un estudio de tal tipo, arrojaría luz sobre la relación existente entre la estructura electrónica y la cristalina como factores que inducen/modulan las interacciones débiles en la región interlaminar. Pues en última instancia, la incorporación de pilares entre láminas de tetracianoniquelatos de metales de transición puede verse como el manejo de interacciones débiles en la región interlaminar, hasta la formación de enlaces de coordinación estables que constituyan enrejados con porosidad permanente.

1.7. Incorporación de pilares en tetracianometalatos

La pirazina (pyz) como potencial ligante bidentado es el conector aromático nitrogenado más pequeño y rígido con posibilidades de sustituir a los dos ligantes nitrogenados en la estructura anfitriona tipo Hofmann, Figura 5. La 4,4'-bipiridina (bipy) es otro ligante prototipo dinitrogenado de uso difundido en la síntesis a través de bloques moleculares. Con ambos (pyz y bipy) en sustitución de los ligantes ammino, se ha sugerido la formación de clatratos, con escasez de datos analíticos.⁵⁶

En las estructuras anfitrionas tipo Hofmann, resultan de particular interés las fuerzas predominantes que tienen lugar en la región interlaminar debido a que se desea hallar un método sencillo para la introducción de moléculas de soporte (pilar). La determinación estructural de un compuesto análogo a la estructura tipo Hofmann, en la cual el ligante auxiliar es agua, $M(\mathbf{H}_2\mathbf{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fue reportada por grupos diferentes hace poco más de una década^{57, 58}. En su momento se destacó el arreglo bidimensional de hexágonos formados por moléculas de agua entre láminas sucesivas de $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ como “hidratos 2D” o “compuestos de intercalación hidrato” con topología específica; relacionados a su vez, con los hidratos orgánicos derivados de dioles o aminas.

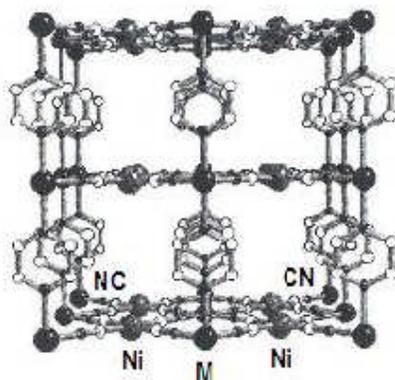


Figura 5. Incorporación de pyz como molécula pilar en la región de compuestos laminares hidratados tetracianoniquelato de metales de transición tal como se anticipa en función de la geometría de los bloque moleculares

El interesante plegado laminar de la red formada por moléculas de agua, parece estar en consonancia con el que muestran las láminas de $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, mismas que están representadas en la Figura 6.

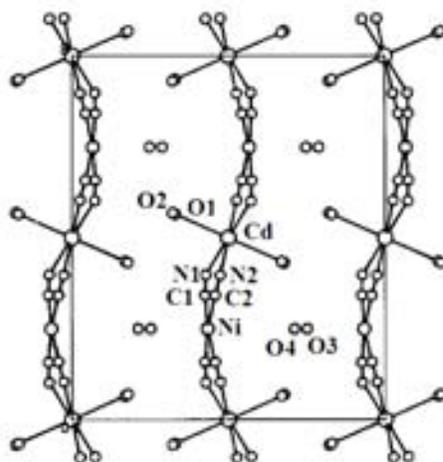


Figura 6. Proyección a lo largo del eje c de las láminas $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Se observa la suave ondulación de las mismas al mantener moléculas de agua en arreglos hexagonales.

A pesar de la determinación de estructuras análogas con Fe^{59} y Co^{60} ; no se tiene conocimiento de posteriores estudios relacionados con el tipo de interacciones que se presentan en la región interlaminar de estos compuestos. En décadas anteriores a estos reportes, la ausencia de determinación estructural para los sistemas $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, no había impedido sin embargo, la

descripción de la existencia de diferentes fases de estas composiciones, (polimorfismo reportado para el caso de $M = Ni$) entre las cuales la diferencia principal estriba en el apilamiento vertical de las láminas sucesivas. En este trabajo pionero, las fases se etiquetaron como: fase L_0 , fase L_1 y fase K .⁶¹

El único artículo en el que se incluye la caracterización de las transiciones electrónicas en la región ultravioleta visible (UV-vis), de este tipo de compuestos, reporta la existencia de tres fases distintas en función del grado de hidratación en $Ni(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot yH_2O$ ⁶¹. Estructuras todas, en las que se evidencia la presencia de un átomo de níquel cuadrado y un níquel octaédrico formando el ensamblado 2D. Este interesante estudio no ha tenido la repercusión en el área como para inducir su continuación y profundización en cuanto al polimorfismo presente y su correlación con la estructura electrónica de los compuestos.

Lo anteriormente expuesto justifica el interés en tetracianoniquelatos de metales de transición, $[MNi(CN)_4]$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd , como compuestos laminares 2D en cuya estructura se incorporan las moléculas orgánicas L [$L =$ pirazina (pyz) o 4,4'-bipiridina (bipy)] para su estudio como materiales porosos.

El planteamiento inicial consistió en que la coordinación del bloque $[Ni(CN)_4]^{2-}$ mediante metales de transición M^{2+} ($M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd), forma estructuras poliméricas laminares, $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$; las cuales están en estrecha relación estructural con las arcillas laminares. El polimorfismo de éstas estructuras laminares está escasamente investigado, así como la rigidez de las láminas de estos compuestos cuyo grosor es monoatómico y las interacciones que tienen lugar en la región interlaminar con moléculas huésped. En el desarrollo de este trabajo se sintetizaron los materiales $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ 2D, y mediante su caracterización y el estudio de sus propiedades, se estuvo en condiciones de manipular las débiles interacciones en la región interlaminar para incorporar pilares moleculares.

Para la síntesis de los materiales fue necesario identificar los factores que controlan el polimorfismo de $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd ; y con ello, evitar en lo posible, mezcla de fases que pudiese dificultar la caracterización de los materiales. Una vez obtenidos los compuestos 2D puros, se usaron como precursores en la obtención de compuestos 3D con moléculas nitrogenadas, $M(L)[Ni(CN)_4]$, $L =$ pirazina y 4,4-bipiridina; a través de un método de síntesis que involucró la

separación de las láminas adyacentes y con ello favoreció la coordinación de las moléculas nitrogenadas de forma bidentada.

Los métodos de síntesis de polímeros de coordinación reportados en la literatura, que lamentablemente presentan las desventajas mencionadas anteriormente en la síntesis de polímeros de coordinación, involucran el uso condiciones de reflujo o condiciones de altas presiones, al emplear tubos de vidrio sellado. Lo anterior dificulta la obtención cristales de tamaño apropiado para su caracterización por DRX. Como alternativa para la obtención de fases cristalinas se ha reportado también la difusión lenta de los reactivos en tubos en forma de H; sin embargo, este método requiere tiempos de reacción de hasta meses, lo cual resulta de poco valor práctico y no excluye la formación de compuestos polimorfos. Por otro lado, se ha reportado otro método de síntesis que emplea una mezcla de 2-aminoetanol y ácido cítrico^{59, 62} de manera exitosa para la obtención de fases cristalinas. Esta mezcla de 2-aminoetanol y ácido cítrico tiene algunos efectos que se han mencionado en la literatura⁴⁸: i) coordinación temporal al metal ensamblador, evitando con ello la formación del precipitado; es decir la rápida coordinación de grupo ciano terminal como puente, y ii) de manera más importante, control del pH de la disolución; con lo que es posible controlar el número de ligantes nitrogenados coordinados.

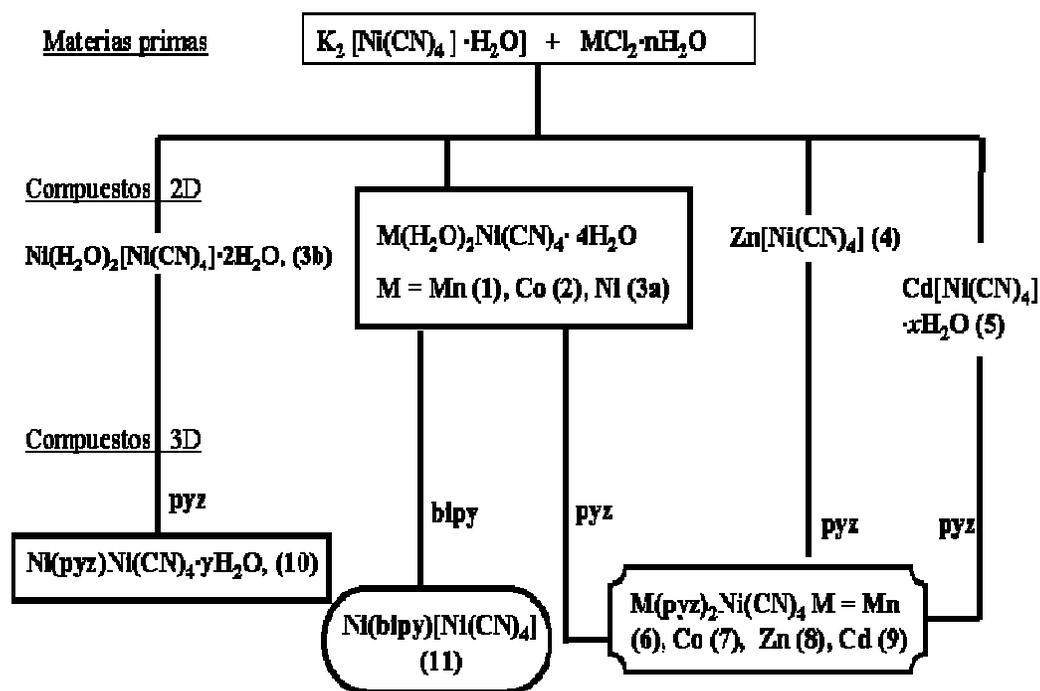
Sin embargo, hasta donde se tiene conocimiento, en la literatura no se ha proporcionado una descripción química del mecanismo de reacción a través de la caracterización de los compuestos intermediarios, las interacciones posibles en el medio de reacción ni los productos formados. Este trabajo aporta una discusión en torno a la función del ácido cítrico en el medio, con base en las interacciones posibles y lo que se halla reportado sobre el proceso de exfoliación.

A través del método de síntesis utilizado, se obtuvieron enrejados $M(L)_n[Ni(CN)_4] \cdot M$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd ; $L = pyz$ o $bipy$; $n = 1$ ó 2 , con diferentes estabilidades térmicas. El acceso a la porosidad resultante, altamente regular (y por ello, sistema modelo) se exploró mediante isotermas de N_2 , H_2 y CO_2 . En el caso en el que las cavidades del enrejado 3D resultaron accesibles, se utilizó el material en procesos de adsorción y separación de gases. Estos procesos de fisorción contribuyeron a dilucidar las propiedades fisicoquímicas del enrejado, en función de las interacciones establecidas con los diferentes adsorbatos.

Capítulo 2. Parte Experimental

2.1. Familias de materiales sintetizados

De acuerdo a los objetivos propuestos, en total se sintetizaron y caracterizaron doce compuestos poliméricos 2D y 3D. En el Esquema 2 se puede observar la numeración utilizada para hacer referencia a cada uno de ellos.



Esquema 2. Compuestos 2D y 3D sintetizados en este trabajo a partir de los metales M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd, y los bloques moleculares $[Ni(CN)_4]$ y L, L= pyz , bipy.

2.2. Síntesis de las familias de materiales

2.2.1. Materiales laminares hidratados

2.2.1.1. Síntesis de $Mn(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$, (1), $Co(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$, (2) y $Ni(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$, (3a)

A 20 mL de una disolución amarilla 0.038 M de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (0.77 mmol) se le adicionaron 20 mL de una disolución 0.038 M de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.77 mmol) ó de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.76 mmol) ó de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.76 mmol), respectivamente. La mezcla de reacción se dejó en agitación suave a

temperatura ambiente durante 18 hrs. Los productos se analizaron por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) para obtener la composición elemental de los metales presentes. En la Tabla 1 se resumen las características de los precipitados obtenidos.

Tabla 1. Color, rendimiento, proporción metálica (obtenida por EDS) de $M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$

Compuesto M =	Color	Cantidad (mg)	Rendim. (%)	Rel. M:Ni	FT-IR (KBr, cm^{-1})	¿Reportado previamente?
Mn, (1)	crema	195	78	1:1	3616(m), 3520(d), 2152(mf), 1634(m),600(d),435(m)	No
Co, (2)	rosa claro	187	73	1:1	3612(m), 3512(d), 2160(mf), 1628(m), 613(d), 442(m)	Si ⁶⁰
Ni, (3a)	azul claro	176	70	1	3614(m), 3504(d), 2168(mf), 1622(m), 599(d), 445(m)	Si ⁶¹

2.2.1.2. Síntesis de $Ni(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 2H_2O$, (3b)

Se tomaron 20 mL de una disolución verde-azul translúcida 0.038 M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.76 mmol) y se adicionaron a 20 mL de una disolución amarilla 0.038 M de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (0.77 mmol). La mezcla de reacción se colocó en un tubo sellado a 95°C durante 18 hrs. Se obtienen 150 mg (67% de rendimiento) de un precipitado de color lila claro. Cuando se usó sulfato de Ni en lugar de cloruro, en las mismas condiciones de reacción, el patrón de difracción mostró la presencia de ambas fases: **3a** y **3b**. FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3638(m), 3564(d), 2176(mf), 1610(m), 450(m).

2.2.1.3. Síntesis de $Zn[Ni(CN)_4]$, (4)

Se tomaron 20 mL de una disolución incolora translúcida 0.038 M de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ (0.77 mmol) y se adicionaron a 20 mL de una disolución amarilla 0.038 M de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (0.77 mmol). La mezcla de reacción se colocó a 60°C durante 18 hrs. Se obtienen 160 mg de un precipitado de color blanco-amarillo. FT-IR (KBr, cm^{-1}) 2193(mf), 578(d), 459(m).

2.2.1.4. Síntesis de $Cd[Ni(CN)_4]$, (5)

Se tomaron 20 mL de una disolución incolora translúcida 0.038 M de $CdSO_4$ (0.76 mmol) y se adicionaron a 20 mL de una disolución amarilla 0.038 M de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (0.77 mmol). La

mezcla de reacción se colocó a 60°C durante 18 hrs. Se obtuvieron 200 mg de un precipitado de color blanco-marfil. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3631(m), 3502(d), 2141(mf), 1619(m), 430(m).

2.2.2. Materiales con pirazina (pyz) como molécula pilar

2.2.2.1. Síntesis de $Mn(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, (**6**), $Co(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, (**7**), $Zn(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, (**8**), $Cd(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, (**9**) y $Ni(pyz)[Ni(CN)_4]$, (**10**).

A 5 mL de una disolución incolora 0.1 M de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (0.5 mmol) se le adicionaron 5 mL de una disolución 0.1 M de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.5 mmol) o de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.5 mmol) o de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ (0.5 mmol), de $CdCl_2$ (0.5 mmol) o $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 mmol), respectivamente. La mezcla de reacción se dejó en agitación suave a temperatura ambiente durante 30 min. Al precipitado formado se le adicionan 5 mL de una disolución 0.3 M. de ácido cítrico, $C_6O_7H_8$, (3 mmol) y se adiciona una disolución de NH_4OH 20% v/v mediante goteo lento hasta total disolución de los precipitados correspondientes y la obtención de una disolución traslúcida. Esto sucede en valores de pH específico para cada metal: Mn = 5, Co = 5, Zn = 9, Cd = 6 y Ni = 8. A continuación se adiciona una disolución 0.1M (1 mmol) de pirazina y se disminuye el pH: Mn = Co = Zn = 4, Cd = 5 y Ni = 3, con lo que aparece turbidez en la disolución. Para favorecer la formación de precipitado, el resto de las reacciones se colocaron a 60° C durante 12 h, excepto la reacción de Zn. Transcurrido ese tiempo, se colecta el precipitado obtenido y se lava y centrifuga varias veces con agua destilada. En la Tabla 2 se resumen las características de los productos.

2.2.3. Materiales con 4,4'-bipiridina como molécula pilar

2.2.3.1. Síntesis de $Ni(bipy)[Ni(CN)_4]$, (**11**),

A 5 mL de una disolución incolora 0.1 M de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (0.5 mmol) se le adicionaron 5 mL de una disolución 0.1 M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.5 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación suave a temperatura ambiente durante 30 min. Al precipitado formado se le adicionan 10 mL de una disolución 0.35M. de ácido cítrico, $C_6O_7H_8$, (3.5 mmol) y se adiciona una disolución de NH_4OH 20% v/v mediante goteo lento hasta total disolución del precipitado correspondiente y la obtención de una disolución traslúcida, pH = 8. A continuación se adiciona una disolución 0.1M (1 mmol) de bipy disuelta en tolueno con lo que aparece turbidez en la interfase. La mezcla de reacción se

colocó en un tubo de ensaye con taparosca, cerrado herméticamente. Se introdujo en una estufa a 90 °C durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, se colecta el precipitado obtenido y se lava varias veces con agua destilada. El precipitado muestra un color lila.

Tabla 2. Color, rendimiento y análisis elemental de $M(\text{pyz})_n\text{Ni}(\text{CN})_4$

Compuesto	Color	Cantidad (mg)	Rend. (%)	Análisis elemental (%)	
				calculado	experimental
M = Mn, n = 2; (6)	verde-amarillo	115	61	C, 38.14; N, 29.63; H, 2.13	C, 37.7; N, 29.03; H, 1.81
M = Co, n = 2; (7)	naranja	120	63	C, 37.74; N, 29.34; H, 2.11	C, 37.16; N, 29.02; H, 1.71
M = Zn, n = 2; (8)	verde	150	77	C, 37.11; N, 28.85; H, 2.07	C, 36.36; N, 27.08; H, 1.73
M = Cd, n = 2; (9)	amarillo	106	56	C, 33.10; N, 25.73; H, 1.85	C, 32.84; N, 24.38; H, 1.50
M = Ni, n = 1; (10)	lila	138	92	C, 31.86; N, 27.86; H, 1.33	C, 31.00; N, 24.6; H, 1.72

2.3. Técnicas empleadas en la caracterización

2.3.1. Espectroscopia IR

Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro FTIR (Equinox 55 de Bruker) por medio de la técnica de disco de KBr.

2.3.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron colectados en un espectrómetro Almega XR Dispersive Raman equipado con un microscopio Olympus (BX51). Para enfocar el láser sobre la muestra y para colectar la luz dispersada en una configuración de retrodispersión de 180° se usó una lente objetivo Olympus x50 (N.A.=0.80). La luz dispersada fue detectada por medio de un detector con dispositivo acoplado a carga (CCD) termoelectricamente enfriado a -50°C. El espectrómetro posee una rejilla (675 líneas/mm) para separar la radiación dispersada y un filtro notch para bloquear la

luz Rayleigh. Los espectros Raman se acumularon por 25 s con una resolución de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. La fuente de excitación fue una radiación de 532 nm de un láser de Nd:YVO4 (frecuencia-duplicada) y el poder de incidencia sobre la muestra fue de $\sim 2.5 \text{ mW}$.

2.3.3. Espectroscopia Uv-Vis-NIR

La espectroscopia electrónica se realizó en un espectrofotómetro Cary 5E Uv-Vis-NIR Varian. La ventana espectral fue de 40,000 a 5,000 cm^{-1} .

2.3.4. Difracción de rayos-X de polvos

Los patrones de DRX de todos los sólidos estudiados fueron medidos en una geometría de Bragg-Brentano en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54183\text{\AA}$) y en un difractómetro D5000 de la firma Siemens con monocromador de grafito. Las mediciones para la caracterización preliminar se realizaron en el intervalo angular de 5 a 50° en 2θ con un paso angular de 0.05° y un tiempo de conteo de 0.2 s en cada paso.

Las condiciones empleadas para la determinación y/o refinamiento estructural se resumen en la Tabla 3. Algunas de las muestras fueron medidas en la línea de luz XPD-10B del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil, usando un cristal analizador de Ge(111) para optimizar la resolución angular. Los detalles del montaje experimental existente en dicha línea aparecen reportados en la literatura.⁶³

La determinación de los parámetros de celda y la asignación de índices de Miller de los patrones se hicieron con los programas TREOR⁶⁴, y DICVOL.⁶⁵

A continuación se ajustó el perfil por el método de Le Bail⁶⁶ con el fin de refinar los parámetros de celda obtenidos, este ajuste se llevó a cabo con el programa FULLPROF.⁶⁷ El perfil se modeló con funciones pseudo-Voigt y se calculó diez veces el ancho a media altura (FWHM) alrededor de cada pico. La representación gráfica de los patrones durante el ajuste de perfil se hizo con el programa WinPLOTR.⁶⁸ El fondo fue interpolado gráficamente.

Tabla 3. Condiciones experimentales de DRX aplicadas a los sólidos en estudio

Compuesto	Tipo de Difractómetro	Radiación empleada	Intervalo angular (2θ)	Paso angular	Tiempo
1, 2, 3a, 3b, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	Bruker D8	$K_{\alpha}Cu^a$	5-110°	0.025°	25s
1, 2, 3a, 6, 7, 8, 9, 10	Línea de luz XPD 10B LNLS Campinas (Brasil)	$\lambda = 1.79684 \text{ \AA}$	10-110°	0.01°	2s

a→ $\lambda=1.54183\text{\AA}$, se monocromatizó con cristal de grafito.

2.3.5. Termogravimetría

El perfil de pérdida de masa de las muestras estudiadas se obtuvo en el analizador termogravimétrico SDT Q600 V8.3 Build 101 de TA Instruments utilizando el software Thermal Advantage version 1.1. La velocidad de calentamiento fue de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La purga del horno se realizó con un flujo de 100 mL de N_2 , desde temperatura ambiente hasta temperaturas de deshidratación/descomposición. También se utilizó una termobalanza de alta resolución TG-2950 de la firma TA Instruments, empleando un modo de calentamiento dinámico, en el cual la velocidad de calentamiento está en correspondencia con la derivada de la curva de pérdida de masa (al incrementarse el valor de la derivada decrece la velocidad de calentamiento y viceversa). Las velocidades de calentamiento estuvieron en el rango $0.001\text{-}5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, empleando una resolución instrumental de 5. Los registros se realizaron bajo flujo de N_2 (g) de 100 mL/min. Los termogramas fueron analizados por medio del software TA Universal Analysis, obteniendo información referente a la pérdida de peso durante los procesos de deshidratación y descomposición; así como del intervalo de temperaturas en el que los materiales son estables.

2.3.6. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas

La muestra (compuesto $Ni(pyZ)[Ni(CN)_4]$, (**10**) ó $Ni(bipy)[Ni(CN)_4]$, (**11**)) fue preparada en acetona pesando aproximadamente 0.0250 g del analito en un matraz volumétrico y diluyendo al volumen. El análisis de Cromatografía de Gases acoplado a un Espectrómetro de masas (GC-MS) se realizó en un sistema Shimadzu GC-2010/MS-QP2010s equipado con un automuestreador AOC-20i. La temperatura del inyector fue de 335°C . La proporción de desdoblamiento fue de 1:5 y el volumen de inyección fue de $1 \mu\text{L}$. La separación de la columna capilar se hizo utilizando una película con

espesor de 0.25 μm [30 m x 0.32 mm ID Rtx®-5MS (RESTEK) with a 5 m integra-guard column] una velocidad de flujo de 1.23 mL/min y 66 kPa de presión de helio. La temperatura inicial de la columna es de 40°C, isotérmica por 3 min, calentamiento posterior a una velocidad de 10 °C/min hasta 340 °C, isotérmica por 12 min. La interfase y la fuente de iones fueron ajustadas a 340 °C y 220 °C, respectivamente. Los cromatogramas fueron adquiridos en el modo de barrido de impacto electrónico (EI) a 0.89 kV con un intervalo de masa de 40-600 (m/z). Los datos fueron adquiridos y procesados utilizando el software Shimadzu GCMS solution.

2.3.7. Análisis químico elemental

La determinación analítica (PT-USAI-FQ-AE-001) se llevó a cabo por duplicado en un Analizador Elemental Fisons EA1108, el cual da información del contenido porcentual de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre si están presentes en la muestra. Se utilizó He como gas acarreador y como gas de referencia con flujos de 120 mL/min y 40 mL/min, respectivamente. La temperatura de la columna cromatográfica fue establecida a 65°C, empleándose un detector de conductividad térmica.

2.3.8. Susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza Johnson Mathey modelo MSB Mk11 13094-3002 por el método de Gouy a temperatura ambiente.

2.3.9. Microscopía electrónica de barrido

Para la obtención de las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y para el análisis elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) se usó un Microscopio Electrónico de Barrido Stereoscan 440 con detector de electrones retrodispersados (QBSD) con un voltaje de aceleración de 20kV. Las muestras fueron recubiertas por baño de oro de forma previa a la colección de imágenes.

2.3.10. Espectroscopia de Absorción Atómica

La cuantificación de K, Ni y Zn en los casos de $\text{Ni}(\text{pyz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ y $\text{Ni}(\text{pyz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ se llevó a cabo mediante espectrofotometría de Absorción Atómica empleando el equipo Varian Spectr AA 220. El análisis se realizó siguiendo el procedimiento técnico: PT-USAI-FQ-AA-001, empleando el sistema

autodilutor SIPS. La muestra se trató en horno de microondas marca CEM Modelo MDS 2000, usando ácido nítrico.

2.3.11. Fisisorción de moléculas sonda (Isotermas de N₂, H₂ y CO₂)

Las isotermas de adsorción de H₂, N₂ y CO₂ fueron registradas en un equipo de fisisorción ASAP 2020 de la firma Micromeritics; de acuerdo al procedimiento que se describe a continuación.

2.3.11.1. *Registro de las isotermas de adsorción*

- Activación de la muestra. Previo al proceso de activación, se determina la masa de la muestra sin activar, y se coloca en un portamuestras de vidrio sellado con un aditamento denominado Trans Seal. A continuación el material es sometido a vacío y calentamiento. La temperatura y el tiempo requerido por este proceso están en correspondencia con el comportamiento observado en el análisis termogravimétrico para cada muestra en particular. Al finalizar esta etapa se determina la masa de la muestra activada.
- Determinación del volumen muerto del portamuestras. Dado que el sistema de medición es volumétrico, debe ser determinado el espacio libre del portamuestra, a temperatura ambiente y a la temperatura de medición, para esto se emplea He(g). Al concluir el proceso, la muestra debe ser evacuada nuevamente.
- Desgasificación de la muestra. La muestra es sometida a vacío prolongado, por un período de tiempo que oscila entre 12 y 24 h dependiendo del material (en algunos casos la muestra es sometida a calentamiento), con el objetivo de eliminar el He que puede haber quedado adsorbido.
- Registro de la isoterma de adsorción. Durante el registro de las isotermas de adsorción se sumerge la muestra en un baño de temperatura fija, y se le suministra una determinada dosis de gas que impone el operador. Se mide la presión en el sistema, cuando esta permanece constante por un intervalo de tiempo también impuesto por el operador (tiempo de equilibrio, Teq), se registra la cantidad adsorbida en función de la presión. Este proceso se repite de forma automática tantas veces como puntos de cantidad adsorbida, en función de la presión, deseen obtenerse.[#] Las isotermas de adsorción de H₂ y N₂ fueron registradas a 75

[#] Las isotermas de adsorción fueron registradas en equipos que emplean un régimen de medición dinámico, i.e., el operador no impone el tiempo necesario para el registro de cada punto de la isoterma, este varía de un punto a otro, incluso dentro de una misma isoterma. El operador fija un intervalo de tiempo (tiempo de equilibrio, de acuerdo a la

K,* empleando baño refrigerante de N₂(l). Las isothermas de adsorción de CO₂ fueron registradas a 273 K, empleando como baño refrigerante una mezcla hielo-agua. Las masas de muestra empleadas oscilan entre 30 y 50 mg.

2.3.11.2. *Cromatografía gaseosa inversa*

Un cromatógrafo de gas convencional, Shimadzu GC-8A con un sistema detector de ionización de flama se utilizó para las mediciones de cromatografía de gases inversa (IGC). Las temperaturas del inyector y del detector se ajustaron a 120 y 250°C, respectivamente.

2.3.11.3. *Registro de los perfiles cromatográficos*

Una carga de muestra se colocó en la columna de vidrio de 72 cm de longitud y diámetro interno de 4 mm. La longitud de la muestra en la columna fue de 6 cm y el resto del espacio en la columna se llenó con partículas de vidrio tamizadas entre 0.269 y 1 mm. Cada columna fue empacada con vibración mecánica y las dos terminaciones fueron selladas con fibra de vidrio tratada con silano. Las columnas fueron estabilizadas en el sistema de CG a 90°C toda la noche bajo una velocidad de flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Las mediciones se llevaron a cabo a 90°C. Como gas acarreador se utilizó nitrógeno y la velocidad del flujo de salida se controló con un controlador de flujo másico ChemFlow de Bel Japan. Las muestras líquidas del soluto se inyectaron manualmente, todas las inyecciones tuvieron un volumen de 0.2 µL. La inyección de las muestras se realizó por triplicado, obteniéndose resultados reproducibles.

2.3.11.4. *Procesamiento de los datos de cromatografía*

Los picos de elución se ajustaron por medio de un modelo teórico de cuatro parámetros propuesto por Guiochon⁶⁹ y colaboradores. Los detalles del ajuste de la función, el significado de los parámetros y su relación con los coeficientes de expansión de dos términos de la isoterma (K₁ y K₂) y el coeficiente de difusión D en la fase gas se detallan en el Anexo 3.

definición del fabricante) durante el cual la presión debe permanecer constante de acuerdo a un criterio de referencia del equipo (no reportado), cuando esto se cumple el sistema considera que se ha alcanzado el equilibrio y registra la cantidad adsorbida, en función de la presión. Los valores de presión son determinados con un error instrumental de 1 µmHg y la cantidad adsorbida con un error instrumental de 0.0001 cm³/g.

*La temperatura relativamente baja observada para el N₂(l) está en correspondencia con la presión atmosférica local, de 586 Torr.

Capítulo 3. Síntesis de compuestos 3D del tipo $M(L)_n[Ni(CN)_4]$, $L = \text{pyz}$ o bipy , $n = 1$ ó 2 , a través de exfoliación de los compuestos $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$; $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ y Cd .

En este capítulo se detallará la estrategia de síntesis utilizada en la obtención de compuestos laminares, $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$, $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn}$ y Cd , así como de los compuestos derivados al incorporarse los ligantes pirazina (pyz) y 4,4'-bipiridina (bipy): $M(\text{pyz})_2[Ni(CN)_4]$, $M = \text{Mn, Co, Zn}$ y Cd ; $\text{Ni}(\text{pyz})[Ni(CN)_4]$ y $\text{Ni}(\text{bipy})[Ni(CN)_4]$. Para la rápida identificación numérica de los compuestos, en la Tabla 4 se resumen los doce compuestos sintetizados y estudiados en este trabajo.

Tabla 4. Compuestos tetracianoniquelato de metales de transición sintetizados y caracterizados en este trabajo

Compuestos	Fórmula química ó fórmula propuesta	Metal ensamblador (M^{2+})					
		Mn	Co	Ni	Zn	Cd	
Laminares hidratados (2D)	$M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 4H_2O$	1	2	3a	4*	5	
	$M(H_2O)_2Ni(CN)_4 \cdot 2H_2O$						3b
	$M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O^a$						
Con pirazina como pilar	$M(\text{pyz})_2Ni(CN)_4$	6	7	10	8	9	
	$M(\text{pyz})Ni(CN)_4$						
Con 4,4'-bipiridina como pilar	$M(\text{bipy})[Ni(CN)_4]^a$			11			

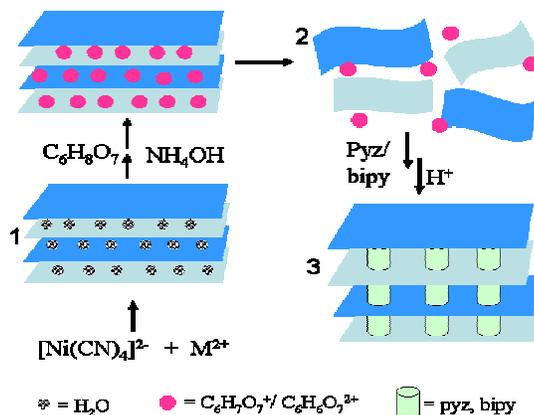
*material amorfo ^aNo se realizó la determinación estructural

En virtud de que los compuestos son microcristalinos, a lo largo del trabajo se utilizaron dos técnicas de caracterización de forma rutinaria, para dar seguimiento a la coordinación de los bloques moleculares participantes: DRX de polvos (DRXP) y espectroscopia IR. Las frecuencias de estrechamiento del grupo ciano, se usan como herramienta diagnóstica en la determinación estructural de las redes de coordinación de compuestos cianometalados. La posición, la intensidad y el número de bandas $\nu(\text{CN})$ son los marcadores más sensibles e informativos acerca de las diferencias estructurales basadas en el estado de oxidación del centro metálico y la geometría de la entidad $M(\text{CN})$. De manera simultánea a los indicios brindados por IR, mediante DRXP se logró exhibir el arreglo cristalino de los compuestos, y en última instancia, se logró su determinación

estructural mediante el ajuste del patrón de difracción, por el método de Rietveld, como se detalla en el siguiente capítulo. Vale la pena mencionar que los esfuerzos por obtener cristales únicos, resultaron infructuosos.

El método de síntesis desarrollado en este trabajo, puede resumirse en las siguientes etapas, mismas que se ilustran en el Esquema 3:

1. Formación de las hojas poliméricas por el método de precipitación. Síntesis de $M[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn y Cd}$. Se hizo reaccionar el $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ con las sales MX_p , $M = \text{Mn y Cd}$, $X = \text{Cl}$, $p=2$; $M = \text{Co, Zn}$, $X = \text{SO}_4$, $p=1$. Se caracterizaron y estudiaron los productos de reacción que se obtuvieron como fases puras. Éstos son los materiales laminares hidratados **1, 2, 3a, 3b, 4 y 5**.
2. Exfoliación de los compuestos laminares hidratados, mediante modulación de pH, usando ácido cítrico como agente dispersante. Se realizaron ajustes del pH de la mezcla de reacción hasta desaparición de los precipitados formados inicialmente.
3. Adición de una disolución acuosa de la molécula pilar, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, pirazina, (pyz) o una disolución orgánica –tolueno- de $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, 4,4'-bipiridina, (bipy). Reajuste de pH en el caso de la fase acuosa hasta la aparición de un nuevo precipitado. Mientras que en el caso de la mezcla de reacción bifásica –agua-tolueno- el precipitado se formó por el contacto en la interfase. El aumento en la cantidad de precipitado formado se logró a través del calentamiento a 60°C de la mezcla de reacción acuosa durante 12 h (compuestos **6, 7, 8, 9 y 10**) o del calentamiento a 90°C de la mezcla de reacción bifásica durante 24 h (compuesto **11**). Para las condiciones específicas utilizadas ver Materiales y métodos
4. Detección de residuos orgánicos en los compuestos **10 y 11** por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Purificación de los mismos por medio de termodesorción.

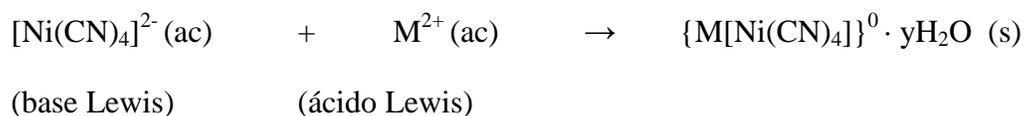


Esquema 3. Método de síntesis empleado en este trabajo para incorporar pyz o bipy en tetracianoniquelatos de metales de transición

3.1. Formación de las hojas poliméricas por el método de precipitación

3.1.1. Síntesis de compuestos laminares hidratados $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn}$ (**1**), Co (**2**), Ni (**3a**), $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (**3b**), $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, (**4**) y $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, (**5**)

Debido a una cuestión de balance de carga, las reacciones de síntesis se llevaron a cabo en una estequiometría $\text{Ni}:\text{M}$ 1:1, para dar lugar a la formación de sólidos neutros que involucren metales de transición M^{2+} y tetracianoniquelato. La reacción general puede ser expresada mediante la reacción generalizada ácido-base de Lewis:



3.1.2. Caracterización por espectroscopia vibracional

Se estudió la obtención de compuestos laminares a través de la adición de disoluciones acuosas de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y M^{2+} , $\text{M} = \text{Mn}$, Co , Ni , Zn y Cd para formar las hojas poliméricas de tetracianoniquelato. Los materiales laminares hidratados de **1**, **2** y **3a** presentan espectros de IR muy similares, Figura 1. En ellos aparecen las dos bandas características de las vibraciones $\nu(\text{CN})$ y

$\delta(\text{NiCN})$, respectivamente del $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ las cuales son estrechas e intensas con desplazamientos a frecuencias mayores en relación a las vibraciones características de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (2122 y 418 cm^{-1} , respectivamente). Éstas vibraciones $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{NiCN})$ son muy sensibles a la coordinación del grupo CN hacia M. La frecuencia en que estas bandas aparecen aumenta con respecto a la frecuencia característica para la materia prima, en un orden de 30-43 y $18\text{-}27\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, dependiendo de la naturaleza de M.

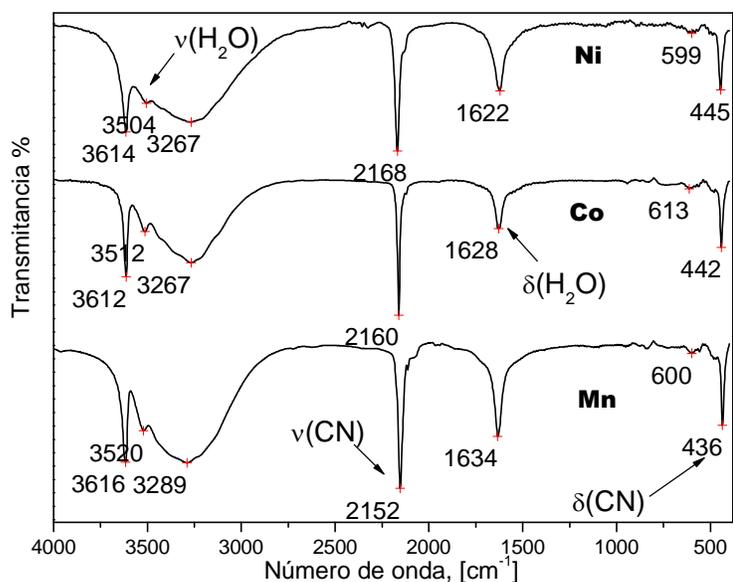
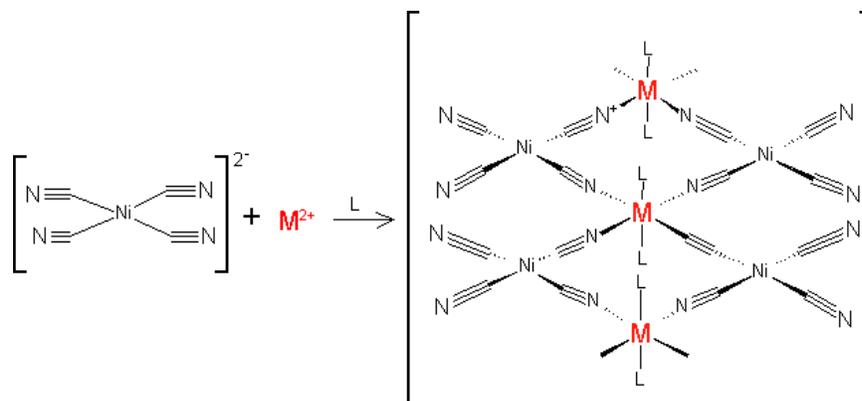


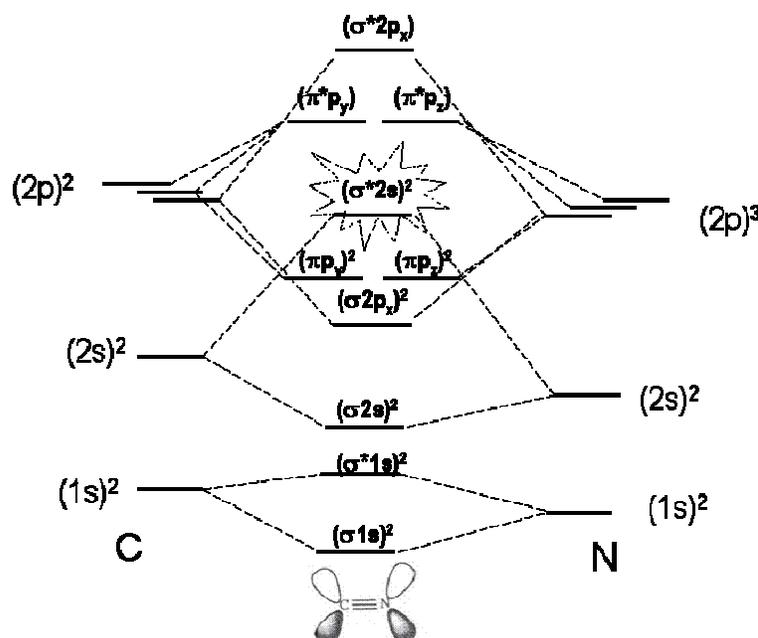
Figura 1. Espectros de IR de la familia $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Mn}$, Co y Ni

La presencia de una sola banda estrecha, característica de $\nu(\text{CN})$, sugiere un modo de coordinación del grupo CN en el que los cuatro grupos son equivalentes; es decir, que el ambiente químico es simétrico. Ello sugiere que los cuatro grupos CN terminales han pasado a coordinarse de forma bidentada. La coordinación del complejo aniónico $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ con iones metálicos del bloque d, M^{2+} , (metal ensamblador o externo) tendría entonces la posibilidad de formar estructuras poliméricas análogas a las que constituyen las estructuras anfitrionas de los clatratos de Hofmann. La composición de estos compuestos poliméricos: $[\text{MNi}(\text{CN})_4]_\infty$, ($\text{M}=\text{Mn}$, Co , Ni , Zn y Cd); donde el átomo de Ni mantiene su geometría de plano cuadrado mientras que el metal externo alcanza una geometría de coordinación octaédrica mediante la coordinación de 4 nitrógenos del grupo CN en un plano además de dos ligantes auxiliares en las posiciones axiales del metal⁷⁰, como se ilustra en el Esquema 4. El ligante auxiliar para los compuestos 1-5 es H_2O .



Esquema 4. Estructura idealizada de las hojas poliméricas $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4]$.

Para entender el desplazamiento a mayor frecuencia, de la banda $\nu(CN)$, en los materiales laminares hidratados de **1**, **2** y **3a**, es necesario recordar que, la presencia de orbitales π^* de baja energía, en el grupo ciano origina que éste se actúe como donador σ y como aceptor π cuando se coordina a metales de transición. El orden de los niveles de energía aceptados generalmente para el grupo CN, se ilustra en el Esquema 5.



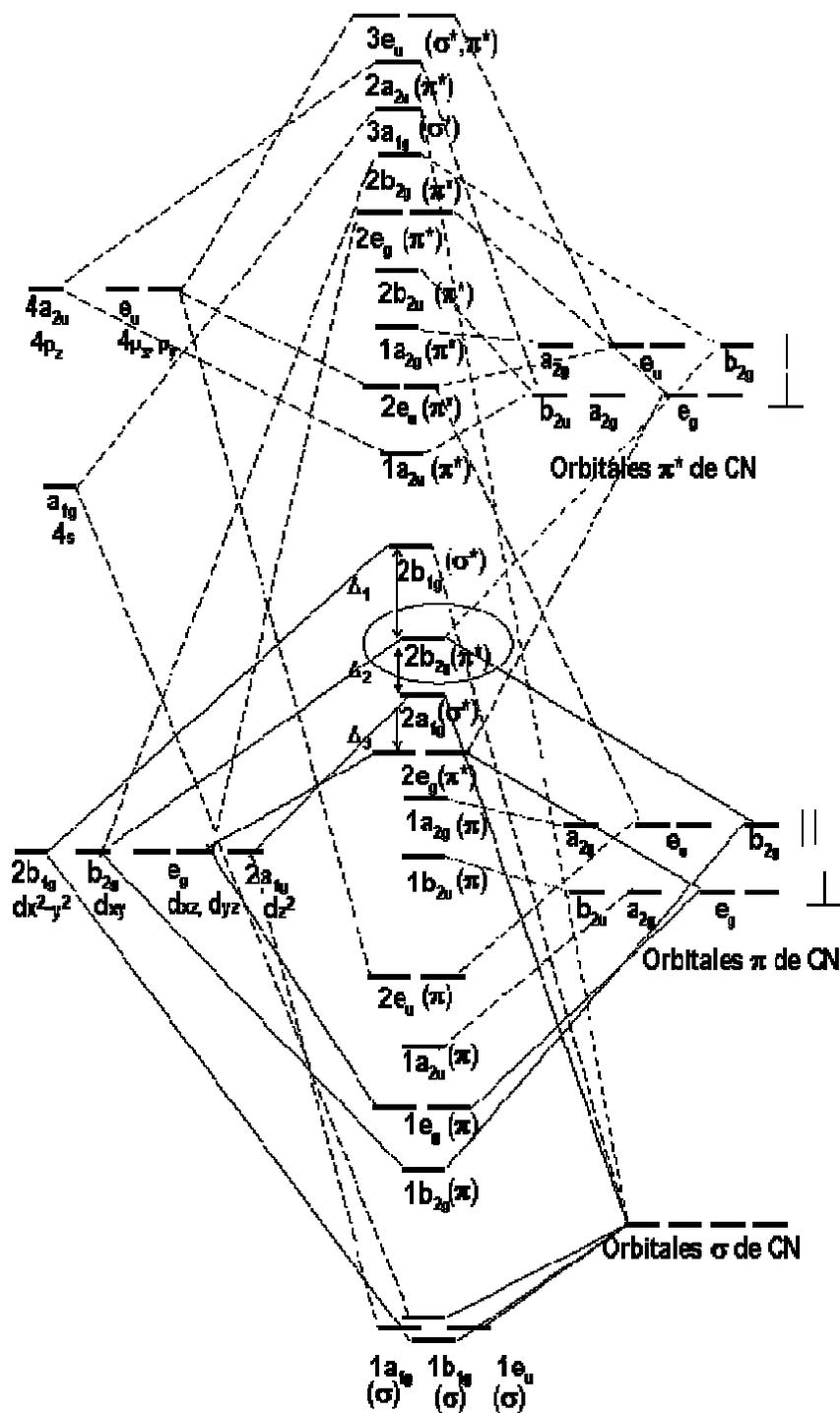
Esquema 5. Diagrama de OM del grupo CN. El orbital ocupado de más alta energía se encuentra resaltado.

El par electrónico que ocupa el orbital ocupado de más alta energía, (HOMO, por las siglas en inglés de Highest Occupied Molecular Orbital) es el par electrónico utilizado en la formación del enlace sigma, con el átomo de Ni. La formación de tal enlace, tiene como consecuencia un cambio en la frecuencia de $\nu(\text{CN})$, que pasa de 2080 en CN^- a 2122 en $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.⁷¹ Este aumento en la frecuencia de vibración, se explica por el carácter antienlazante del orbital HOMO en el CN^- ; el cual, al ser desdoblado, conduce a fortalecer el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$.

De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares, tal coordinación monodentada del CN^- al Ni da lugar a un nuevo arreglo energético, en función del traslape de los orbitales atómicos, cuya combinación lineal está dirigida por la simetría y energía de los mismos. La mencionada presencia de orbitales π de baja energía provenientes del grupo CN, se ve reflejada también en el diagrama de orbitales moleculares (OM) del complejo aniónico.

En el Esquema 6, se encuentra reproducido el diagrama completo de OM⁷² para la geometría D_{4h} propia del $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, en el cual el grupo CN presenta una coordinación monodentada (terminal). Mediante este diagrama, es posible reconocer que el comportamiento base de Lewis del $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, hacia un nuevo centro metálico (ácido de Lewis), involucra la donación del par electrónico que ocupa un orbital con carácter π^* .

Por lo tanto, volviendo a la caracterización de $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por IR, la frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ aumenta por que el enlace se fortalece a consecuencia de desdoblamiento de OM con carácter antienlazante. Es de esperarse que el grado en que este enlace se fortalezca, estará directamente relacionado con acidez de Lewis del metal, M. Una forma de cuantificar y predecir la fuerza de los ácidos de Lewis en una escala de fuerza electrostática, es el cálculo del poder polarizante, Z/r^2 , donde Z es la carga sobre el átomo y r es el radio iónico. Este parámetro de poder polarizante ha sido propuesto y utilizado para entender el papel de las interacciones ácido-base de Lewis en los enlaces químicos, las reacciones y el equilibrio. Y tal como se esperaba, en la serie $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M= Mn, Co y Ni) el aumento en la frecuencia $\nu(\text{CN})$ muestra la misma tendencia que el poder polarizante del metal ensamblador: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$, (3.858 > 3.652 > 3.287).⁷³



Esquema 6. Esquema de niveles energéticos para $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, plano cuadrado, en los que el ligante CN presenta un sistema de orbitales π . El orbital ocupado de más alta energía se encuentra resaltado

Vale la pena mencionar que no sólo $\nu(\text{CN})$, sino también $\delta(\text{CN})$ registra un aumento en la frecuencia de vibración característica, describiendo con ello, que todos los enlaces en el bloque $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ se fortalecen como consecuencia de la coordinación al metal ensamblador.

En los estos espectros de IR de estos compuestos, es posible identificar la presencia de moléculas de agua coordinadas (bandas estrechas en frecuencias alrededor de 3500 y 3600 cm^{-1} , $\nu(\text{H}_2\text{O})$); la presencia de moléculas de agua no coordinadas (bandas anchas entre 3250 - 3290 cm^{-1}) y la vibración característica de cambio de ángulo $\delta(\text{H}_2\text{O})^{74}$ en valores de frecuencia entre 1622 - 1634 cm^{-1} . En estas señales, para $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ y Ni), las tendencias de la frecuencias de vibración $\nu_{\text{sim}}(\text{H}_2\text{O})$ y de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ son inversas a la tendencia del poder polarizante del metal ensamblador.

De lo anterior, puede deducirse que, a medida que se fortalece el enlace coordinativo de H_2O , por la mayor acidez del catión, se debilita el enlace covalente del oxígeno con los hidrógenos.

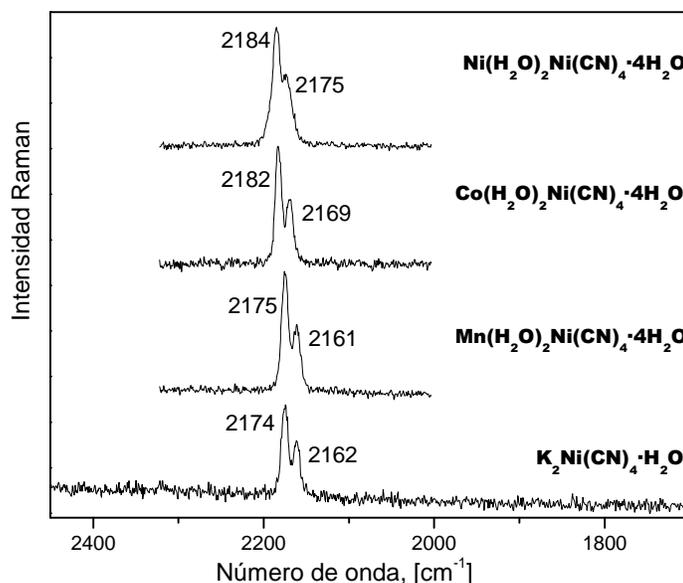


Figura 2. Espectros Raman de la serie $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ y Ni y de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Para esta misma serie de compuestos, la espectroscopia Raman permite observar la señal doble de $\nu(\text{CN})$, correspondiente a las vibraciones de valencia simétricas y asimétricas, la cual está desplazada a frecuencias mayores con respecto al $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Figura 2. Especialmente para la frecuencia de vibración simétrica es posible apreciar la misma correlación positiva de la energía con el poder polarizante del metal ensamblador, señalada en los espectros de IR.

El uso de condiciones hidrotermales de síntesis dieron lugar a la obtención de otro compuesto de $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ de forma pura, con lo que se abrió la posibilidad de estudiar las diferencias en las frecuencias de vibración de las estructuras 2D de distintas fases construidas a partir de los mismos bloques moleculares (polimorfismo).

Los espectros de IR y Raman de **3b**, son distintos a los espectros característicos de **3a**, como se puede apreciar en la Figura 3 al compararse con $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Figura 1. Este compuesto presenta bandas de agua coordinada en 3635 y 3563 cm^{-1} así como la banda característica $\nu(\text{CN})$ en 2177 y $\delta(\text{NiCN})$ en 448 cm^{-1} , frecuencias mayores que el compuesto **3a** (3614, 3504, 2168 y 445 cm^{-1} , respectivamente).

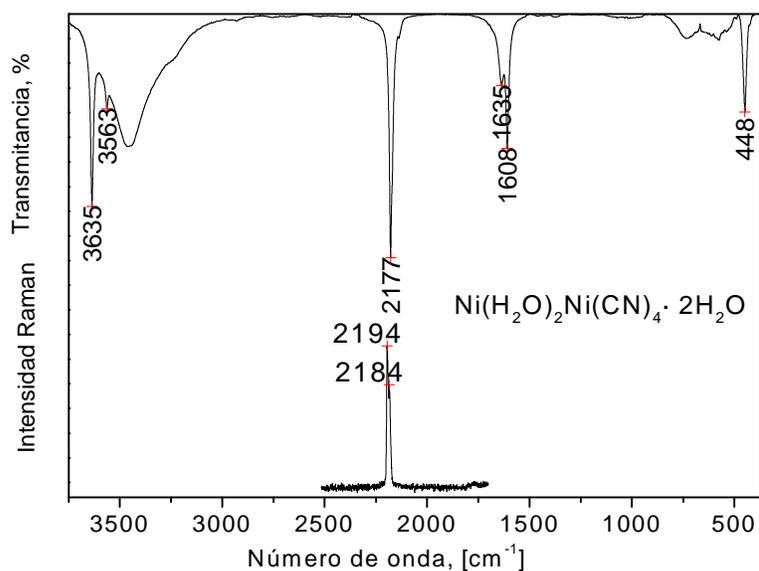
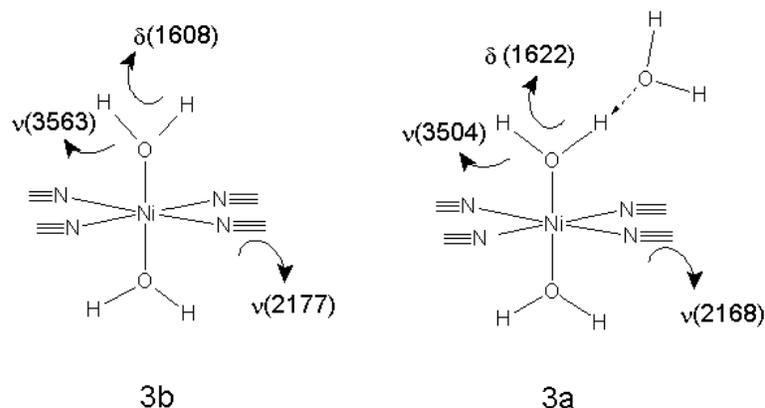


Figura 3. Espectro de IR y Raman de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Por el contrario, la banda de vibración de deformación fuera del plano de la molécula, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, aparece en 1608 cm^{-1} , es decir, en una frecuencia menor que la de **3a** (1622 cm^{-1}). Estas marcadas diferencias en las vibraciones características de los compuestos **3a** y **3b**, sugieren la formación de estructuras con distintos tipos de interacciones, a pesar de que con la topología de los bloques de construcción se buscó restringir y controlar el número y ubicación espacial de los nuevos enlaces de coordinación. Bajo esta consideración, es de esperarse que el origen de los distintos tipos de interacciones estribe en los puentes de hidrógeno que conforman las estructuras como consecuencia de un número diferente de y moléculas de agua en $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, dada la conocida tendencia

de las moléculas de agua, hacia la formación de interacciones por puentes de hidrógeno, como se muestra en el Esquema 7.



Esquema 7. Repercusión de las interacciones por puente de hidrógeno en las vibraciones de la red de los polimorfos $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$

La mayor frecuencia de vibración de doblaje (bending, en inglés) en el plano (δ , 1622 cm^{-1}) que presenta **3a** en comparación con **3b** (δ , 1608 cm^{-1}) sugiere una mayor resistencia a la deformación del ángulo H-O-H debido a que la molécula está sometida a una mayor tensión. Tal tensión puede tener origen en la interacción por puentes de hidrógeno que se posibilitan en presencia de un mayor número de moléculas de agua, como se registró en el análisis térmico, y se discute en el siguiente capítulo.

La existencia de estas interacciones daría lugar a que la fortaleza del enlace O-H disminuyera por efecto del puente O-H...O, al aumentar la distancia O-H. Lo anterior se manifiesta en la frecuencia de vibración de la molécula de agua coordinada $\nu_{\text{sim}}(\text{H}_2\text{O})$, que corresponde a una menor energía (3504 cm^{-1}). Por el contrario, $\nu(\text{OH})$ en ausencia de interacciones por puente de hidrógeno entre dos átomos que presentan un enlace más fuerte, es superior por casi 60 cm^{-1} (3563 cm^{-1}) en el compuesto **3b**.

De este modo, el análisis vibracional sugiere una mayor cantidad de moléculas huésped (H_2O) en el compuesto **3a** en comparación con el compuesto **3b**. Tal hipótesis fue verificada y muestra la influencia que las interacciones por puente de hidrógeno tienen sobre las frecuencias de vibración de los compuestos $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. De manera por demás relevante, $\nu(\text{CN})$ es modificada/influenciada por el metal ensamblador y por las interacciones que el ligante auxiliar sostenga con las moléculas presentes (huésped) en la región interlaminar.

En este sentido, se pone de manifiesto cómo las especies huésped, pueden tener una marcada influencia en la estructura, a pesar de la debilidad general de las interacciones atractivas huésped-hospedero. Ello está en concordancia con la noción generalizada de que las interacciones débiles y de corto alcance son las que determinan los detalles finos de una estructura, más que los enlaces fuertes, covalentes frecuentemente o iónicos. Éstos últimos determinan las características básicas de una estructura, por ejemplo la estructura interna de los bloques de construcción. Las fuerzas débiles controlan las simetrías reales, las transiciones de fase, modulaciones, el empaquetamiento de moléculas, etc⁷⁵.

Por otro lado, con este análisis, se aprecia que a pesar de la sencillez del patrón o posiblemente debido a ello, la espectroscopia IR es altamente sensible y consecuentemente útil en el conocimiento del sistema anfitrión $[\text{MNi}(\text{CN})_4]$ y sus interacciones con moléculas huésped.

La caracterización por espectroscopia vibracional del compuesto 4, mostrada en la Figura 4, indica la presencia de una fase con las mismas características de una red bidimensional $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, constituida por grupos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ plano cuadrado ensamblados a través del ión Zn^{2+} .

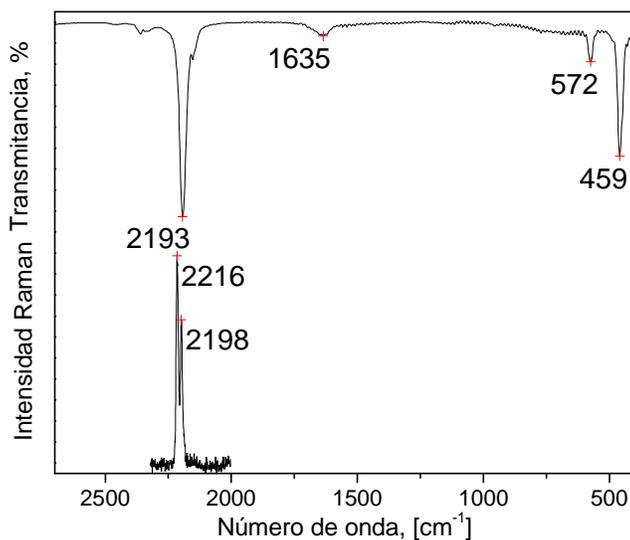


Figura 4. Espectros de IR y Raman del producto de reacción $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$,

Esta red 2D exhibe una frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ en 2193 cm^{-1} en IR y dos (2222 y 2204 cm^{-1}) en Raman; mientras que $\delta(\text{Ni-CN})$ se observa en IR a 459 cm^{-1} y $\nu(\text{NiC})$ 578 cm^{-1}). Es de notar la ausencia de señales de H_2O coordinada al metal y la debilidad de la señal de 1635 cm^{-1} , apuntando

hacia el hecho de que la coordinación del metal podría ser tetraédrica en lugar de octaédrica, y con ello dar lugar a una estructura anhidra y no análoga a ninguna de las descritas hasta el momento.

La caracterización por espectroscopia vibracional de **5**, Figura 5, indica la presencia de una fase con las mismas características de una red bidimensional constituida por grupos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ plano cuadrado ensamblados a través del ión Cd^{2+} , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (con una frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ en 2141 cm^{-1} en IR y dos (2177 y 2164 cm^{-1}) en Raman; mientras que $\delta(\text{Ni-CN})$ sólo se observa en IR a 430 cm^{-1}) y con la presencia de moléculas de agua coordinada (3631 cm^{-1}) y con moléculas de agua formando puente de hidrógeno (3502 y 1619 cm^{-1}). Es de notar que las frecuencias $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{Ni-CN})$ para el compuesto **5** son las que presentan menores valores en el espectro de IR. Esto se explica nuevamente por el bajo valor del poder polarizante que exhibe este catión de la segunda serie, en comparación con los de la primera serie de transición. Para facilitar la comparación de las frecuencias de vibración de los materiales laminares sintetizados en este trabajo, se resumieron en la Tabla 5.

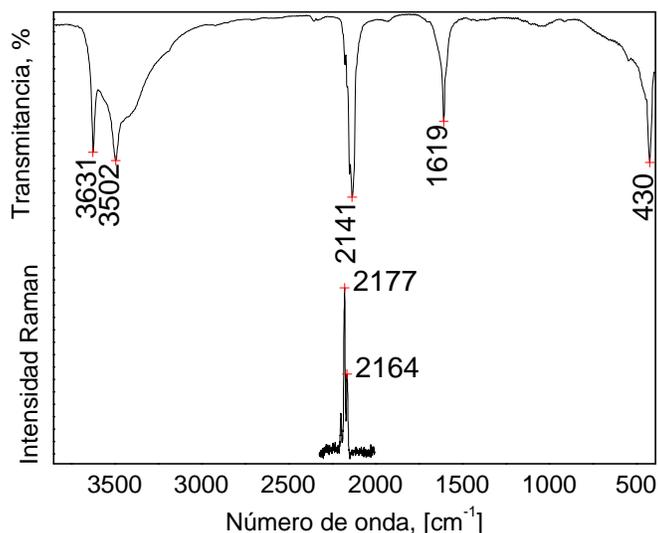


Figura 5. Espectros de IR y Raman de $\text{Cd} [\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y(\text{H}_2\text{O})$

Los modos de vibración $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{Ni-CN})$ muestran sensibilidad, a través de la frecuencia de desplazamiento, a la naturaleza del segundo metal de coordinación. Los valores correspondientes están resaltados en negritas en la Tabla 5.

Tabla 5. Frecuencias de vibración características en IR y Raman* (cm^{-1}) de los compuestos laminares $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Mn}$, **1; Co , **2**; Ni , **3a y 3b**; Cd , **5** y $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \text{Zn}$, **4**.**

	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	1	2	3a	3b	4	5
$\nu(\text{H}_2\text{O})_c$	--	3616	3612	3614	3638		3631
$\nu(\text{H}_2\text{O})_c$		3520	3512	3504	3564		3502
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2122 (2174, 2162)	2152 (2176, 2161)	2160 (2182, 2169)	2168 (2184, 2175)	2176 (2194, 2184)	2193 (2222, 2204)	2141 (2177, 2164)
$\delta(\text{H}_2\text{O})_{\text{PH}}$		1634	1628	1622	1610	1635	1619
$\delta(\text{Ni-CN})$		600	613	599	--	572	549
$\nu(\text{NiC})$	416	436	442	445	450	459	430

c = coordinada; PH = puente de hidrógeno; * frecuencia Raman entre paréntesis

De manera general se observa un incremento de las constantes de fuerza de estos enlaces a medida que aumenta la carga nuclear efectiva del núcleo metálico. Sin embargo, sólo en el caso de la familia formada por **1**, **2** y **3a**, es factible proponer al poder polarizante del metal ensamblador como el factor determinante de los desplazamientos puesto que la similitud de los espectros de IR sugiere que los compuestos presentan estructuras análogas. En la serie en general, se aprecia un desplazamiento a frecuencias mayores conforme aumenta el número atómico a lo largo de la primera serie de transición, $\nu(\text{CN})$ de 2152 a 2193 cm^{-1} ; $\delta(\text{Ni-CN})$ de 436 a 459 cm^{-1} .

Corolario: El ensamble del bloque molecular de tetracianoniquelato con metales de transición y moléculas de agua conduce a la síntesis de compuestos laminares con diferentes grados de hidratación cuya estructura depende en gran medida del metal empleado como nodo ensamblador. Para un mismo M, (Ni), la modificación en las condiciones de síntesis (temperatura y presión autogenerada) dan lugar a la obtención de una fase distinta, con enlaces más fuertes. La frecuencia de vibración de la banda $\nu(\text{CN})$ puede actuar como sensor del metal ensamblador en los compuestos laminares $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, así como, del grado de hidratación en diferentes estructuras del mismo metal ensamblador.

3.1.3. Caracterización por difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de los materiales **1-5** permitieron identificar compuestos cristalinos, a excepción del compuesto de cinc, **4**, el cual presenta un patrón característico de un material amorfo. Los compuestos **1-3a** tiene estructura 2D, cristalizan en una celda unitaria ortorrómbica (Pnma) y

son isomorfos con $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁶ y con el reportado por el grupo de Niu⁶⁰. Los parámetros de celda estimados para esta familia de materiales se discuten con mayor detalle en el capítulo correspondiente a estructura. Los patrones de DRX de polvos experimentales se encuentran en la Figura 7.

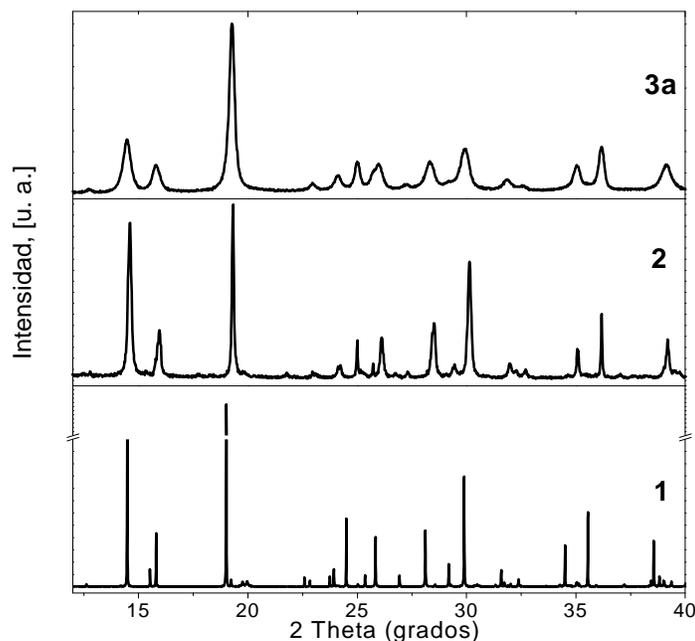
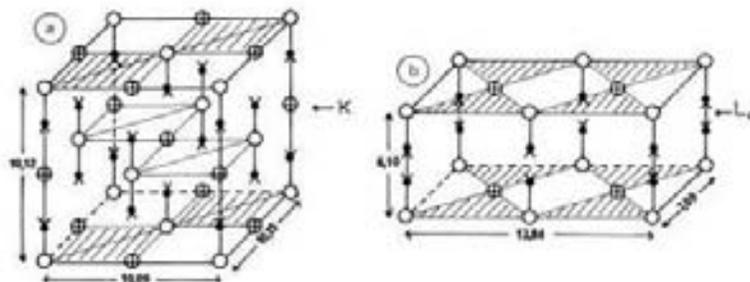


Figura 7. Patrones de difracción de $\text{M}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn}$, **1; Co , **2**; Ni , **3a**.**

La obtención de la familia isoestructural de compuestos hidratados tetracianoniquelato abrió la posibilidad de estudiar sistemáticamente las diferencias que el metal ensamblador introduce en la estructura combinando los datos experimentales con los reportados en la literatura. Como es de esperarse, en la misma estructura, las dimensiones de la celda aumentan conforme aumenta el radio del ión metálico. En los patrones es posible observar pequeños, pero consistentes desplazamientos a menores ángulos 2θ , en función del radio iónico, ($\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$) los cuales, en última instancia y de manera sistemática conducen a un menor volumen de la celda. El pico de difracción que representa este incremento en el radio iónico de manera más evidente es el que corresponde al plano (1,2,1) y se localiza entre 18 y 19° 2θ , además este pico es el más intenso en los patrones debido a que contiene a todos los átomos metálicos de la estructura.

Las estructuras de los compuestos **3a** y **3b** habían sido esbozadas de acuerdo a sus constantes de celda en el trabajo de Mathey y colaboradores.⁶¹ En ausencia de la determinación de las posiciones

atómicas, los autores atribuyeron la diferencia fundamental de tipo estructural al apilamiento entre láminas sucesivas de las fases L_0 y K (como respectivamente llamaron a **3a** y **3b**, Tabla 6). Se asumió que si los enlaces covalentes en las hojas poliméricas son idénticos, la disposición espacial de los átomos de $Ni D_{4h}$ y $Ni O_h$ en láminas adyacentes (intercalado o superpuesto) resulta ser el factor conducente a la formación de un espacio interlamina diferente y por ende, a estructuras diferentes como se muestra en el Esquema 8.



Esquema 8. $Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ a) Fase K , $y = 2$ (**3b**) y b) Fase L_0 , $y = 4$ (**3a**). Los círculos atravesados con una cruz representan al $Ni D_{4h}$ y los círculos blancos a $Ni O_h$.

El patrón de difracción de polvos de ambas fases obtenidas, se compara en el Anexo 1. El patrón de $Cd[Ni(CN)_4]$ mostró la obtención de una fase cristalina, diferente al compuesto reportado por Ham y colaboradores,⁵⁷ como se puede observar en el Anexo 1.

Tabla 6. Fases puras encontradas en los compuestos tetracianoniquelato hidratados de Mn, Co, Ni, Zn, Cd

Compuestos	Fase según Mathey Fase según Mathey ⁶¹	Fórmula química	Metal ensamblador (M^{2+})				
			Mn	Co	Ni	Zn	Cd
Laminares hidratados (2D)	L_0	$M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	1	2	3a		
	K	$M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$			3b		
		$M[Ni(CN)_4]^a$				4*	5

* material amorfo; ^a fórmula propuesta

Corolario: Los productos, $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ son materiales policristalinos ($y = 4$, $M = Mn$, Co , Ni ; $y = 0$, $M = Cd$) que pueden presentar polimorfismo ($y = 2$, $M = Ni$) o ser amorfos ($M = Zn$).

3.1.4. Exploración de la reactividad de los compuestos laminares $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ frente a pirazina

Los productos de esta etapa sintética presentan polimorfismo, atribuible al grado de hidratación de los compuestos, lo cuál influye en las frecuencias de vibración de la red completa e introduce la noción de que la rigidez de la estructura puede ser modificada por la presencia de moléculas huésped, en este caso, moléculas de H_2O .

La influencia de fuerzas atractivas existentes entre las láminas se manifiesta en algunas reacciones de intercalación directa de pirazina y 4,4'-bipiridina (pyz y bipy, respectivamente) a través de agitación en disolución acuosa durante 24 h. Por ejemplo, en la Figura 6 se comparan los patrones de difracción de los productos de reacción (B y D) entre pyz y los compuesto **3a** (A) y **3b** (C). Como puede observarse, las fases con pyz derivadas, presentan patrones de difracción que dependen del compuesto laminar $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ que se usó como materia prima: $y = 4$, **3a** (A) o $y = 2$, **3b** (B).

El producto de la reacción (B) de **3a** (A) con pyz, muestra la presencia de una fase amorfa mientras que el producto de reacción (D) entre **3b** (C) y pyz exhibe un patrón de difracción más cristalino. Con ello se hizo evidente que los productos formados, son altamente dependientes de la estructura del compuesto laminar intermediario.

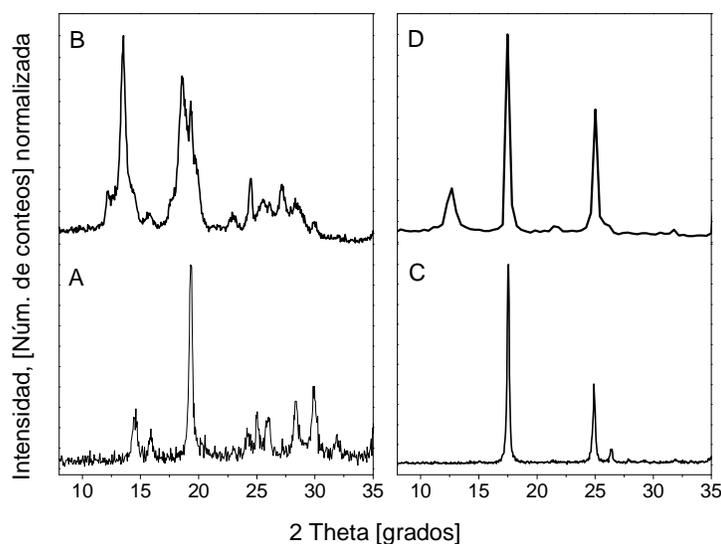


Figura 6. Difractogramas de los productos de reacción (B yD) entre pyz y 3a (A) y 3b (B)

A su vez, la estructura del intermediario puede presentar una mayor o menor rigidez en función de las interacciones existentes en la región interlamina debidas a un número diferente de moléculas huésped.

Estos resultados promovieron la búsqueda de condiciones de reacción a través de las cuales se minimice la influencia de la estructura de los materiales laminares hidrato tetracianoniquelato sobre las estructuras tetracianoniquelato con pilares de pyz y bipy.

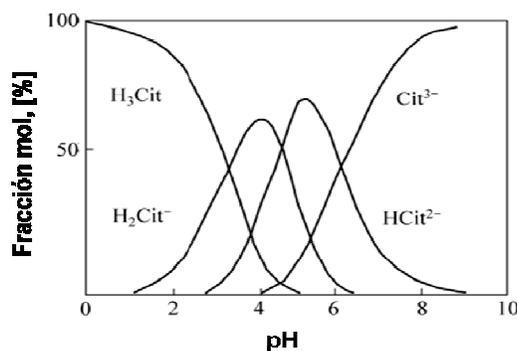
Corolario: Al emplear los compuestos laminares hidratados $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como material de partida en la síntesis de materiales 3D, el grado de hidratación determina el producto de reacción debido al efecto de las asociaciones por puente de hidrógeno presentes entre una lámina y otra.

3.2. Exfoliación de los compuestos laminares hidratados mediante modulación de pH usando ácido cítrico como agente dispersante.

El proceso mediante el cual, se incrementa el espacio interlamina en materiales 2D, hasta el punto en que la estructura colapsa a láminas individuales, es conocido como exfoliación y se caracteriza por ser un proceso multietapas. Algunas condiciones necesarias se han identificado para que tal proceso tenga lugar: anisotropía del enlace químico, baja densidad de carga en las aristas y tamaño de partícula pequeño. Ha quedado bien establecido que estas características mencionadas promueven el proceso de de-agregación, y los materiales laminares de tetracianoniquelato cumplen con todas ellas.⁷⁷

El ácido cítrico es un ácido polibásico el cual puede formar varias especies deprotonadas, (CitH_2^- , CitH^{2-} , Cit^{3-}) en solución, dependiendo del pH. Se sabe que este compuesto carboxilato forma complejos de coordinación estables con varios iones metálicos, con frecuencia debido a la formación de compuestos quelato⁷⁸. Su uso como agente dispersante ha sido reportado con anterioridad⁷⁹. La ionización del ácido cítrico en agua depende del valor de pH. Las constantes de disociación del ácido cítrico pK_1 , pK_2 y pK_3 son: 3.128, 4.761 y 6.396, respectivamente⁸⁰. El Esquema 9 muestra la distribución de especies del ácido cítrico en disolución acuosa⁸¹. El intervalo de pH entre 5 y 7, en el que procede la delaminación de los compuestos laminares, corresponde a una zona de convivencia de las tres especies (CitH_2^- , CitH^{2-} , Cit^{3-}), lo que le concede al medio de

reacción capacidad reguladora de pH. En ausencia de estudios cinéticos, la propuesta de mecanismos mediante los cuales proceden las reacciones de exfoliación, puede apoyarse en lo reportado en la literatura. Al ser un ligante polidentado, el papel de la especie citrato frente a iones metálicos, consiste en actuar como agente secuestrante de los mismos.⁸²



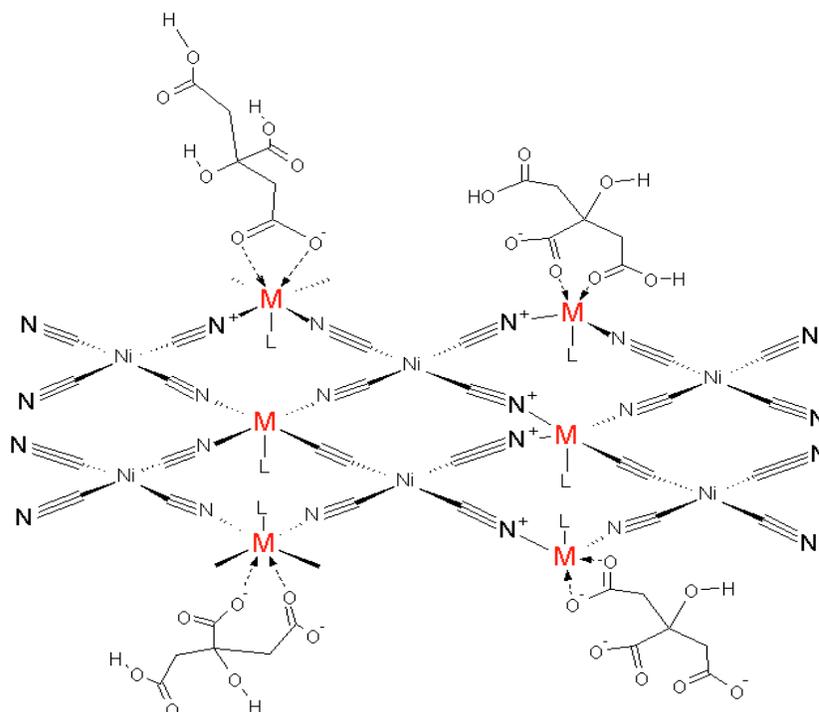
Esquema 9. Distribución de especies del ácido cítrico en disolución acuosa

Sin embargo, en el caso de compuestos tetracianoniquelato de metales de transición (2D), es necesario mantener presente que los únicos sitios de coordinación disponibles para la interacción con los iones citrato se encuentran por encima y debajo del plano de las hojas poliméricas, Esquema 10, dado que los enlaces N_(CN)-M no son lábiles en disolución acuosa.

La coordinación al centro metálico por parte de los iones citrato, no está favorecida para la formación de complejos quelato o especies discretas. Dada la gran cantidad de grupos hidroxilo en el ácido cítrico, y el exceso estequiométrico en el que fue adicionado, el tipo de interacciones mayoritarias presentes, son las de puente de hidrógeno, interacciones que le confieren viscosidad al sistema, por un lado; y por el otro las que permiten que el ácido cítrico y sus especies deprotonadas formen un medio con alto grado de asociación.

Este alto grado de asociación y la existencia de sitios de coordinación vacantes en M, comparativamente menores en número; puede ser la causa de que la coordinación de las especies citrato hacia las hojas poliméricas de M[Ni(CN)₄], M = Mn, Co, Ni, Zn y Cd, sea lábil. De este modo, las interacciones de este dispersante hacia los centros metálicos, permite mantener dinámicos los bloques de construcción (estructuras 2D) para formar estructuras más complejas. Lo anterior posibilita el control de las propiedades estéricas y electrónicas de los centros metálicos dentro de arquitecturas supramoleculares, de una forma sistemática⁸³. Debido a la capacidad reguladora de las

disoluciones coloidales traslúcidas de los compuestos laminares exfoliados, estas disoluciones son estables por meses aun cuando pyz o bipy hayan sido agregadas en las disoluciones coloidales.



Esquema 10. Posibles modos de coordinación de los iones citrato con las hojas poliméricas de tetracianoniquelato de metales de transición, que favorecen la exfoliación

La alta solubilidad de las especies citrato en agua y el mencionado grado de asociación puede ser los factores que determinen que, una vez utilizados los sitios de coordinación vacantes en M, por el ligante dinitrogenado, no se registre, en los precipitados obtenidos, la presencia de carboxilatos, característicos del ácido cítrico. Lo anterior se muestra en el seguimiento por IR de la reacción entre $K_2[Ni(CN)_4]$ (A), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y bipy, Figura 7.

Para esta reacción que se utiliza como ejemplo, se partió de la materia prima $K_2[Ni(CN)_4]$ (A), 0.01 M y se adicionó $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.01 M. El precipitado formado inmediatamente a la adición es una mezcla Figura 7 (B) de la materia prima (A), y el compuesto **3a**.

Los espectros de IR de los precipitados obtenidos apuntan a que los iones citrato se mantienen en disolución puesto que la presencia de carboxilatos es relativamente sencilla de identificar mediante espectroscopia de IR debido al alto momento dipolar presente en el enlace C-O. Las bandas de vibración características de carboxilatos aparecen en regiones específicas y suelen ser intensas dependiendo del modo de coordinación bidentado ($1610-1515\text{ cm}^{-1}$) /unidentado ($1495-1315$; $1675-$

1575 cm^{-1})/puente ($1420\text{-}1260$; $1610\text{ }1515\text{ cm}^{-1}$)⁸⁴. En el seguimiento de reacción de la Figura 7 se observa que conforme pasa el tiempo de reacción las bandas características de la materia prima van desapareciendo y sólo quedan las del compuesto **3a** Figura 7 (C). Se empleó el ácido cítrico (0.5M) y el NH_4OH para exfoliar las láminas de tetracianoniquelato; una vez formada la disolución traslúcida se agregó bipy disuelta en tolueno.

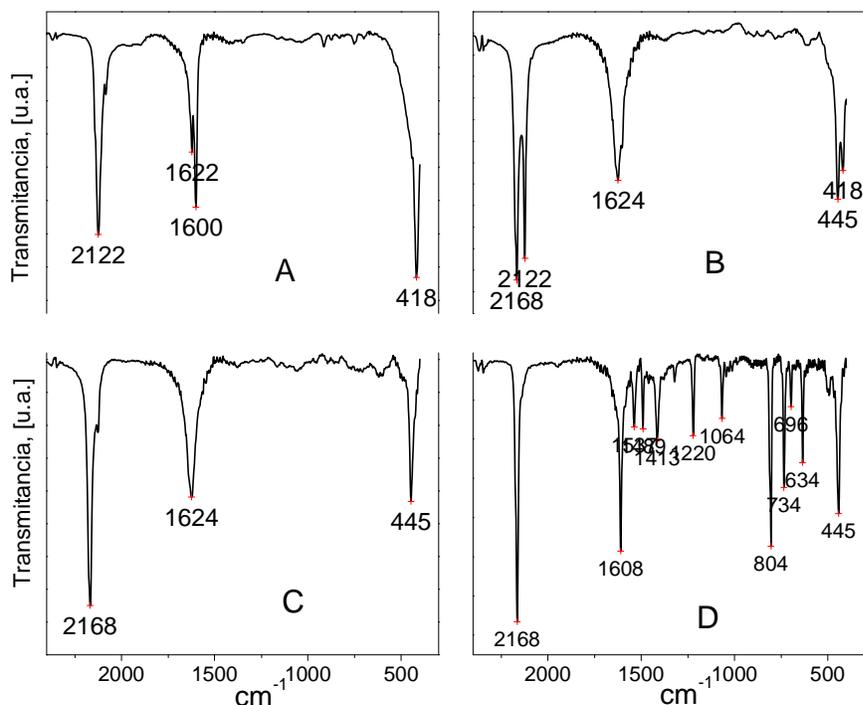


Figura 7. Seguimiento de la reacción entre $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y bipy, A, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; B, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + 3\text{a}$; C, **3a; D, **11**.**

El precipitado violeta pálido que se obtuvo luego de 24 h de reacción a 90° C presenta las bandas características del compuesto **11** sin que se observen bandas características de carboxilos. La presencia de una fase homogénea de este compuesto se corroboró mediante el estudio de difracción de rayos-X a temperatura variable, como se detallará en el capítulo de Estructura.

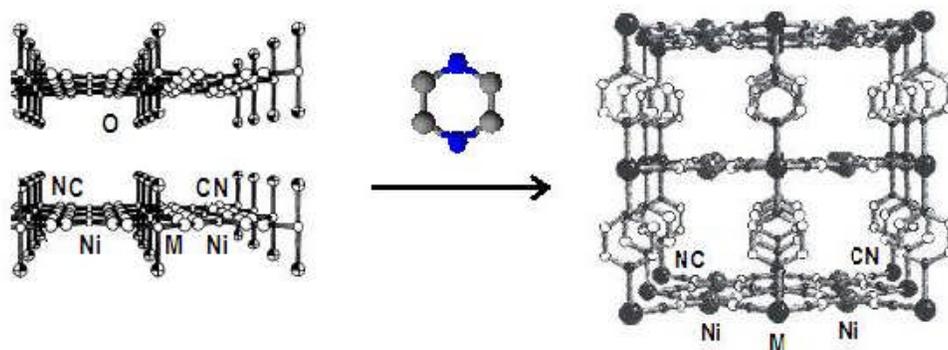
Corolario: El uso de ácido cítrico y sus especies desprotonadas en el intervalo de pH entre 5 y 7, permite la intercalación de estas especies, en la región interlamina de los compuestos laminares. La eventual separación (exfoliación), modifica la reactividad que las especies laminares presentan y permiten usar las láminas como bloques moleculares de grandes dimensiones en la síntesis de compuestos 3D. Esta modificación en la reactividad permite la incorporación de moléculas de

pirazina y 4,4'-bipiridina a través de una coordinación bidentada. A través de este método, se obtuvieron fases cristalinas puras de $M(\text{pyz})_n[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn, Co, Ni, Zn y Cd}$; $n = 1 \text{ ó } 2$.

3.3. Adición de disoluciones de pyz o bipy. Precipitación de los compuestos mediante reajuste del pH.

3.3.1. Síntesis de $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn (6), Co (7), Zn (8), Cd (9), Ni(py z)[Ni(CN)}_4] \cdot y\text{H}_2\text{O (10), Ni(bipy)[Ni(CN)}_4]$, (11)

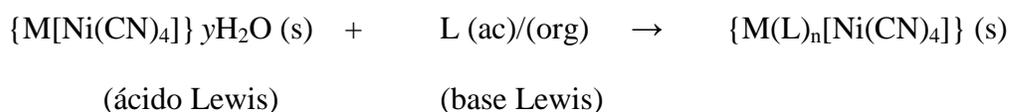
Como se mencionó en los antecedentes, el ensamble de compuestos metal orgánicos es promovido a través de la direccionalidad que proporcionan metales de transición, y el uso de ligantes puente rígido, con lo cual se espera controlar la geometría y los ángulos de los nuevos enlaces dentro de la esfera de coordinación del metal⁸⁵. Por lo que la única estructura anticipada como resultado del ensamble de los ligantes aromáticos nitrogenados en las estructuras anfitrionas de Hofmann, es la estructura del Esquema 11.



Esquema 11. Estructura esperada por incorporación de pyz a compuestos laminares hidratados tetracianoniquelato de metales de transición

Sin embargo, en esta sección se da cuenta de la diversidad estructural hallada como consecuencia de la incorporación de pyz entre las hojas poliméricas de tetracianoniquelatos de metales de transición ($\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$). Esta diversidad encuentra su principal fuente en la estequiometría de los compuestos y en la coordinación homometálica o heterometálica del ligante entre centros metálicos de capas adyacentes. Factores no estudiados, o no bien comprendidos, en la estructura electrónica

de los materiales con pyz dan lugar a la formación de los dos tipos de estructura descritos; toda vez que en el método de síntesis empleado se mantuvieron las condiciones de equimolaridad. De esta manera, la incorporación de pirazina a través de coordinación bidentada en los materiales $M[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}$, (**6**), Co , (**7**), Zn , (**8**), Cd , (**9**) y Ni , (**10**); dio lugar a la formación de dos tipos de estructura, dependiendo del metal empleado: $M(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Ésta última, reportada por vez primera en la literatura, como fruto del presente trabajo.⁸⁶ Por su parte, la incorporación de bipy apunta a la coordinación bidentada prevista, como se detalla a continuación. Nuevamente, en esta segunda etapa sintética, la formación de sólidos neutros (a partir de tetracianoniquelatos de metales de transición y pyz/bipy) puede ser expresada mediante la reacción generalizada ácido-base de Lewis:



Donde $\text{L} = \text{pyz}$ o bipy ; $n = 1$ ó 2

Una vez que se adicionó la disolución acuosa de pyz a la disolución coloidal traslúcida en cantidad equimolar al metal ensamblador, la manipulación hacia menores valores de pH conduce a la formación de precipitados coloridos en los que se ha incorporado la molécula orgánica a la estructura resultante, como se describe a continuación. Así, en las condiciones de pH entre 3 y 5, en las que se generan los precipitados, el equilibrio del ácido cítrico está desplazado hacia las especies protonadas⁸⁷. Tales especies protonadas, (CitH_3 , CitH_2^- y CitH^{2-}) presentarán interacciones con las láminas $M[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}$, Co , Ni , Zn y Cd más débiles en conjunto, que las presentadas en mayores valores de pH, por lo que se verifica una reacción de sustitución de las especies débilmente coordinadas a ellas (especies carboxilatos o H_2O) por pyz/bipy en los compuestos obtenidos **6**, **7**, **8**, **9**, **10** y **11**.

3.3.2. Caracterización por espectroscopia vibracional

En la Figura 8, se observa el espectro de infrarrojo de la serie de compuestos $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}$, (**6**), Co , (**7**), Zn , (**8**) y Cd , (**9**). El patrón que éstos espectros exhiben puede ser analizado de

acuerdo a las contribuciones que hacen por separado las dos unidades de construcción: la estructura laminar: $[\text{MNi}(\text{CN})_4]$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$) y la molécula de pirazina (pyz).

En todos los casos los compuestos presentan las banda características $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{NiCN})$ desplazadas hacia valores superiores en comparación con $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, de donde se infiere que se logró la coordinación del grupo CN hacia el metal externo; sin que las diferencias energéticas sean equivalentes a las que tuvieron lugar en la formación de los materiales laminares hidratados.

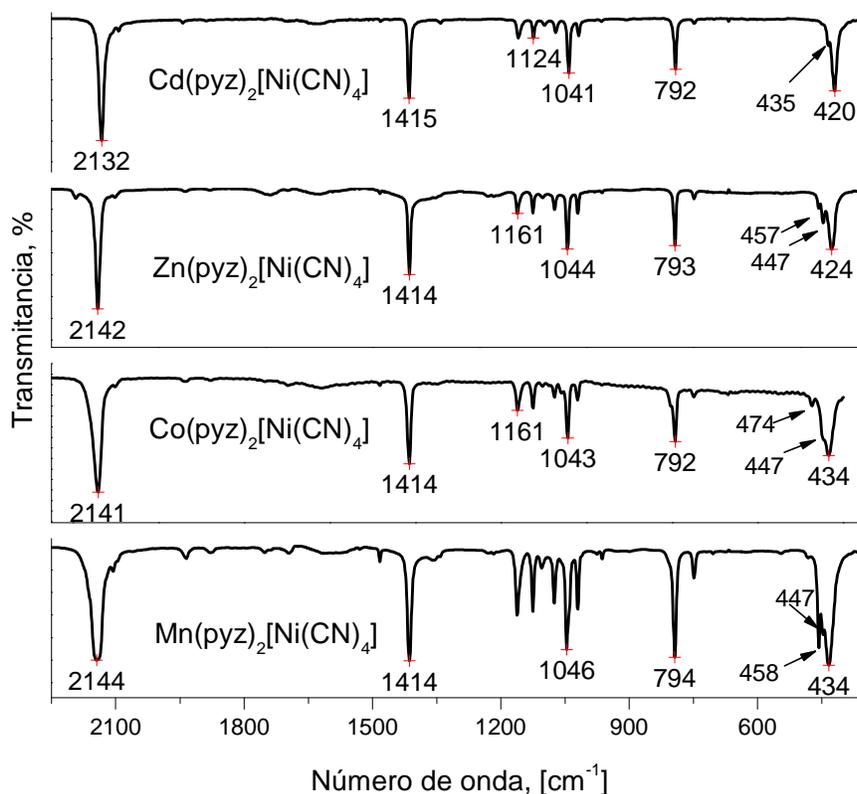


Figura 8. Espectros de IR de la familia $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$

La incorporación de pyz dentro de los sólidos es detectada por la presencia de un grupo de bandas débiles en la región espectral de $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con la vibración $\nu(\text{CH})$ (no mostradas en la figura) y otro grupo de bandas intensas por debajo de 1500 cm^{-1} relacionadas con los enlaces C-C en el anillo de la pirazina.

La formación del enlace de coordinación ($\text{N}_{\text{pyz}}\text{-M}$) involucra la donación electrónica hacia los centros metálicos, la cual es parcialmente removida del anillo de pirazina y repercute en un incremento de frecuencia en las vibraciones $\nu(\text{CH})$, (intervalo de $3109\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$ vs. con 3063-

2972 cm^{-1} en la pyz libre), y en prácticamente todas las bandas de absorción que involucran vibraciones del anillo (ver Anexo Materias Primas). Es de notar que el modo vibracional más afectado en el patrón de pyz, es el de deformación fuera del plano, δ^{88} ; (Ver Tabla 7) lo que es consistente con el modelo de oscilador armónico para las vibraciones en el IR, el cual explica que el desplazamiento de las frecuencias observadas se debe a un incremento en la tensión del anillo como consecuencia de la formación del enlace $\text{N}_{\text{pyz}}\text{-M}$.

Especial atención debe prestarse a un par de bandas (para $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ y Zn) en la región de baja frecuencia (460-440 cm^{-1}), señaladas con flechas en la Figura 8; debido a que su presencia sugiere la posibilidad de una coordinación asimétrica al metal por parte de los N_{pyz} . Dicho de otra forma, aunque la coordinación de la pyz sea a través de ambos N, una de las interacciones es más débil que la otra. Esto constituye la primera sugerencia de una coordinación asimétrica de la pyz (probablemente a centros metálicos distintos, heterometálica). El cadmio, a diferencia de los metales ensambladores anteriores, sólo presenta un hombro débil en 435 cm^{-1} y no existen bandas en esta región que sugieran un modo de coordinación bidentado⁴⁵.

Al igual que en IR, en los espectros Raman de estos materiales, Figura 9, las bandas características de pirazina y de $[\text{Mn}(\text{CN})_4]$ se desplazan ligeramente a frecuencias mayores, debido principalmente al acoplamiento cinemático.

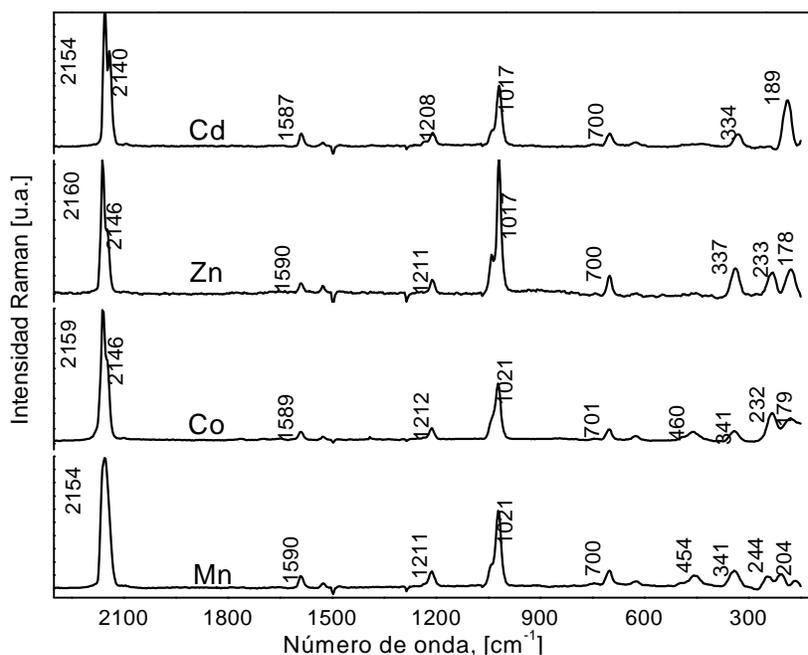


Figura 9. Espectros Raman de la familia $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$

Sin embargo, a diferencia de los compuestos laminares $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $M = Mn$ (**1**), Co (**2**), Ni (**3a**), cuya energía del enlace $C \equiv N$ está modulada por la naturaleza del metal externo y se ve reflejada en diferencias de 8 cm^{-1} de $\nu(CN)$; entre los materiales de esta familia, la diferencia máxima registrada es de 2 cm^{-1} . Esto sugiere que la coordinación de dos anillos de pyz hacia el metal externo en $M(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, $M = Mn$, **6**; Co , **7**; Zn , **8**; Cd , **9** atenúa la acidez de Lewis propia del metal y regula su capacidad aceptora hacia valores muy cercanos. La misma tendencia hacia valores muy cercanos muestra la vibración $\nu(NiC)$; sin embargo, resalta el hecho de que su valor se ha incrementado alrededor de 110 cm^{-1} con respecto a las frecuencias registradas para los compuestos laminares hidratados, hecho que describe el fortalecimiento de los enlaces del bloque tetracianoniquelato como consecuencia de la coordinación de pyz, en el sistema $M-(NC)Ni$. La estabilización del Ni en bajos estados de oxidación a través de retrocoordinación vía π , es un mecanismo conocido para el tetracianoniquelato y la coordinación de pyz en estos compuestos, parece estar activando tal retrocoordinación.

Las bandas por debajo de 600 se atribuyen principalmente a las vibraciones metal-ligante y no obstante que su asignación es difícil debido a la baja intensidad de las señales y el fuerte acoplamiento entre los diferentes modos, el análisis puede simplificarse en gran manera debido a la aparente ausencia de modos internos de vibración de pyz en esta región espectral. En el caso de los desplazamientos en Raman, los modos vibracionales que aparecen a bajas frecuencias ($320\text{-}340 \text{ cm}^{-1}$) y que muestran sensibilidad a la sustitución del metal ensamblador, pueden identificarse como vibraciones $\nu(M-Npyz)^{89}$.

Notable nuevamente, es una segunda banda derivada de la coordinación asimétrica del anillo, que aparece entre 230 y 245 cm^{-1} excepto para el cadmio (compuesto **9**) en la familia de $M(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, como pueden observarse en la Figura 9. Las asignaciones se resumen en la Tabla 7.

Con la finalidad de entender las interacciones ácido-base de Lewis que se establecen en la formación de los compuestos, se presentan el siguiente desarrollo de ideas mediante el cual se justifica la coordinación de la molécula de pyz al bloque tetracianoniquelato.

La presencia de dos moléculas de pyz, que se detallará más adelante, en la estructura de los compuestos $M(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, $M = Mn$, **6**; Co , **7**; Zn , **8** además de la evidencia de coordinación

bidentada de pirazina, elucidada por IR, apunta hacia el carácter básico de Lewis de pyz hacia el tetracianoniquelato.

El carácter ácido de Lewis de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ requiere de que este fragmento muestre

- ✓ capacidad de aceptar donación electrónica a lo largo del orbital metálico vacío $4p_z$, puesto que en el plano xy , el centro metálico de Ni, es rico en densidad electrónica.
- ✓ capacidad de retrodonar carga electrónica hacia los cuatro ligantes ciano que están coordinados en el plano de la molécula $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

La participación del orbital molecular π más importante del $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$: el OM a_{2u} satisface en primera instancia, ambos requerimientos debido a que este orbital está constituido por el orbital metálico $4p_z$ y una combinación de cuatro orbitales π^* (verticales al plano) de los ligantes CN.⁷² como se ve en el diagrama de OM, Esquema 6. Cuando la molécula de pirazina se coordina para formar el puente M-pyz-Ni, la donación electrónica hacia dicho orbital, provee la vía de deslocalización electrónica para la ocupación de orbitales de franco carácter antienlazante para el ligante CN. La evidencia experimental, apoya esta descripción de la coordinación bidentada de pirazina, en la que el fragmento tetracianoniquelato actúa como ácido de Lewis. La retrodonación de Ni con geometría octaédrica hacia los grupos CN es mayor que la de un Ni cuadrado; lo que en principio fortalece el enlace Ni-C. Tal situación fue analizada en el capítulo previo, en la sección de IR, dado que la incorporación de dos anillos de pirazina tuvo como consecuencia un incremento de 100 cm^{-1} en la frecuencia de $\nu(\text{NiC})$. Simultáneamente, el carácter π^* de los orbitales que reciben la donación electrónica, implica cierta desestabilización del ligante CN y ello repercute en la frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$ registrada en IR, que en todos los casos de $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, M = Mn, **6**; Co, **7**; Zn, **8**; Cd, **9** presentan un valor de frecuencia inferior al que se registró para los respectivos precursores 2D.

El otro tipo de estructura que se identificó por medio de espectroscopia vibracional es la que presenta el compuesto **10**, cuyos datos analíticos muestran una composición $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. El espectro IR y Raman se muestran en la Figura 10. El patrón de señales correspondientes a pyz exhibe un patrón propio, con valores de frecuencias superiores a los de la pirazina libre, como consecuencia de la coordinación. De entre estas señales, la más importante es la que aparece en 485 cm^{-1} , debido a que se relaciona con un modo de vibración $\text{N}_{\text{pyz-Ni}}$ y es una señal diagnóstico de la coordinación bidentada de la pyz⁸⁸. La banda equivalente de ésta, en Raman aparece en 262 cm^{-1} ,

constituyendo ambas bandas el rasgo característico más importante de la coordinación bidentada homometálica de la pirazina y que no había sido asignado previamente.

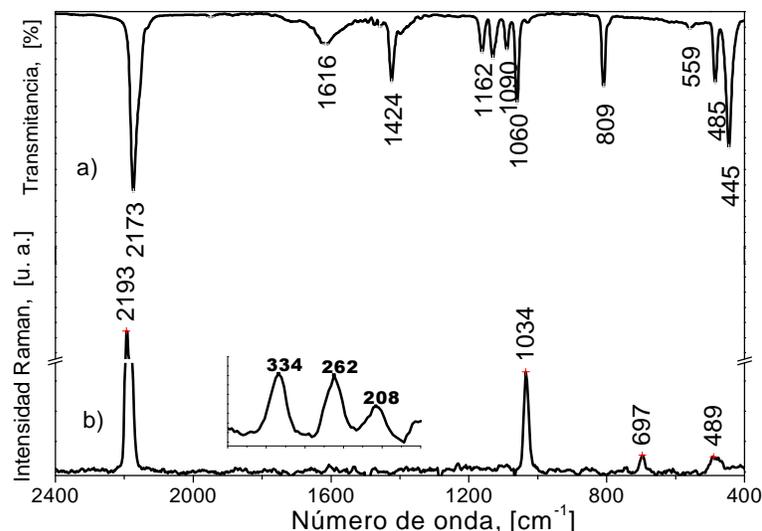


Figura 10. Espectros de a) IR y b) Raman del compuesto **10**, Ni(pyiz)[Ni(CN)₄]

En cuanto al espectro Raman del compuesto **10**, se observan algunos modos de vibración de la pirazina coordinada, y, a bajas frecuencias aparecen aquellos que pueden relacionarse con el enlace M-N_{pyz} con baja intensidad de las señales. Las asignaciones de las vibraciones características de los compuestos **6-10** se hallan resumidas en la Tabla 7.

Tabla 7. Frecuencias características en IR y Raman* de los materiales con pyz **6-10**

	[Ni(CN) ₄]			Pyz ⁴⁵							
	v(CN)	v(NiC)	δ(NiCN)	v(CH)	v _{anillo}	γ _{anillo}	δ _{anillo}	δ(CH)	γ(CH)	v(M-N _{CN})	v(M-N _{pyz})
	--	--	--	3083 3063 3011 2972 (3045) (2966)	1492 1417 (1578) (1518)	1150	1024 (1010) (696)	1127 1065 (1244)	795		
6	2144 (2154)	546 ^c	434	3109 3090 3059 3034	1414 (1590) (1021)	1162 1020 749 458 447	1046 (700)	1125 1075 (1211)	794	(208)	(341)

* Los valores de espectroscopia Raman se encuentran entre paréntesis

Tabla 7 (Continuación)

	[Ni(CN) ₄]			Pyz ⁴⁵							
	v(CN)	v(NiC)	δ(NiCN)	v(CH)	ν _{anillo}	γ _{anillo}	δ _{anillo}	δ(CH)	γ(CH)	v(M-N _{CN})	v(M-N _{Pyz})
7	2141 (2159, 2146)	--	434		1414 (1589) (1021)	1161 1020 748 474 447	1043 (701)	1124 1074 (1212)	792	(179)	(341)
8	2142 (2160, 2146)	543 ^c	424	3107 3088 3058 3034	1414 (1590) (1017)	1161 1020 749 457 447	1044 (700)	1125 1075 (1211)	793	(178)	(337)
9	2132 (2154, 2140)	540 ^c	420	3097 3080 3050 3027	1415 (1587) (1017)	1160 1020 749 435	1041 (700)	1124 1073 (1208)	792	(189)	(334)
10	2173 (2193)	559	445	3120 3050	1424 (1034)	1162 485 (489)	1060 (1034) (697)		809	(208)	(334)

* Los valores de espectroscopia Raman se encuentran entre paréntesis

En la Figura 11 se observa el espectro de infrarrojo del compuesto **11**, cuya fórmula mínima en este trabajo ha sido propuesta como: Ni(bipy)[Ni(CN)₄]. El conjunto de bandas por debajo de 1610 cm⁻¹ es característico de los enlaces C-C en del anillo de bipy, por lo que puede inferirse la incorporación de bipy en **11**. La coordinación de los átomos de N de bipy al Ni externo, produce una marcada redistribución de la carga dentro del anillo alterando su espectro vibracional en comparación con el espectro IR de bipy libre (ver Anexo Materias Primas), por lo que prácticamente todas las bandas de absorción que involucran vibraciones del anillo muestran un aumento en la frecuencia de vibración y cambios en la intensidad. Por otro lado, en el espectro de IR de **11** aparecen ν(CN) en 2168 cm⁻¹ y δ(NiCN) en 445 cm⁻¹. La frecuencia de vibración de la banda ν(CN) del compuesto **11** en Raman, presenta un desplazamiento a 2173 cm⁻¹, con lo que se confirma la incorporación de bipy al exhibir señales características del bloque tetracianoniquelato y del anillo aromático.

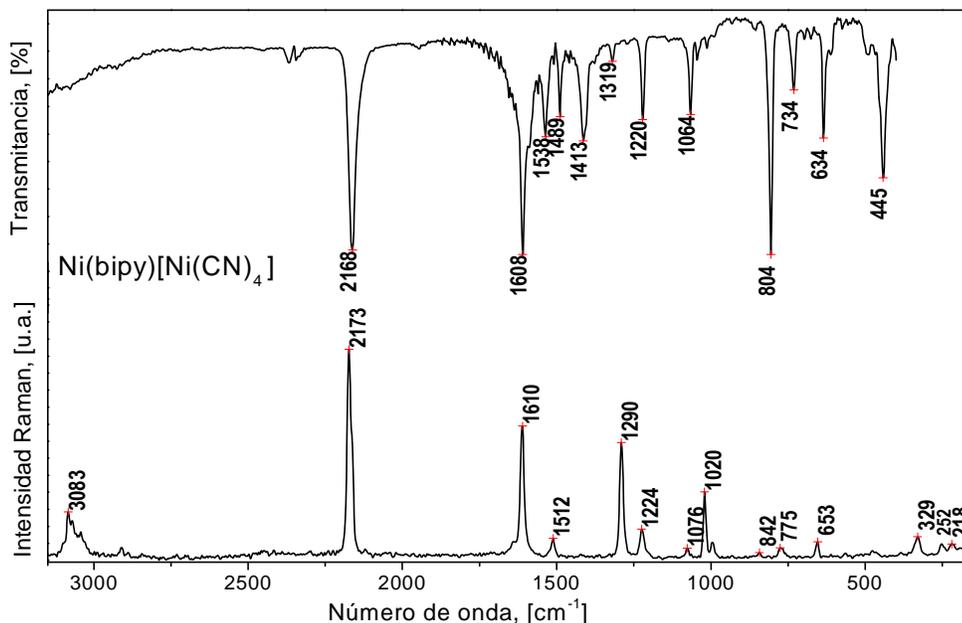


Figura 11. Espectros de IR y Raman del compuesto 11

El efecto de donación electrónica descrito anteriormente, repercute en un incremento de frecuencia en las vibraciones $\nu(\text{CH})$ y nuevamente, en prácticamente todas las bandas de absorción que involucran vibraciones del anillo ($1610\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) (ver Anexo Materias Primas). Se sabe que en presencia de un centro de simetría en la estructura de un compuesto, las bandas activas en el IR no lo son en Raman y viceversa; por lo que, al no existir coincidencias en las frecuencias del espectro Raman y del espectro de IR, es posible suponer la presencia de un centro de simetría en el compuesto, como consecuencia de la coordinación simétrica de la bipy⁹⁰. En frecuencias bajas, el espectro Raman del compuesto **11** muestra tres señales en 329 , 252 y 218 cm^{-1} , éstas frecuencias son menores que las exhibidas en el espectro Raman de la materia prima tetracianoniquelato (395 , 293 y 183 cm^{-1} , Anexo Materias Primas). Debido a la baja intensidad que presentan y el fuerte acoplamiento entre los diferentes modos de vibración, las vibraciones metal-ligante Ni- N_{CN} y Ni- N_{bipy} ; sólo son sugerencias de asignación con base en trabajos anteriores. En la Tabla 8 se concentran las asignaciones de las bandas registradas para el compuesto **11**.

Tabla 8. Frecuencias de vibración características en IR y Raman * del compuesto 11

Asignación ⁴³		Ni(bipy)[Ni(CN) ₄].
[Ni(CN) ₄]	v(CN)	2168 (2173)
	v(NiC)	
	δ(NiCN)	445
Bipy	v(CH)	(3083)
	v _{anillo}	1608 (1610); 1489 (1512); 1536; 1413; 1319 (1290)
	γ _{anillo}	734 (775)
	δ _{anillo}	634 (653)
	δ(CH)	1220; 1064 (1076)
	γ(CH)	804 (842)
	δ _{anillo} + γ _{anillo}	(1020)
	v(Ni-NCN)**	(329)
	v(Ni-Nbipy)**	(252)
	δ(NNiN) **	(218)

* Los valores de espectroscopia Raman se encuentran entre paréntesis

** Propuesta de asignación por comparación con el trabajo de Molnar y col⁸⁹

3.3.3. Caracterización por difracción de rayos X de polvos

Como ilustración del proceso de intercalación de las moléculas orgánicas (pyz), en la Figura 12 se comparan los patrones de difracción de polvos de dos compuestos laminares hidratados: Co[Ni(CN)₄].4H₂O, **2** y Ni[Ni(CN)₄].2H₂O, **3b** con los espectros de los derivados con pyz, Co(py_z)₂[Ni(CN)₄].4H₂O, **7** y Ni(py_z)[Ni(CN)₄], **10**.

En estos análisis, se observa la aparición de un pico de difracción a menor ángulo. Tal pico se relaciona, mediante la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), con una distancia interlamina mayor, y coincide con las dimensiones de pyz, (suma de radios de Van der Waals = 7 Å ~ 14° 2theta). De ello se infiere un incremento en el espaciado entre láminas adyacentes. Esta característica la presentan todos los materiales sintetizados (**6**, **7**, **8**, **9**, **10** y **11**), ver Anexo 1.

A este respecto vale la pena hacer notar que el empleo del ácido cítrico como agente dispersante dio lugar a la síntesis de la familia isoestructural M(py_z)₂[Ni(CN)₄], M = Mn, **6**, Co, **7**, Zn, **8** y Cd, **9**; sin importar que los materiales hidratados intermediarios presentaran fases cristalinas distintas entre sí (compárese Cd[Ni(CN)₄] con M(H₂O)₂[Ni(CN)₄].4H₂O M = Co, Ni, Mn o definitivamente amorfas, caso de Zn[Ni(CN)₄]). Dicho de otra manera, gracias al proceso de exfoliación, la

estructura de los compuestos intermediarios laminares tetracianoniquelato hidratados no tiene influencia sobre la estructura 3D adoptada en los compuestos con pyz y/o bipy.

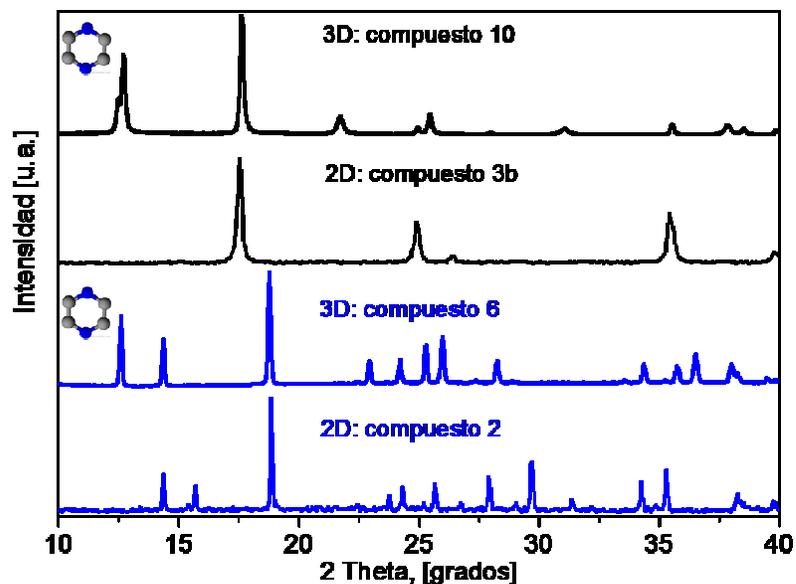


Figura 12. Incremento en la distancia basal (interlaminares) de los derivados de pyz, en comparación con los materiales tetracianoniquelatos laminares hidratados.

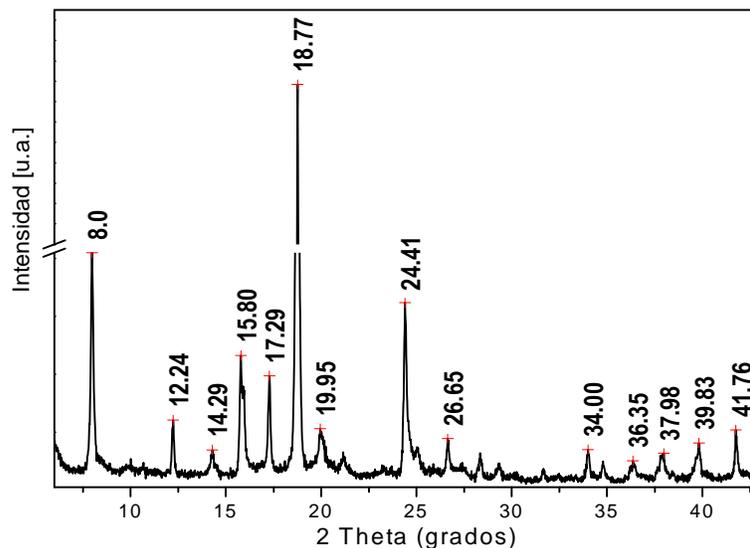


Figura 8. Patrón de difracción del compuesto 11, muestra sometida a calentamiento durante 2 h a 200°C.

El patrón de DRX de polvos del compuesto **11** se muestra en la Figura 8. Este patrón indexa para un sólido cristalino con celda ortorrómbica ($a=12.584 \text{ \AA}$, $b=11.359 \text{ \AA}$, $c=7.341 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) dentro del grupo espacial Pma2.

También en este caso, por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$), el pico que aparece en 8.0 grados se relaciona con una distancia interplanar de 11.3 \AA . Esta distancia (que es la constante de celda b) es consistente con la suma de radios de Van der Waals de la molécula de bipy⁵⁶ y su presencia denota la incorporación de tal molécula en la estructura del compuesto **11**.

3.3.4. Termodifracción de Ni(bipy)[Ni(CN)₄], **11**.

La Figura 9 exhibe la colección de difractogramas del compuesto **11** a medida que se incrementa la temperatura de la muestra en 10° C . Estos difractogramas fueron colectados en el intervalo de $5\text{-}25^\circ 2\text{Theta}$, con lo que es posible apreciar las transformaciones que sufren los seis primeros picos del patrón de difracción. A través de la evolución del patrón de difracción, se evidenció la presencia de una sola fase del compuesto **11**, misma que colapsa a una temperatura cercana a los 300° C y una vez descompuesta la muestra, se registra el patrón de un material amorfo.

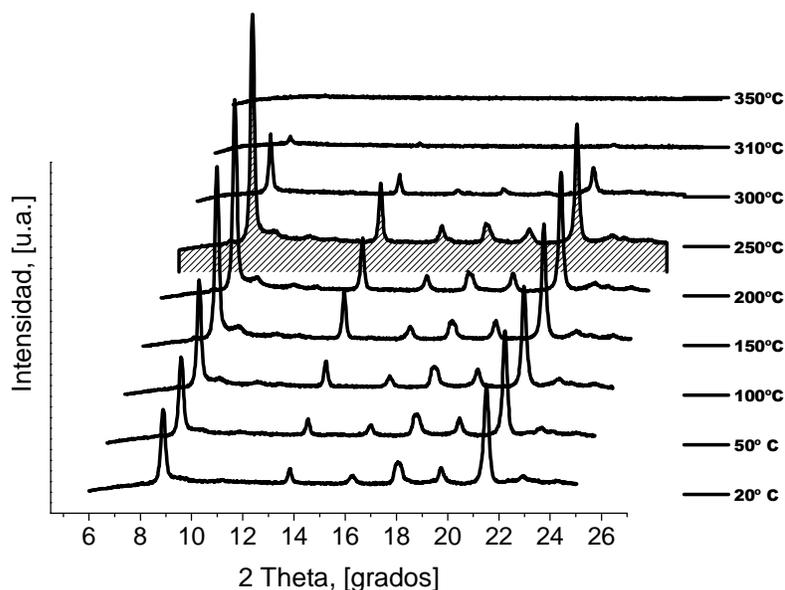


Figura 9. Difractogramas del compuesto **11** a medida que se incrementa la temperatura de la muestra.

La temperatura de descomposición coincide con la temperatura de fusión de la bipy (305° C) y confirma la propuesta derivada del análisis de TG en el que se presenta una pérdida de peso equivalente al ligante orgánico.

La evolución del patrón al incrementar la temperatura también muestra en general, una mayor intensidad y definición de los picos de difracción, que alcanza su grado máximo en la temperatura de 250°C, difractograma que en la Figura 9 tiene sombreada el área bajo la curva. Es notorio el hecho de que el pico que más aumenta en intensidad debido al efecto de la temperatura, es el de menor ángulo 2 Theta (equivalente a 11.3 Å), que como ya se mencionó está relacionado con la separación entre planos por incorporación de la 4,4'-bipiridina. Este efecto de la temperatura sobre la estructura puede relacionarse con un empaquetamiento cristalino cuyas posiciones se encuentran con menor desorden local, es decir, más restringidas. Esta mayor uniformidad de las posiciones atómicas disminuye el ancho de los picos de difracción y aumenta el número de conteos (intensidad) proveniente de los planos constitutivos del arreglo cristalino. La razón por la que a temperatura ambiente se presenta un orden cristalino de menor orden que el que se presenta a temperaturas superiores en el patrón de difracción, puede estar relacionado con la presencia de moléculas huésped, las cuales introducirían ligeras irregularidades estructurales. Lo anterior encuentra antecedentes en la capacidad de los complejos tetraciano de formar compuestos de inclusión (clatratos) con fórmula general $[M(B)_m]_p[M'(CN)_4]_q \cdot nG$; M = M' = metal de transición, B = ligante nitrogenado u oxigenado, G = molécula huésped (ya sean moléculas de disolvente o de ligante orgánico) m, p, q = coeficientes estequiométricos, $n > 0$ ⁹¹: Es por ello que puede hablarse de una mejor calidad del patrón de difracción como consecuencia de retirar por calcinación moléculas G.

3.4. Detección de residuos orgánicos en los compuestos 10 y 11 por medio de cromatografía de gases acoplada a masas. Purificación por medio de termodesorción.

Sólo para el caso de los compuestos **10** y **11** el método de síntesis empleado presentó un inconveniente. La presencia de compuestos orgánicos residuales se detectó por análisis térmico y análisis elemental de C, H y N y se confirmó por cromatografía gaseosa acoplada a un

espectrómetro de masas. Estos compuestos orgánicos son responsables de que el análisis químico elemental de la muestra tal como fue sintetizada, no coincidiera con el esperado y en los casos en que se llevó a cabo el estudio, de la disminución del volumen libre y/u obstaculización de moléculas sonda a las cavidades.

Una cantidad de 25 mg de los compuestos **10** y **11** se colocó en inmersión de acetona (ver Materiales y Métodos) y al sobrenadante diluido se le practicó un análisis por cromatografía gaseosa. Los picos cromatográficos eluidos fueron identificados como pyz y bipy además de posibles productos de descomposición del ácido cítrico y la sal de amonio del mismo, a través de sus patrones de fragmentación. La comparación de tales patrones se hizo usando los patrones registrados en la biblioteca del equipo. El hecho de que en ambos casos de Ni como metal ensamblador (compuestos **10** y **11**) se identificaran picos cromatográficos con el mismo espectro de masas, hace suponer que el origen de éstos compuestos orgánicos residuales pudiera atribuirse a cierta actividad catalítica del material sobre el proceso de descomposición del ácido cítrico. Ver Anexo 4, Cromatografía de gases acoplada a masas.

3.4.1. Purificación por termodesorción de los compuestos **10** y **11**.

Este pequeño inconveniente es fácilmente resuelto mediante la termodesorción de los compuestos orgánicos residuales. El procedimiento de termodesorción consistió en llevar una muestra de **10** u **11** a una temperatura inferior a la temperatura asociada a la pérdida de los ligantes orgánicos (detectada tal temperatura por análisis termogravimétrico) en una rampa de calentamiento de 10°C/min para luego dejar que la muestra enfríe a una temperatura menor al punto de fusión del ligante y se mantenga en esa temperatura durante 24 h. Posteriormente el material alcanzará condiciones ambientales de manera acelerada y peso constante al ser colocada en cámara con vapor de agua. Vale la pena mencionar que ello le restituye el color característico inicial, que durante la termodesorción se ve disminuido sin afectar su estructura cristalina.

3.5. Conclusiones parciales

El complejo aniónico tetracianoniquelato se coordina a través de sus cuatro átomos de N hacia centros metálicos de M (M= Mn, Co, Ni, Zn y Cd) para formar estructuras poliméricas 2D. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron los siguientes compuestos 2D: $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$, M= Mn (**1**), Co (**2**), Ni (**3a**) y (**3b**) y $Cd[Ni(CN)_4]$, (**5**), compuestos cristalinos y $Zn[Ni(CN)_4]$, (**4**) compuesto amorfo.

La acidez de Lewis de los cationes utilizados, determina la fortaleza relativa de los enlaces en toda la estructura 2D, pero especialmente en los enlaces del bloque tetracianoniquelato; en todos los casos, la coordinación bidentada suscita un incremento en las frecuencias de vibración características del $[Ni(CN)_4]$. También, la naturaleza del metal ensamblador está en relación con la obtención de un compuesto amorfo o uno con estructura microcristalina.

Las moléculas huésped (H_2O), presentan interacciones en la región interlamina afectando el grado de asociación entre las láminas y también la fortaleza de los enlaces en la estructura 2D. Para un mismo M (caso de níquel), es posible obtener estructuras polimórficas, través de la modificación de las condiciones de reacción.

La intercalación de moléculas orgánicas dinitrogenadas (pyz o bipy) se ve favorecida mediante el uso de un agente dispersante, al modificar las interacciones de las moléculas huésped en la región interlamina.

Los productos de reacción con pyz o bipy, 3D, presentan patrones de difracción de materiales cristalinos, que no dependen de la estructura de los precursores 2D. Los compuestos 3D obtenidos son: $M(pyz)_2[Ni(CN)_4]$, M= Mn (**6**), Co (**7**), Zn (**8**), Cd (**9**), $Ni(pyz)[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ (**10**) y $Ni(bipy)[Ni(CN)_4]$, (**11**). La coordinación de pyz a los centro metálicos de $[MNi(CN)_4]_\infty$ puede llevarse a cabo de una forma simétrica o asimétrica, dependiendo de M (M= Mn, Co, Ni, Zn y Cd). La coordinación simétrica de pyz sólo se lleva a cabo con el catión con mayor acidez de Lewis (Ni), y ello aumenta de manera significativa la frecuencia de vibración de las bandas de valencia de los enlaces en $[Ni(CN)_4]$. Mientras que, el resto de los cationes, incorporan moléculas de pyz coordinada de forma asimétrica y ello implica frecuencias de vibración de menor energía, con respecto a los materiales 2D. La coordinación de bipy a los centros metálicos de $[MNi(CN)_4]_\infty$ puede llevarse a cabo bajo condiciones de presión autogenerada.

Capítulo 4. Estabilidad Térmica, Estructura Electrónica y Estructura Cristalina

El presente capítulo tiene como objetivo profundizar tanto en la estabilidad térmica como en la estructura electrónica y cristalina que presentan los compuestos **1-11**, una vez que durante la síntesis (capítulo anterior) fue posible identificar similitudes y diferencias estructurales.

4.1. Compuestos laminares hidratados $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $M= Mn$ (**1**), Co (**2**), Ni (**3a**), $Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 2H_2O$, (**3b**), $Zn[Ni(CN)_4]$, (**4**) y $Cd[Ni(CN)_4]$, (**5**)

4.1.1. Análisis termogravimétricos (TG)

En la presente sección se detallará el estudio térmico llevado a cabo para las diferentes familias de compuestos sintetizados. Se discute el grado de hidratación y la estabilidad térmica en dependencia del metal ensamblador y de los ligantes incorporados.

Las curvas TG de la serie de compuestos $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ $M= Mn$, **1**; Co , **2** y Ni , **3a** se presentan en la Figura 10. En esta figura se observa que esta familia de compuestos presenta un comportamiento similar, la deshidratación de los compuestos procede en etapas sucesivas no muy bien definidas desde temperatura ambiente hasta temperaturas entre 75° y 120° C, y que luego de la deshidratación la estructura anfitriona permanece estable por encima de 300°C. El número de moléculas de agua determinada por este medio para cada compuesto es de 5 (28%) para Co , contra el 33% esperado en la composición $Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, 6 (32%) para Ni : contra el 32.8 % esperado para $Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ y 6 (35%) para Mn contra el 33% esperado en $Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$.

Se realizó la estimación de la temperatura a la que se pierden las dos últimas moléculas de agua, asumiendo que esas dos moléculas son las que están unidas a M ($M= Mn, Co, Ni$), por enlace de coordinación y por lo tanto, puede brindar información sobre la naturaleza ácido-base de este enlace. En la Figura 10 para $M= Ni$, se señala la liberación de las dos últimas moléculas, la cual coincide con una inflexión de la curva. La temperatura estimada depende de M . Así, los enlaces de coordinación en orden creciente de magnitud son: $Co-OH_2$: 61°C, $Mn-OH_2$: 63°C, $Ni-OH_2$: 86°C.

En esta tendencia, no se encontró correlación directa ni con el poder polarizante del metal ensamblador (cuyo orden es $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}^{73}$) ni con el radio iónico ($\text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}^{92}$) de los metales.

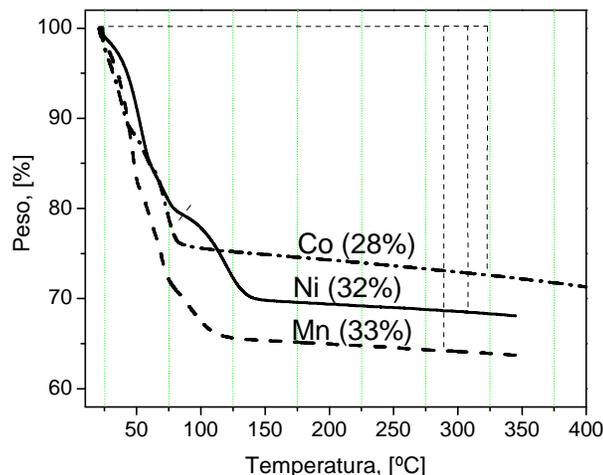


Figura 10. Curvas TG de la serie isoestructural $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Mn}$, Co , Ni

El grado de hidratación juega un papel importante en la estructura de los polímeros de coordinación, como se mostró en un estudio sistemático, reportado previamente, acerca del efecto de la temperatura sobre la formación de diferentes fases de materiales metal orgánicos.⁹³ En él, se mostró que bajo condiciones hidrotermales, a mayor temperatura, menor número de moléculas de agua en la estructura final, ya sea de hidratación o coordinadas. En el mismo estudio se mencionó que tal resultado probablemente es consecuencia de la contribución entrópica asociada a la liberación de H₂O desde estados confinados en estos materiales sólidos, hacia el estado líquido a mayores temperaturas. Bajo estas condiciones, la viscosidad reducida del agua fortalece el proceso de difusión, y así, se favorece la extracción de los sólidos y el crecimiento de los cristales. La formación de estructuras poliméricas hidratadas de tetracianoniquelato de Ni, parece seguir el mismo principio termodinámico, pues el compuesto **3b**, que fue sintetizado en condiciones hidrotermales a una temperatura superior que **3a**, presenta un menor grado de hidratación, como lo registra la curva termogravimétrica expuesta en la Figura 11. La deshidratación de las hojas Ni[Ni(CN)₄] procede en una sola etapa y no es posible discernir entre la salida de moléculas de agua zeolíticas y las coordinadas.

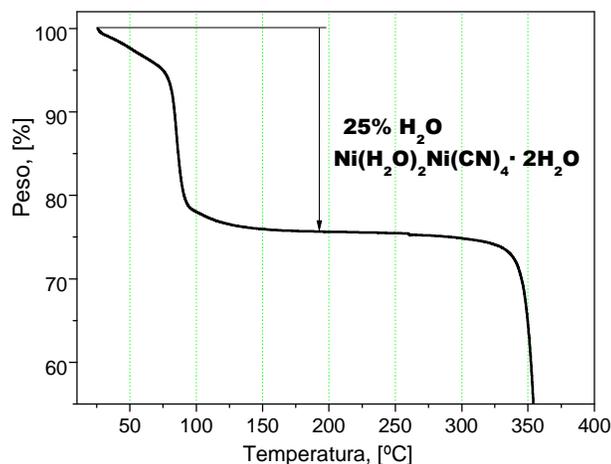


Figura 11. Curva TG de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Una vez que se alcanza la deshidratación total, a una temperatura cercana a 100°C , las hojas poliméricas se mantienen estables hasta aproximadamente 300°C , con su posterior descomposición a una temperatura superior a 320°C . Su grado de hidratación se determinó como $y = 2$ para dar la fórmula: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto **4** muestra una curva TG en la que la pérdida de peso se inicia desde 25°C con una pendiente suave, de tal manera que a una temperatura de 285°C la pérdida de masa corresponde apenas con el 4% de su peso inicial. La curva continúa en descenso en etapas no bien definidas. Se asume que al alcanzar una pérdida de peso superior a 15% como la que sufre éste último material a temperaturas superiores a 400°C el material se ha descompuesto. Así, este análisis confirma la información de IR en cuanto a una cantidad mínima de agua zeolítica o superficial que no está unida a Zn por enlace de coordinación.

La pendiente de la curva TG para la deshidratación del compuesto **5** es muy suave y cambia su pendiente en temperaturas superiores a 320°C , que es la temperatura en donde la descomposición de las láminas tiene lugar. De entre los materiales sintetizados, el menor grado de hidratación se puede deducir para el compuesto de cadmio, **5**, el cual pierde apenas el 1.3 % de su peso en una temperatura de 320°C . Tanto para el compuesto **4** como el **5** se descarta la coordinación de moléculas de agua hacia los centros metálicos externos, debido a que ni en los análisis de IR ni en los análisis termogravimétricos se advierte su presencia. La naturaleza anhidra de estos compuestos sugiere que las moléculas de H_2O no se coordinan a los metales ensambladores con configuración d^{10} y ésta podría ser la razón de que los compuestos sean amorfos.

4.1.2. Análisis de espectroscopia Uv-vis

Los espectros electrónicos de los compuestos **1**, **2** y **3a** se muestran en la Figura 12

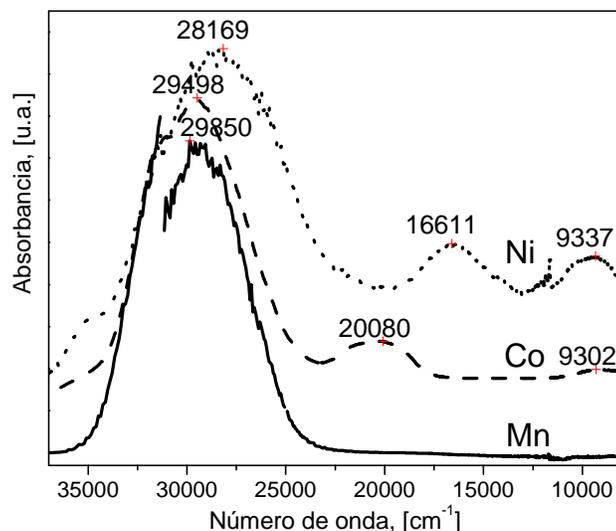


Figura 12. Espectros electrónicos de compuestos laminares $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $M=Mn, Co, Ni$

La ausencia de transiciones electrónicas d-d en el compuesto **1**, se debe a que la configuración d^5 de alto espín (Mn^{2+}) en campos octaédricos produce transiciones prohibidas tanto de espín como de paridad, lo que explica el color pálido (blanco de tono ligeramente amarillo) del compuesto.

El compuesto **3a** es de color azul pálido, color característico cuando se han formado complejos en los que el átomo de N ha desplazado algunas moléculas de agua del ión octaédrico $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, el cual a su vez, es de color verde brillante⁹⁴. El espectro de absorción de dicho compuesto presenta dos de las tres transiciones permitidas por espín para una configuración d^8 en un campo octaédrico $9\,337, 16\,611\text{ cm}^{-1}$ (1 071 y 602 nm, respectivamente). Estas frecuencias se asignan en orden creciente de energía a las transiciones ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$.

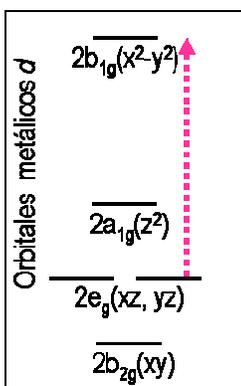
Por su parte, el espectro de absorción de **2**, exhibe dos de las tres transiciones esperadas para una configuración d^7 (Co^{2+}), en un campo octaédrico, las cuales aparecen en $9\,302$ y $20\,080\text{ cm}^{-1}$ (1075 y 498 nm). En orden de magnitud creciente estas bandas se asignan a las transiciones ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ y ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$.

De este modo, queda evidenciada la geometría de coordinación octaédrica que el metal externo presenta en esta familia de materiales laminares. Tal geometría se ha alcanzado por medio de la

coordinación de dos moléculas de agua en las posiciones axiales de M, de forma similar a la estructura anfitriona de los clatratos de Hofmann.

La parte más energética de los espectros, tiene en común una banda ancha e intensa (entre 29 000 y 28 000 cm^{-1}) que es la única banda observable en los espectros electrónicos de los compuestos **4** y **5**; debido a que no hay posibilidades de tener transiciones d-d en compuestos con metales d^{10} . El máximo de absorción se localiza en frecuencias similares; por ejemplo en el compuesto de cadmio, **5**, se observa el máximo de absorción en 29 501 cm^{-1} (336 nm).

Bajo la descripción fundamentada por Hummel y colaboradores⁹⁵, la banda ancha e intensa en 27 151 cm^{-1} (368 nm), que se registró en el espectro electrónico de la materia prima $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, (espectro expuesto en el Anexo Materias Primas) se asocia con la transición $b_{1g}(x^2-y^2) \leftarrow e_g(xz, yz)$. En base a esta asignación, se propone que la banda ancha e intensa que presenta la familia de materiales tetracianoniquelato de Mn (**1**), Co (**2**), Ni (**3a**), es la misma transición $b_{1g}(x^2-y^2) \leftarrow e_g(xz, yz)$, la cual, a consecuencia de la coordinación bidentada del grupo CN ha sufrido un desplazamiento a frecuencias mayores, entre 28 000 - 29 000 cm^{-1} (por debajo de 400 nm), en función del metal M y que por lo tanto es una transición d-d. Dadas las evidencias (IR y DRX) que apuntan a que estos tres compuestos son isoestructurales, la posición del máximo de absorción de las bandas sugiere un sutil efecto modulador del metal externo sobre la diferencia energética entre los orbitales d participantes.



Esquema 12. Transiciones $b_{1g} \leftarrow 2e_g$, $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ (d-d) en el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Tomado del trabajo de Hummel⁹⁵

En esta familia de compuestos laminares hidratados, el sistema tetracianoniquelato presenta la brecha energética más pequeña (28 169 cm^{-1}) al coordinarse por nitrógeno al metal octaédrico con mayor acidez de Lewis (Ni), mientras que la mayor de las brechas (29 850 cm^{-1}) se asocia con la

presencia del manganeso, metal ensamblador con menor acidez de Lewis. Para la interpretación de estas correlaciones, baste recordar que la energía de esta transición depende de la mayor o menor diferencia energética entre los niveles e_g y b_{1g} . A medida que aumenta el poder polarizante del metal ensamblador, se disminuye la energía de la transición, posible consecuencia de un acercamiento de los niveles involucrados.

En la Figura 13, se observa un ligero, pero sistemático desplazamiento del máximo de absorción de esta banda, a medida que aumenta el poder polarizante del metal ensamblador (Z/r^2 , donde Z es la carga sobre el átomo y r es el radio iónico), $Ni > Co > Mn$, ($3.858 > 3.652 > 3.287$).⁷³ Y esta tendencia observada es inversamente proporcional a la frecuencia de vibración $\nu(CN)$ en función del mismo parámetro. Las tendencias de ambos parámetros pueden explicarse por que en $[Ni(CN)_4]$ los orbitales moleculares poblados de más alta energía, es decir, los que tienen densidad electrónica disponible para ser donada en la coordinación sigma, de nitrógeno de CN al metal ensamblador, presentan en general, carácter antienlazante, como se observa el diagrama completo de OM expuesto en el capítulo de síntesis.

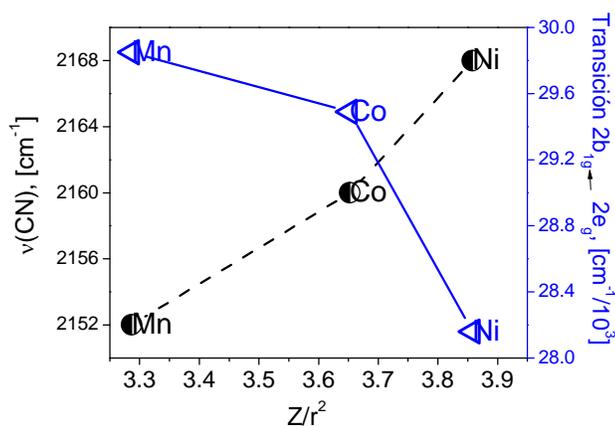


Figura 13. Tendencias de $\nu(CN)$ y de la energía de la transición $2b_{1g} \leftarrow 2e_g$. en 1, 2y 3a

Frente a ácidos de Lewis, como son los cationes metálicos, el bloque tetracianoniquelato se estabiliza al retirar densidad electrónica vía dichos orbitales antienlazantes; con lo que se promueven menores distancias de enlace y un mayor traslape de orbitales entre el Ni y los ligantes CN. Esta idea se ve apoyada con el hecho de que la frecuencia de vibración $\nu(NiC)$ se fortalece de forma paralela a como lo hace la frecuencia de vibración $\nu(CN)$.

El espectro electrónico del compuesto **3b**, se muestra en la Figura 14.

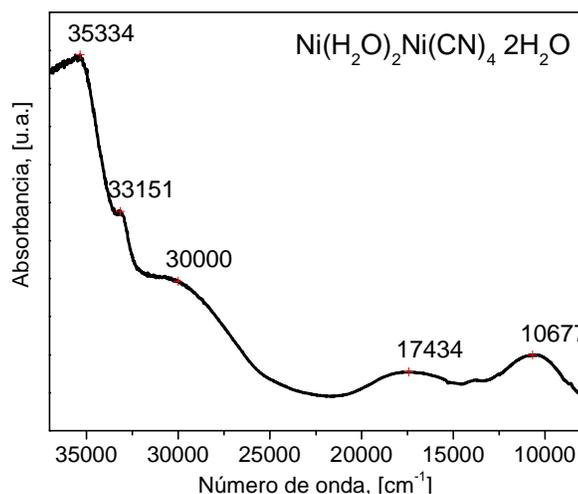
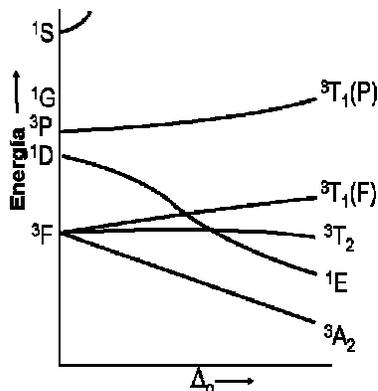


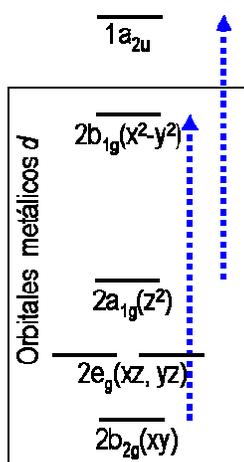
Figura 14. Espectro electrónico del compuesto $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **3b**

En este espectro se advierten bandas características de los dos tipos de níquel: tres transiciones permitidas por espín para una configuración d^8 en un campo octaédrico (O_h): 10 677, 17 434 y 30 000 cm^{-1} (936, 573 y 333 nm, respectivamente). Estas frecuencias se asignan en orden creciente de energía a las transiciones ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ y ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ y ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$, ilustradas en el Esquema 13 mediante un diagrama de Orgel. La más energética de estas transiciones aparece alrededor de 30 000 cm^{-1} y presenta solapamiento con la banda $2b_{1g} \leftarrow 2e_g$ del $\text{Ni } D_{4h}$.



Esquema 13. Diagrama parcial de niveles de energía para un ión d^8 en un campo octaédrico en el que se muestran los estados triples, entre los que tienen lugar las transiciones permitidas por espín, además del estado singlete más bajo

Dos transiciones más en la región ultravioleta son distintivas del plano $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$: la de menor frecuencia, es la de $33\,151\text{ cm}^{-1}$ (333 nm), cuyo valor energético, de acuerdo a lo esperado⁹⁵, está aproximadamente $3\,000\text{ cm}^{-1}$ por encima de la transición $b_{1g} \leftarrow 2e_g$ y corresponde a una transición $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$. Por otro lado, la más energética de las transiciones de este compuesto, $35\,334\text{ cm}^{-1}$ (283 nm), se localiza en la región UV y presenta una intensidad relativa superior al resto de las bandas. Los orbitales moleculares involucrados, de acuerdo a lo publicado, pudieran ser: $a_{2u} \leftarrow a_{1g}$ ⁹⁵. Ambas transiciones están representadas en el Esquema 14 y puede observarse que la transición de mayor energía involucra un estado basal con carácter metálico hacia uno con mayor carácter de ligante CN, por lo que puede describirse como una transferencia de carga metal-ligante (TCML) y el hecho de que esta transición se vea posibilitada, sugiere que los enlaces presentes en el sistema, en general, presentan un mayor grado de covalencia, en comparación con la familia anterior.



Esquema 14. Transiciones electrónicas $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ y $a_{2u} \leftarrow a_{1g}$ características de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Corolario

La coordinación del bloque tetracianoniquelato a un metal ensamblador (M^{2+}) en los compuestos **1**, **2** y **3a** ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) modula la separación energética entre los OM con carácter metálico $2e_g$ y $2b_{1g}$ del bloque $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y depende de la fuerza electrostática (acidez de Lewis) de M^{2+} . Los compuestos **1**, **2** y **3a** ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) exhibieron bandas de transición en el visible características de una geometría octaédrica. En el caso de Ni como metal ensamblador, se identificaron bandas de transferencia de carga metal-ligante, que sugieren una mayor covalencia del sistema, a diferencia de $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ y Cd.

4.1.3. Análisis de difracción de rayos X de polvos

El patrón de difracción de los compuestos **1**, **2** y **3a** se comparó con el patrón reportado por Niu y colaboradores para el compuesto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Mediante el uso del programa CHEKCELL[©] se corroboró la presencia de la misma fase que la reportada. Las variaciones en los parámetros de celda se reportan en la Tabla 9. De este modo se determinó que los compuestos **1**, **2**, **3a** son isoestructurales con los compuestos $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,⁶⁰ y con $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁶.

La Figura 15 muestra la celda ortorrómbica en la que cristaliza esta familia de materiales, dentro del grupo espacial Pnma.

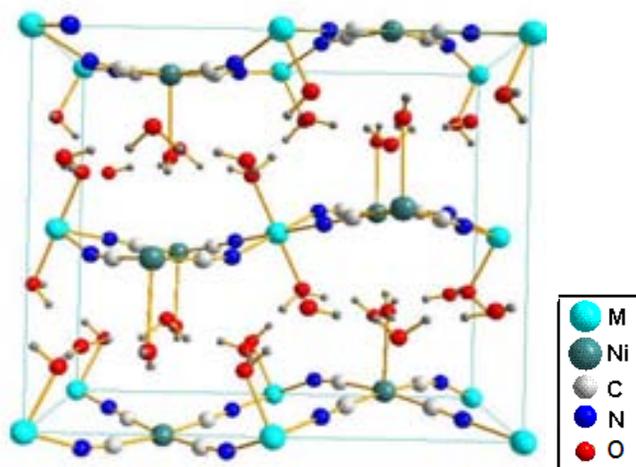


Figura 15. Celda unitaria de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, modelo de la familia isoestructural de **1, **2** y **3a**. Plano ab paralelo al plano del documento.**

Como se mencionó en el capítulo de síntesis, la obtención de una familia isoestructural combinado con los reportes estructurales de la literatura^M, (M= Mn, Fe, Co y Ni), abrió la posibilidad de estudiar sistemáticamente las variaciones que el metal ensamblador introduce en la estructura, como se discute a continuación y se resume en la Tabla 9.

Como es de esperarse, las dimensiones de la celda cristalina aumentan conforme aumenta el tamaño del ión metálico, como se había hecho notar previamente (en el capítulo de Síntesis). Los pequeños,

[©]CHEKCELL es una versión modificada de CELREF para analizar las soluciones dadas por el programa CRYSFIRE. Fue desarrollado en el Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique. Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères France [Http://www.inpg.fr/LMGP](http://www.inpg.fr/LMGP) por Jean Laugier et Bernard Bochu

pero consistentes desplazamientos a menores ángulos 2θ , en función del radio iónico⁹⁶, ($Mn > Fe > Co > Ni$) conducen de manera sistemática a un menor volumen de la celda, Tabla 9.

El ensamble bidimensional del bloque $[Ni(CN)_4]^{2-}$ con metales de transición octaédricos (dos moléculas de agua como ligantes axiales) ve confirmada la anticipación de su estructura laminar en esta familia de compuestos, junto con dos características adicionales: el suave plegamiento de las hojas poliméricas que actúan como estructura anfitriona; y la presencia de tres tipos de moléculas de agua. De un tipo son las dos moléculas coordinadas en las posiciones axiales del metal ensamblador, [distancias Co-O 2.128(2) Å], existe una molécula con una ligera interacción con el Ni plano cuadrado [distancia Ni-O 2.7881(49) Å] y tres más que presentan enlaces por puente de hidrógeno [distancias O-H ... O en promedio 2.808Å]⁶⁰.

Tabla 9. Datos cristalográficos de los compuestos hidrato $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$

Fórmula empírica	Sistema cristalino	Grupo espacial	a (Å) b (Å) c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	Volumen (Å ³)	Ref.
$Fe(H_2O)_2$ $[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	Ortorrómbico	Pnma	12.200 14.028 7.232	90	1237.8	⁷⁶
$Cd(H_2O)_2$ $[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	Ortorrómbico	Pnma	12.393 14.278 7.435	90	1314	⁵⁷
$Cd(H_2O)_2$ $[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	Ortorrómbico	Pnma	12.415 14.296 7.435	90	1319	⁵⁸
$Co(H_2O)_2$ $[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	Ortorrómbico	Pnma	7.09 13.84 6.10	90	598	⁶⁰
	Ortorrómbico	Pnma	12.207 (3) 13.861(3) 7.125(3)	90	1205	☀
$Ni(H_2O)_2$ $[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$ $y > 3$	Ortorrómbico	----	10.09 10.15 10.12	90	1036	⁶¹
	Ortorrómbico	Cmmm	10.092 10.114 10.115	90	1032	☀
$Mn(H_2O)_2$ $[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$	Ortorrómbico	Pnma	12.200 14.028 7.232	90	1274	☀

☀ este trabajo

El plegamiento de $M[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, es decir, el hecho de que las unidades $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ alternen a lo largo del eje b por encima y por debajo del plano definido por el metal externo, puede ser consecuencia de la cantidad de moléculas de agua que deben ser acomodadas en la región interlaminar de 6.09 Å ($a/2$); dado que la reducción de la distancia interlaminar a 5.05 Å, (compuesto **3b**, descrito más adelante), con el acomodo de sólo dos moléculas de H_2O por puente de hidrógeno en la región interlaminar, no conduce a esta distorsión de la estructura 2D.

Para el presente caso, el plegamiento u ondulado de una lámina dada, se encuentra en fase con las dos láminas adyacentes, lo cual se logra con un apilamiento tipo AA de las láminas en la dirección a de la celda combinado con el desplazamiento en el eje c de $c/2$. Este desplazamiento permite que la distancia interlaminar y las dimensiones de las cavidades se mantengan constantes (por ejemplo, distancias entre átomos de Ni cuadrado 6.0 x 6.9 x 7.1 Å).

La comparación de distancias y ángulos de enlace en esta familia de materiales, resumida en la Tabla 10, evidenció que además del radio iónico del metal externo, los factores electrónicos inciden en los tamaños de celda. Esto es, las distancias Ni-C y $\text{C}\equiv\text{N}$ se modulan en función de la acidez de Lewis del catión y contribuyen a disminuir el volumen de la celda mientras mayor sea la capacidad del metal de retirar densidad electrónica.

La determinación de la estructura cristalina de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot y\text{H}_2\text{O}$, **3b**, la fase etiquetada como K en el trabajo de Mathey y colaboradores⁶¹ indica que este compuesto cristaliza en el grupo espacial Cmmm en una celda ortorrómbica, Tabla 10. En este caso del compuesto **3b**, prevalecen las características estructurales de la formación de láminas con enlaces covalentes (2D) formadas por los átomos de níquel plano cuadrado unidos a otro centro metálico de níquel a través de N. Éste segundo centro alcanza la geometría octaédrica al tener en un plano cuatro enlaces por N de CN más la coordinación axial de dos moléculas de agua. El apilamiento entre láminas sucesivas puede describirse como ABA, dado que los centros metálicos a lo largo del c aparecen alternados: Ni O_h , Ni D_{4h} , Ni O_h , etc. Este arreglo, descrito como interdigitación, se logra mediante un desplazamiento en el eje b de $b/2$ y ello propicia una menor distancia entre láminas subyacentes: 5.0578 Å, Figura 16. Los octantes de la celda unitaria son las cavidades donde se acomodan las 2 moléculas de agua zeolíticas y sus dimensiones corresponden a 5.0 x 5.0 x 5.0 Å).

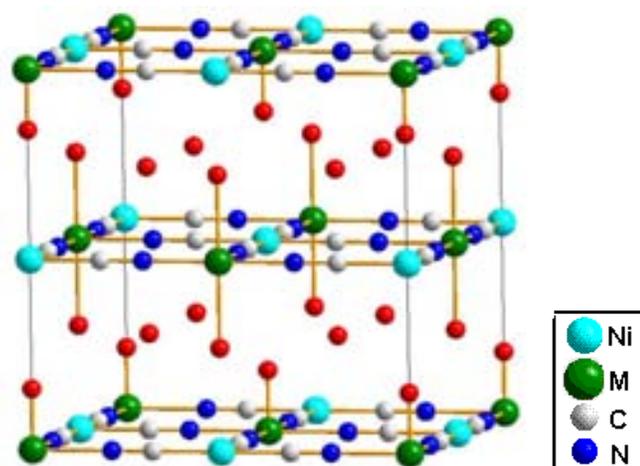


Figura 16. Celda unitaria de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Plano ab paralelo al plano del documento.

Por primera vez en este trabajo, ha sido posible estudiar a fondo las diferencias estructurales entre dos fases de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot y\text{H}_2\text{O}$, $y= 4$ (**3a**) y $y= 2$ (**3b**) cuyos patrones de difracción se muestran en el Anexo 1. La más evidente de estas diferencias estriba en que ambos centros metálicos de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni } D_{4h}$ y $\text{Ni } O_h$, se localizan en el mismo plano del sistema laminar, con lo que la simetría del sistema es alta. Otra diferencia es el menor grado de hidratación, con lo que las moléculas de agua de la región interlaminar difícilmente establecerán interacciones por puente de hidrógeno. El proceso de introducción de moléculas pilares en la región interlaminar enfrenta así, una menor adhesión interlaminar en el caso del compuesto **3b**, en comparación con el compuesto **3a** cuando en ambos, se exploró la reactividad frente a pirazina.

Las frecuencias de vibración $\nu(\text{NiC})$, $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{OH})$ corroboran tal afirmación (450 y 2176 y 3564 cm^{-1} , respectivamente las cuales son superiores a las que se registraron para **3a**: 445, 2168 y 3504).

La ondulación de las hojas poliméricas que recién se describió en el caso de los compuestos $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; había sido descrita previamente para el caso de Cd^{57} y la razón expuesta por los autores para esta ondulación fue que las cavidades no están completamente llenas por las moléculas de agua enclatradas; sin embargo con base en los análisis que se presentan en este trabajo para las dos fases: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot y\text{H}_2\text{O}$; $y= 4$ (**3a**) y $y= 2$ (**3b**), se encontró que la fase que no presenta ondulación de la estructura 2D es la que corresponde a la estructura con menor cantidad de agua.

Además, de que la coplanaridad de los centros metálicos en las hojas poliméricas es el requisito para la detección de bandas de transferencia de carga en los espectros de UV-vis; situación asociada a una mayor covalencia del sistema.

Tabla 10. Datos de distancias (Å) y ángulos (°) selectos de $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$

$Mn(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 H_2O$ (1)		
NiCN -C1= 1.870(2)	C1- NiCN-C2= 166.133(1)	
NiCN -C2= 1.870(3)	C1- NiCN-C1'=93.242(1)	N1- Mn-O1= 85.899(9)
Mn-N1= 2.138(2)	C1- NiCN-C2'= 88.394(1)	N2- Mn-O1= 89.73(9)
Mn-N2= 2.180(2)	C2- NiCN-C2'= 86.809(1)	Mn-N1-C1= 156.7(2)
Mn-O1= 2.201(5)	NiCN-C1-N1= 171.035(2)	Mn-N2-C2= 175.2(2)
C1-N1= 1.169(4)	NiCN-C2-N2= 177.403(2)	C1- NiCN-O3= 99.8(1)
C2-N2= 1.144(4)	N1- Mn-N1'= 180.0(1)	C2- NiCN-O3= 93.4(1)
NiCN-O3= 2.842(5)	N1- Mn-N2= 89.783(9)	
O1-O2= 2.923(3)	N1- Mn-N2'=90.217(9)	
O4-O3= 2.786(6)		
$Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 H_2O$ (3a)		
NiCN-C1= 1.860(2)	C1-NiCN-C2= 173.2(1)	N1- NiNC-O1= 87.5(9)
NiCN-C2= 1.847(2)	C1-NiCN-C1'=90.0(1)	N2- NiNC-O1= 88.5(9)
NiNC-N1= 2.097(2)	C1-NiCN-C2'= 90.1(1)	NiNC-N1-C1= 161.3(2)
NiNC-N2= 2.091(2)	C2-NiCN-C2'= 88.9(1)	NiNC-N2-C2= 177.0(2)
NiNC-O1= 2.130(2)	NiCN-C1-N1= 174.5(2)	C1-NiCN-O3= 95.2(1)
C1-N1= 1.133(3)	NiCN-C2-N2= 177.4(2)	C2-NiCN-O3= 91.4(1)
C2-N2= 1.137(3)	N1-NiNC-N1'= 180.0(1)	
NiCN-O3= 2.794(4)	N1-NiNC-N2= 90.3(9)	
O1-O2= 2.848(3)	N1-NiNC-N2'=89.7(9)	
O4-O3= 2.842(6)		
$Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 H_2O$ (2)		
NiCN-C1= 1.864(2)	C1-NiCN-C2= 173.3(1)	N1-Co-N2'=89.6(9)
NiCN-C2= 1.852(3)	C1-NiCN-C1'=89.9(1)	N1-Co-O1= 87.3(9)
Co-N1= 2.100(2)	C1-NiCN-C2'= 90.2(1)	N2-Co-O1= 91.4(9)
Co-N2= 2.095(2)	C2-NiCN-C2'= 88.9(1)	Co-N1-C1= 162.4(2)
Co-O1= 2.127(5)	NiCN-C1-N1= 174.5(2)	Co-N2-C2= 177.0(2)
C1-N1= 1.135(4)	Ni-C2-N2= 177.4(2)	C1-Ni-O3= 95.3(1)
C2-N2= 1.140(4)	N1-Co-N1'= 180.0(1)	C2-Ni-O3= 91.3(1)
NiCN-O3= 2.788(5)	N1-Co-N2= 90.4(9)	
O1-O2= 2.855(3)		
O4-O3= 2.849(6)		

Tabla 10 (continuación)

Ni(H ₂ O) ₂ [Ni(CN) ₄] 2 H ₂ O (3b)	
Ni4CN-C1= 1.883(2)	C1- NiCN-C2= 180.0(1)
Ni4CN-C3= 1.850(2)	C1- NiCN-C1'=90.0(1)
Ni2CN-C2= 1.888(2)	NiCN-C1-N1= 180.0(2)
Ni2CN-C4= 1.877(2)	N1- Mn-N1'= 180.0(1)
Ni3NC-N1= 2.066(2)	N1- Mn-N2= 90.0(1)
Ni1NC-N2= 2.014 (2)	N1- Mn-O1= 90.0(2)
Ni3NC-N3= 2.120(2)	Mn-N2-C2= 180.0(2)
Ni1NC-N4= 2.031 (2)	
Ni1NC-O1= 2.303(2)	
Ni3NC-O1= 2.201(2)	
C1-N1= 1.098(3)	
C2-N2= 1.144(3)	
C3-N3= 1.087(3)	
C4-N4= 1.149(3)	

De esta manera, se pueden resumir las características del compuesto **3b** como las de un material con una estructura cuyo menor contenido de agua en la región interlaminar da lugar a enlaces con mayor carácter covalente en las láminas M[Ni(CN)₄] y una menor deformación de las mismas. Mientras que en la estructura del compuesto **3a**, el carácter de los enlaces tiende a ser más iónico y la presencia de una mayor cantidad de moléculas de agua en la región interlaminar, conduce una interacción por puentes de hidrógeno que se ve reflejada en un plegamiento de las hojas poliméricas.

4.2. Compuestos con pyz y bipy M(py_z)₂[Ni(CN)₄], M= Mn (**6**), Co (**7**), Zn (**8**), Cd (**9**), Ni(py_z)[Ni(CN)₄].yH₂O (**10**), Ni(bipy)[Ni(CN)₄],(**11**)

4.2.1. Análisis termogravimétricos (TG)

La curva termogravimétrica (TG) de cada uno de los compuestos **6**, **7**, **8** y **9** presenta estabilidad térmica hasta temperaturas cercanas a 140° C. De ello se asume improbable que en la estructura se hallen alojadas moléculas de agua de tipo zeolítico, las cuales por lo regular se pierden a temperaturas menores a 100° C. Después de esa temperatura, comienzan dos pérdidas de peso escalonadas, cada una, con un porcentaje en masa correspondiente a la pérdida de una molécula de

pyz (porcentaje cercano al 20%) en las diferentes composiciones: $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Este tipo de comportamiento en el que la mitad de las moléculas de pyz se pierden y la mitad se quedan, sugiere la existencia de dos sitios de coordinación diferentes en la estructura. En la Figura 17 se ilustra este comportamiento térmico mediante la curva TG del compuesto **9** en representación de la familia $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ y Cd .

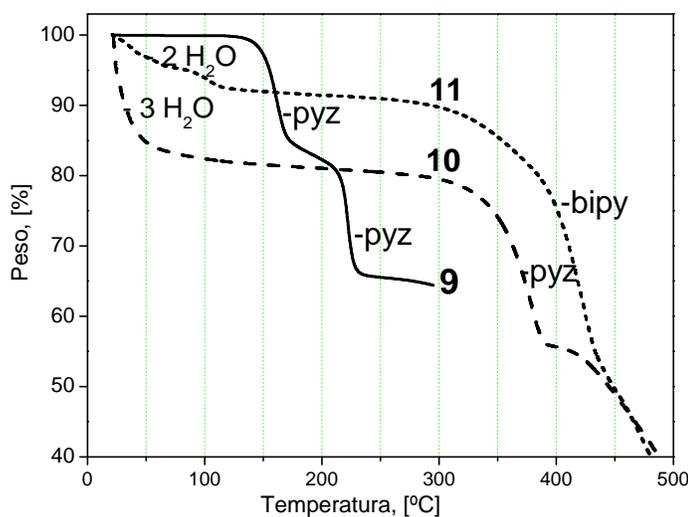


Figura 17. Curvas TG características de los diferentes tipos de compuestos 3D: $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, **9; $M(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, **10**; y $M(\text{bipy})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, **11****

La pérdida de ambos anillos se inicia a diferentes temperaturas para cada compuesto: Mn a 139° C, Zn a 140° C, Co a 157° C y Cd a 150° C. El proceso se culmina también a distintas temperaturas: Mn a 210° C, Cd a 226° C, Zn a 285° C y Co a 315° C. La fortaleza del enlace de coordinación formado entre la pyz y el metal ensamblador es el factor responsable de la estabilidad térmica de este tipo de estructura, dado que las temperaturas de evolución de la pyz en cada uno de los compuestos dependen de la naturaleza de M y en todos los casos la temperatura de evolución del primer anillo de pyz es superior a su temperatura de ebullición (116° C). Se destaca la fortaleza de los enlaces de pyz formados en el caso del compuesto **7**, el cual en esta familia exhibe las temperaturas más altas de evolución del ligante (desde 157° hasta 315° C) y el intervalo de temperaturas más amplio para tal proceso, el cual le toma casi 160° C.

En cuanto a la estabilidad de la familia $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ se establece el orden $\text{Co} > \text{Zn} \approx \text{Cd} > \text{Mn}$. En este orden experimental, no se aprecia un factor determinante de la estabilidad térmica como pudiera ser el radio iónico o el carácter ácido de Lewis del catión, por lo que es posible que

dicha estabilidad sea el resultado de la acidez de Lewis del catión y de la configuración electrónica del mismo en combinación con el carácter aceptor π del grupo CN y de la pirazina.

El comportamiento térmico del compuesto **10** es distinto, como se observa en la Figura 17. Esta curva TG se registró una vez que el compuesto fue purificado por el método descrito en el capítulo anterior, y que se confirmó la estabilidad de la estructura cristalina a través del patrón de DRX. A pesar de que esta curva TG también registra pérdidas escalonadas, la primera de ellas tiene lugar desde temperatura ambiente y hasta 70° C aproximadamente. Este tipo de comportamiento señala la presencia de moléculas de agua débilmente unidas al enrejado estructural. La segunda pérdida de peso se presenta en un intervalo de 280°-380° C y corresponde a la masa de un anillo de pyz (23 %). Una vez concluida esta pérdida, se inicia la descomposición de las hojas poliméricas. Resulta evidente la mayor estabilidad térmica del compuesto homometálico **10**, cuya estructura contiene un anillo de pyz, en comparación con la estabilidad que presenta la familia de compuestos heterometálicos $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}$, **6**, Co , **7**, Zn , **8**, Cd , **9** con dos anillos de pirazina incorporados en la estructura, pues la temperatura de descomposición difiere aproximadamente en 100° C. Para entender la mayor estabilidad térmica registrada para el compuesto **10** (280° C en comparación con **6**, **7**, **8** y **9**; $\leq 157^\circ \text{C}$), debe tenerse en cuenta las características estructurales elucidadas hasta el momento a través de espectroscopia IR: de entre los metales ensambladores usados, la presencia de níquel registró las frecuencias de vibración $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NiC})$ y $\delta(\text{NiCN})$ más altas en los compuestos 2D; de donde se infiere la presencia de enlaces más fuertes en las hojas poliméricas. A ello debe sumarse que el modo simétrico de coordinación de la pirazina, también presenta vibraciones características desplazadas a frecuencias más altas con respecto al modo no simétrico de coordinación en **6**, **7**, **8** y **9**. De lo anterior se desprende que la estructura homonuclear bidentada del compuesto **10** (en la que la pyz se coordina en forma de puente hacia dos átomos de níquel externo) presenta enlaces de mayor fortaleza tanto dentro de la subestructura 2D como en los enlaces Ni-N(py_z) mediante los cuales tiene lugar la formación de la estructura 3D final.

La curva termogravimétrica (TG) del compuesto **11** que se muestra en la Figura 17, se realizó luego de que el material fuera sometido a un proceso de termodesorción y posterior exposición de la muestra a vapor de agua hasta peso constante. A partir de los 20°C a los que se inicia el calentamiento de la muestra, y hasta aproximadamente 150° C, se registra una pérdida que en total representa el 8% del peso de la muestra original. Es posible asociar esta primera pérdida de peso a moléculas de agua presentes en la región microporosa y superficial del compuesto **11**, como

consecuencia de su exposición a la atmósfera saturada de vapor de agua posterior al proceso de termodesorción. Luego de esa pérdida, aparece una meseta (peso constante) hasta cerca de 250° C. A partir de ahí, el siguiente escalón que se registra en la curva puede asociarse a la pérdida de una molécula de 4,4'-bipiridina (31%) más la de cuatro grupos ciano (23%). El comportamiento térmico de **10** y **11** resulta análogo; aproximadamente a la misma temperatura (260°C) registran la pérdida de una molécula orgánica, lo cual tiene sentido desde la perspectiva de que el incremento de la temperatura da lugar a la escisión del mismo enlace: Ni(NC)–N(anillo aromático), sin embargo, sólo en el caso de pyz se aprecia que el proceso de evolución del ligante ha concluido, antes de la descomposición de las hojas poliméricas. En el caso de bipy, sólo se aprecia un sutil cambio de pendiente en la curva TG cuando el registro de la pérdida de peso coincide con el de una molécula de bipy.

Los tres tipos de estructura tiene en común la labilidad térmica del ligante nitrogenado, es decir, los enlaces metal-heteroátomo son térmicamente lábiles y a pesar de presentar un amplio intervalo de temperaturas de estabilidad en función de la estructura⁹⁷, en todos los casos su ruptura antecede la destrucción térmica de la estructura polimérica bidimensional.

4.2.2. Análisis de espectroscopia Uv-Vis .

El espectro electrónico del compuesto de Cd(pyz)₂[Ni(CN)₄], de color amarillo intenso, se muestra en la Figura 18. En tal espectro se aprecia un ensanchamiento de la banda que previamente, había sido asignada a la transición original $2b_{1g} \leftarrow 2e_g$ ⁹⁵ del tetracianoniquelato dentro el fragmento [Ni(CN)₄].

De acuerdo al análisis térmico, el elemental y el patrón de IR, el compuesto **9** presenta la característica de incorporar dos anillos de pirazina. El color de este compuesto es amarillo intenso, que es un color inusual para Cd octaédrico y Ni cuadrado; posiblemente relacionado con una transferencia de carga metal-ligante favorecido por la participación de los orbitales π de pirazina en el sistema conjugado. Esta participación de los orbitales π favorece la existencia de un mayor número de transiciones posibles, razón por la cual se ensancha la banda. Es importante mencionar que los orbitales π que posiblemente se estén mezclando en este sistema de dos anillos de pirazina,

tengan carácter antienlazante; con lo que se explicaría la menor estabilidad térmica de este compuesto en comparación con la que presenta el compuesto **10**, con un solo anillo de pirazina.

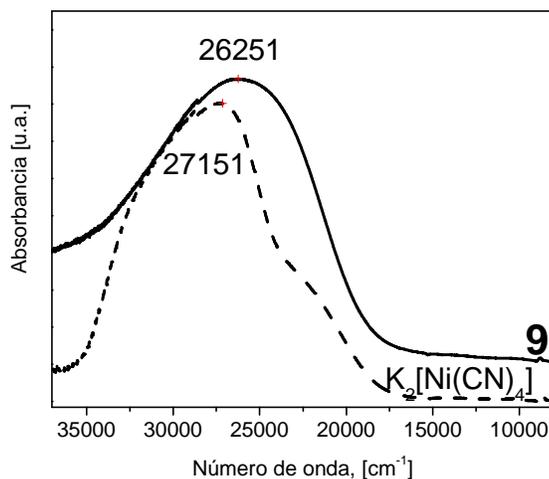


Figura 18. Espectros electrónicos de $\text{Cd}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, **9** y de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

Los espectros electrónicos de la serie $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{M} = \text{Mn}$, **6**; Co , **7** y Zn , **8**; se presentan en la Figura 19. En esta familia, se observan transiciones en la región del visible. El origen de las transiciones $d-d$ se atribuyen a la presencia de un átomo de níquel que ha cambiado su geometría cuadrada inicial, para alcanzar una geometría octaédrica. Este tipo de reactividad frente al anillo de pirazina es inesperado y no había sido reportado de forma previa a la publicación de los resultados obtenidos en este trabajo⁸⁶.

El discernimiento en la asignación de las transiciones $d-d$ se ve favorecido en el caso de los compuestos en los que el metal ensamblador ($\text{Mn } d^5$ y $\text{Zn } d^{10}$) tiene minimizadas las probabilidades de transición debido a su configuración electrónica y por ende se espera que sean incoloros; sin embargo los colores que exhiben los compuestos **6** y **8** son verde-amarillo, colores característicos de compuestos con la presencia de $\text{Ni } O_h$ (además del púrpura)⁹⁸.

El compuesto **6** (Mn) muestra dos de las tres transiciones permitidas por espín para $\text{Ni } d^8$ en un campo octaédrico: $10\,499$ y $16\,834 \text{ cm}^{-1}$ (952 y 594 nm , respectivamente); el compuesto **8** (Zn) por su parte presenta las bandas $10\,429$ y $16\,800 \text{ cm}^{-1}$ (958 y 595 nm , respectivamente). Estas frecuencias se asignan en orden creciente de energía a las transiciones ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ y ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$.

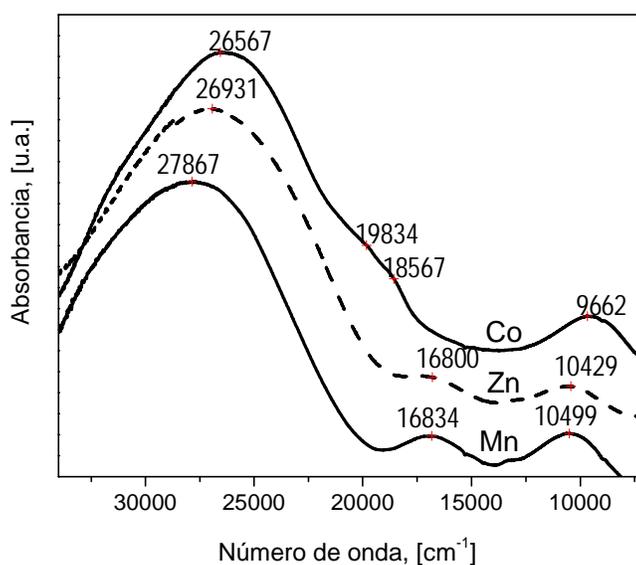


Figura 19. Espectros electrónicos de la familia $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}$, 6; Co , 7; Zn , 8

Los amplios intervalos de longitudes de onda en los que se llevan a cabo las transiciones del Ni O_h dificultan la asignación de las bandas en el caso del compuesto **7**, dado que las tres transiciones observadas en 9 662, 18 567 y 19 834 cm^{-1} , (1 034, 538 y 504 nm, respectivamente) pueden provenir de las tres transiciones permitidas por espín para el Ni O_h , sin descartar la superposición con las bandas del Co O_h , las cuales pueden aparecer en valores de 9 000 y 20 000 cm^{-1} , como se registró en el caso del compuesto **2**, para las transiciones ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$ y ${}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$ en orden de magnitud creciente. El color naranja de este compuesto apoya la hipótesis de que las bandas se superponen y las transiciones observadas corresponden a ambos metales octaédricos en $\text{Co}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

El rasgo distintivo en los espectros de esta familia es la banda ancha que aparece entre 26 000-28 000 cm^{-1} (360-380 nm), la cual muestra la susceptibilidad de los orbitales a la naturaleza del metal externo, susceptibilidad que se ve reflejada en la posición del máximo de la banda. Este máximo de absorción delata un desplazamiento de la longitud de onda en dependencia del metal externo. Además de ello, la banda presenta ensanchamiento, lo cual es factible que se deba al traslape de por lo menos tres transiciones: la más energética de las transiciones permitidas por espín del Ni O_h : ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ y dos más, considerando que ambos ligantes, CN y pirazina, presentan bandas de absorción en la región de 30 000 a 26 000 (300-380 nm)⁹⁹, sin descartar la posibilidad de transiciones inter- o intraligantes (IL)¹⁰⁰ adicionales como consecuencia del mezclado de orbitales

π y la redistribución electrónica en el sistema conjugado π en el que interviene el anillo de pyz más el fragmento CN.



Esquema 15. Deslocalización electrónica posible en el sistema $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}, \text{Co}$ y Zn

La presencia de dos anillos de pirazina en la estructura de esta familia, origina deslocalización electrónica en el sistema, que se ve reflejada en el ancho de la banda más energética del espectro, como un mayor número de estados excitados, debido a la participación de orbitales π tanto de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ como de pyz. Tal deslocalización está representada en el Esquema 15.

El factor de mayor preponderancia en el desplazamiento de la banda que aparece entre $26\,000\text{--}28\,000\text{ cm}^{-1}$ ($360\text{--}380\text{ nm}$), pudiese ser la transición permitida por espín del Ni d^8 , ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$, debido a que muestra paralelismo con el comportamiento de la transición ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$: la frecuencia de los máximos en esas bandas aumenta de forma gradual y paralela en el orden $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Co}$. En la aproximación de campo cristalino, la transición ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ corresponde al parámetro $10Dq$ y esta es una medida directa de la diferencia energética entre el estado basal y el primer estado excitado, ΔO_h ; en función de los ligandos y del metal. Tratándose de los compuestos análogos **6**, **7** y **8**, el valor de $10Dq$ depende del metal ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ y Zn) y describe desdoblamientos del campo octaédrico en el orden $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Co}$. El mismo orden está descrito por el máximo de la tercera banda de absorción y este máximo, acusa una correlación positiva con la frecuencia de vibración $\nu(\text{CN})$, como se ilustra en la Figura 20 para los metales de la primera serie de transición. Así, la primera y tercera banda de absorción en esta familia de compuestos coinciden en la insinuación de un mayor desdoblamiento del campo octaédrico, ΔO_h del níquel en la familia $M(\text{pyz})_2\text{Ni}[(\text{CN})_4]$, $M = \text{Mn}$ (**6**), Co (**7**) y Zn (**8**) a medida que el enlace $\nu(\text{CN})$ se fortalece como consecuencia de la capacidad del metal ensamblador de retirar densidad electrónica π^* .

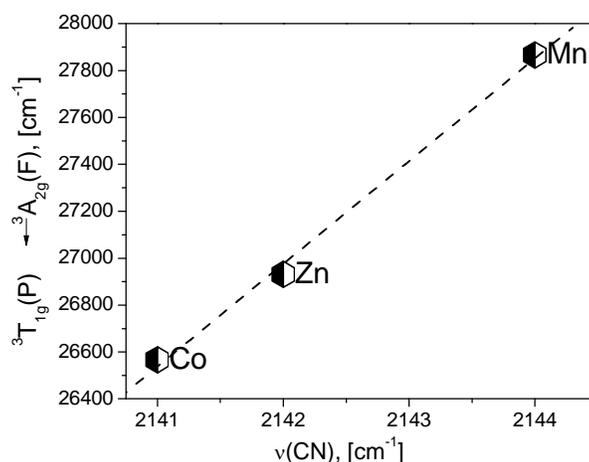


Figura 20. Correlación positiva entre la $\nu(\text{CN})$ y la energía de la transición más energética en los espectros electrónicos 6, 7 y 8.

Por lo tanto, la coordinación de dos anillos de pyz a Mn, Co y Zn en $\text{M}(\text{pyz})_2\text{Ni}[(\text{CN})_4]$, está en función de la acidez de Lewis del catión, en el orden $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Co}$. La participación de orbitales π^* , sugerida anteriormente en el caso del compuesto **9**, en este caso también explica la menor estabilidad térmica característica de $\text{M}(\text{pyz})_n[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $n=2$; $\text{M} = \text{Mn}$, **6**; Co , **7**; Zn , **8**; Cd , **9**; frente a $n=1$; $\text{M} = \text{Ni}$; **10**.

El compuesto $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, **10**, presenta un color lila pálido y su espectro electrónico se muestra en la Figura 21.

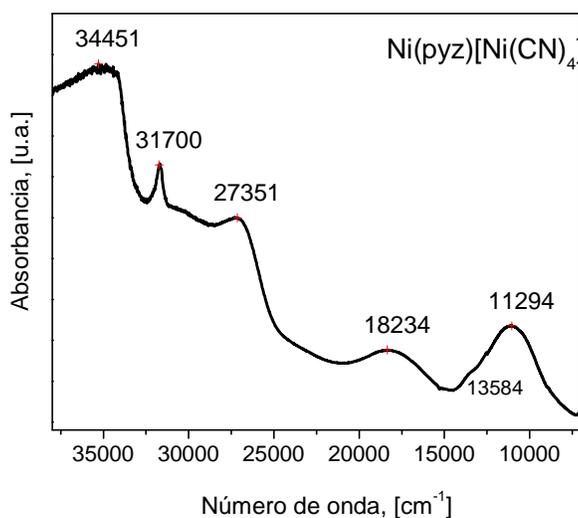


Figura 21. Espectro electrónico del compuesto 10

El espectro de este compuesto comparte características con el espectro electrónico del compuesto laminar hidratado **3b**: cantidad, forma e intensidad relativa de las bandas. Los dos tipos de geometrías que presentan los átomos de níquel se manifiestan mediante el tipo de transiciones que tienen lugar en el sistema. De esta manera, las bandas en 11 294 y 18 234 cm^{-1} y 27 351 cm^{-1} (885, 548 y 368 nm, respectivamente) se asocian con las tres transiciones permitidas por spín para una configuración d^8 en un campo octaédrico (O_h). En orden creciente de energía: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$. Las bandas características del Ni D_{4h} son: 31 700 y 34 451 cm^{-1} (315 y 290 nm, respectivamente) y son asignadas⁹⁵ a las transiciones $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ y $a_{2u} \leftarrow a_{1g}$.

Esta similitud entre los espectros electrónicos de los compuestos **3b** y **10** de Ni sugiere la similitud entre las estructuras $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y una ligera diferencia derivada del cambio de ligante. Como se explicó anteriormente, en la aproximación de campo cristalino, para cualquier ligante que produce un complejo de níquel octaédrico, la transición ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ corresponde al parámetro $10Dq$ y esta es una medida directa de la diferencia energética del estado basal y el primer estado excitado, ΔO_h . Se sabe que los valores de ΔO_h para complejos de la primera serie de transición están entre 7 500 y 12 500 para iones divalentes y que la capacidad de un ligante para producir separaciones en los orbitales d permite ordenar a los ligantes de acuerdo a un orden conocido como la serie espectroquímica¹⁰¹. De este modo, en la estructura del compuesto **10**, se registra un aumento de 617 cm^{-1} con respecto al ΔO_h del compuesto **3b**, y ello está dentro de lo esperado pues en la serie espectroquímica el ligante H_2O produce un menor ΔO_h que los ligantes tipo pyz. El mayor desdoblamiento de los orbitales d en el caso de pyz está relacionado con el carácter aceptor π de los anillos aromáticos¹⁰².

De manera general, el mismo carácter aceptor π del anillo de pirazina repercute también en las transiciones originadas en el Ni D_{4h} . Tanto 31 700 y 34 451 cm^{-1} son brechas energéticas para las transiciones $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ y $a_{2u} \leftarrow a_{1g}$ en el compuesto $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, las cuales implican menor separación entre los estados basales y excitados con respecto a las brechas energéticas de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tanto 35 334 y 33 151 cm^{-1}).

En ambos casos de los compuestos **3b** y **10**, en los que se involucra al níquel como metal ensamblador, prevalece la noción de que la covalencia del sistema ha dado lugar a transiciones de transferencias de carga metal-ligante (TCML). Y esta misma covalencia en el compuesto que ha

incorporado un solo anillo de pyz vs. la incorporación de dos anillos, conduce a una destacada estabilidad, como puede apreciarse al comparar los análisis termogravimétricos y de IR de los materiales **6**, **7**, **8**, **9** y **10**.

La incorporación del ligante 4,4'-bipiridina (bipy) en la estructura 2D de tetracianoniquelato de níquel hidratado $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ dio lugar al compuesto **11**, el cual presenta un color lila pálido y su espectro electrónico se muestra en la Figura 22.

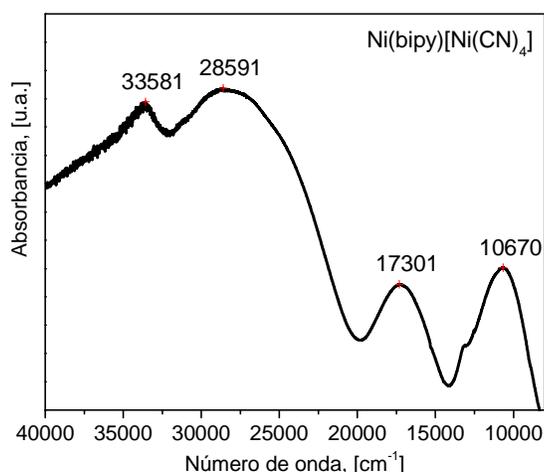


Figura 22. Espectro electrónico del compuesto 11

En cuanto a las transiciones originadas en el Ni O_h , en la región del visible, el espectro exhibe dos de las tres transiciones típicas para un Ni con geometría octaédrica en 10 670 y 17 301 cm^{-1} (937 y 578 nm, respectivamente), cuyas asignaciones son: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ Esquema 13. Es muy posible que la tercera transición, correspondiente a ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, esperada alrededor de 26 000 cm^{-1} ,⁹⁵ permanece oculta por solapamiento con la banda $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ del Ni D_{4h} . Así, bajo la misma perspectiva del carácter aceptor π del anillo de pyz, el aumento de conjugación π presente en bipy repercute en las transiciones originadas en el Ni D_{4h} como se puede observar en las transiciones $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ (la cual presenta ensanchamiento) y $a_{2u} \leftarrow a_{1g}$, que aparecen en 33 581 y 28 591 cm^{-1} (349 y 297 nm, respectivamente). Los valores de ambas bandas se ven disminuidos, especialmente la transición que puede asociarse a $b_{1g} \leftarrow b_{2g}$ estaría registrando un decremento de 3 109 cm^{-1} . Ello describe brechas energéticas menores en función de la participación de un mayor número de orbitales π^* , mediante los cuales se estabilizan los estados excitados.

Los tres compuestos $\text{Ni(L)[Ni(CN)}_4]$, $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, **3b**; $\text{L}=\text{pyz}$, **10**, $\text{L}=\text{bipy}$, **11** presentan un color lila pálido. Este color, característico de $\text{Ni } O_h$, insinúa al desdoblamiento del campo octaédrico del $\text{Ni } O_h$ como el factor responsable de las transiciones en el visible. Dicho desdoblamiento del campo octaédrico, medido por el valor del parámetro $10Dq$ varía en función del ligante que ocupa las posiciones axiales del Ni externo en $\text{Ni(L)[Ni(CN)}_4]$, $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, **3b**; $\text{L}=\text{pyz}$, **10**, $\text{L}=\text{bipy}$, **11**. El valor de este parámetro es el de la transición ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$, y en la mencionada serie aparece en el siguiente orden: $\text{bipy} < \text{H}_2\text{O} < \text{pyz}$ ($10\,670 < 10\,677 < 11\,294 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Como se mencionó anteriormente, los valores de ΔO_h para complejos de la primera serie de transición están entre $7\,500$ y $12\,500 \text{ cm}^{-1}$ para iones divalentes. Los valores registrados para **3**, **10** y **11** son valores intermedios; por lo que el empleo de diferentes ligantes sugiere una sutil modulación de las propiedades donadoras yceptoras sigma y pi (fundamento mediante el cual se establece un orden dentro de la serie espectroquímica).

4.2.3. Análisis de difracción de rayos X de polvos

Los materiales $\text{M(py)}_2[\text{Ni(CN)}_4]$, $\text{M} = \text{Mn}$, **6**; Co , **7**; Zn , **8** y Cd , **9** constituyen una nueva familia de compuestos isoestructurales. El ajuste hecho mediante el método de Rietveld entre el patrón de difracción calculado, el experimental y la diferencia entre ambos se muestra en el Anexo 1, para el caso de $\text{Zn(py)}_2[\text{Ni(CN)}_4]$. En el mismo anexo se consignan las posiciones atómicas de los materiales. Estos patrones de difracción indexan para un sistema cristalino ortorrómbico y son consistentes con un modelo cristalino en el grupo espacial $\text{Pnc}2$, el cual fue derivado de las intensidades extraídas usando el método de Le Bail. Los datos cristalográficos de esta familia de materiales, se resume en la Tabla 11.

Como se discutió en el capítulo de Síntesis, la incorporación del ligante orgánico se confirma en los patrones de difracción de ambas fases de pyz , con la aparición del pico d_{001} a menores ángulos 2θ , con respecto al primer pico de los materiales laminares 2D; representando así, el incremento en el espaciamiento interlaminar. En la Tabla 12 se consignan distancias y ángulos de enlace selectos de esta familia de compuestos.

Tabla 11. Datos cristalográficos de $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M=\text{Mn}$, 6; Co , 7; Zn , 8 y Cd , 9

	Zn(py _z) ₂ [Ni(CN) ₄]	Mn(py _z) ₂ [Ni(CN) ₄]	Cd(py _z) ₂ [Ni(CN) ₄]	Co(py _z) ₂ [Ni(CN) ₄]
Celda unitaria				
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnc2	Pnc2	Pnc2	Pnc2
Parámetros (Å)	a = 6.8199(2)	a = 6.7808(2)	a = 6.9776(2)	a = 6.8021(3)
	b = 13.9699(3)	b = 13.9571(4)	b = 14.1719(3)	b = 13.9547(4)
	c = 7.2927(2)	c = 7.2607(2)	c = 7.4717(2)	c = 7.2832(2)
V(Å ³)	694.8(1)	687.1(2)	738.8(4)	692.2(2)
Z	2	2	2	2
Refinamiento				
Número de reflexiones contribuyentes	318	312	334	169
Número de restricciones de distancia	4	4	4	4
Número de parámetros refinados				
Parámetros estructurales	41	41	41	41
Parámetros de perfil	10	10	10	10
R _{exp}	2.50	3.28	3.41	6.79
R _{wp}	5.82	7.21	9.7	11.8
RB	4.59	7.35	8.9	10.6
S	2.32	2.19	2.8	1.73

Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de $M(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $M=\text{Mn}$, 6; Co , 7; Zn , 8 y Cd , 9

Distancia de enlace (Å)	Ángulos (grados)	
	Co(py _z) ₂ [Ni(CN) ₄]	
Ni-C1= 1.871(2)	C1-Ni-C2= 174.6(5)	N2-Co-N3'= 90.6(2)
Ni-C2= 1.786(2)	C1-Ni-C1'= 87.6(4)	Co-N1-C1= 142.4(6)
Co-N1= 2.340(2)	C1-Ni-C2'= 89.3(5)	Co-N2-C2= 154.1(1)
Co-N2= 2.158(2)	C2-Ni-C2'= 94.0(4)	Co-N3-C3= 115.0(1)
Co-N3= 2.287(5)	Ni-C1-N1= 168.9(7)	Co-N3-C4= 120.9(-)
C1-N1= 1.1239(1)	Ni-C2-N2= 175.1(5)	N3-C3-C5= 104.9(3)
C2-N2= 1.149(1)	N1-Co-N1'= 91.8(4)	C3-C5-N4= 120.2(4)
N3-C3= 1.273(1)	N1-Co-N2= 175.9(3)	C5-N4-C6= 128.3(6)
C3-C5= 1.444(1)	N1-Co-N2'= 89.7(5)	N4-C6-C4= 118.9(8)
C5-N4= 1.413(2)	N1-Co-N3= 86.9(3)	C6-C4-N3= 111.5(1)
N4-C6= 1.123(1)	N1-Co-N3'= 93.2(5)	C4-N3-C3= 129.1(4)
C6-C4= 1.415(1)	N2-Co-N2'= 88.9(4)	
C4-N3= 1.535(2)	N2-Co-N3= 89.1(4)	
Ni-N4= 2.857(6)		

Tabla 12(continuación)

Distancia de enlace (Å)	Ángulos (grados)	
	Zn(py ₂ z) ₂ [Ni(CN) ₄]	
Ni-C1= 1.811(2)	C1-Ni-C2= 172.3(2)	N2-Zn-N3'= 91.5(2)
Ni-C2= 1.822(4)	C1-Ni-C1'=83.2(8)	Zn-N1-C1= 146.9(6)
Zn-N1= 2.239(1)	C1-Ni-C2'= 92.6(6)	Zn-N2-C2= 159.5(1)
Zn-N2= 2.182(4)	C2-Ni-C2'= 92.8(1)	Zn-N3-C3= 112.8(1)
Zn-N3= 2.379(1)	Ni-C1-N1= 171.9(8)	Zn-N3-C4= 116.4(8)
C1-N1= 1.172(1)	Ni-C2-N2= 173.9(3)	N3-C3-C5= 104.9(1)
C2-N2= 1.115(3)	N1-Zn-N1'= 97.3(8)	C3-C5-N4= 124.0(4)
N3-C3= 1.381(4)	N1-Zn-N2= 172.4(7)	C5-N4-C6= 122.4(6)
C3-C5= 1.383(7)	N1-Zn-N2'=88.1(5)	N4-C6-C4= 119.9(8)
C5-N4= 1.345(3)	N1-Zn-N3= 90.1(1)	C6-C4-N3= 112.5(1)
N4-C6= 1.238(6)	N1-Zn-N3'= 93.5(5)	C4-N3-C3= 126.9(8)
C6-C4= 1.419(1)	N2-Zn-N2'= 86.8(1)	
C4-N3= 1.427(4)	N2-Zn-N3= 84.4(4)	
Ni-N4= 2.822(8)		
	Mn(py ₂ z) ₂ [Ni(CN) ₄]	
Ni-C1= 1.839(2)	C1-Ni-C2= 173.3(9)	N2-Mn-N3'= 92.9(1)
Ni-C2= 1.846(3)	C1-Ni-C1'= 86.2(6)	Mn-N1-C1= 146.3(3)
Mn-N1= 2.230(6)	C1-Ni-C2'= 92.9(6)	Mn-N2-C2= 160.3(1)
Mn-N2= 2.081(3)	C2-Ni-C2'= 88.6(3)	Mn-N3-C3= 116.4(4)
Mn-N3= 2.334(4)	Ni-C1-N1= 168.6(2)	Mn-N3-C4= 119.4(2)
C1-N1= 1.156(2)	Ni-C2-N2= 171.5(3)	N3-C3-C5= 109.5(1)
C2-N2= 1.154(1)	N1-Mn-N1'= 92.2(1)	C3-C5-N4= 124.3(2)
N3-C3= 1.515(2)	N1-Mn-N2= 172.0(2)	C5-N4-C6= 118.7(3)
C3-C5= 1.263(4)	N1-Mn-N2'= 92.5(3)	N4-C6-C4= 124.7(3)
C5-N4= 1.379(3)	N1-Mn-N3= 88.6(2)	C6-C4-N3= 113.5(2)
N4-C6= 1.262(5)	N1-Mn-N3'= 93.6(2)	C4-N3-C3= 121.9(1)
C6-C4= 1.357(5)	N2-Mn-N2'= 83.4(4)	
C4-N3= 1.376(1)	N2-Mn-N3= 84.7(1)	
Ni-N4= 2.796(2)		
	Cd(py ₂ z) ₂ [Ni(CN) ₄]	
Ni-C1= 1.864(2)	C1-Ni-C2= 172.8(4)	N2-Cd-N3'= 88.3(2)
Ni-C2= 1.872(2)	C1-Ni-C1'= 80.8(3)	Cd-N1-C1= 146.7(1)
Cd-N1= 2.279(4)	C1-Ni-C2'= 93.7(2)	Cd-N2-C2= 157.5(1)
Cd-N2= 2.292(4)	C2-Ni-C2'= 92.1(3)	Cd-N3-C3= 112.0(2)
Cd-N3= 2.454(3)	Ni-C1-N1= 172.2(1)	Cd-N3-C4= 112.4(3)
C1-N1= 1.144(2)	Ni-C2-N2= 175.1(1)	N3-C3-C5= 104.3(2)
C2-N2= 1.149(2)	N1-Cd-N1'= 101.5(1)	C3-C5-N4= 120.4(2)
N3-C3= 1.317(3)	N1-Cd-N2= 170.5(4)	C5-N4-C6= 129.5(2)
C3-C5= 1.400(2)	N1-Cd-N2'= 87.5(3)	N4-C6-C4= 118.3(3)
C5-N4= 1.442(3)	N1-Cd-N3= 91.1(3)	C6-C4-N3= 109.6(2)
N4-C6= 1.137(4)	N1-Cd-N3'= 93.9(4)	C4-N3-C3= 129.8(2)
C6-C4= 1.439(6)	N2-Cd-N2'= 83.4(4)	
C4-N3= 1.550(3)	N2-Cd-N3= 85.6(3)	
Ni-N4= 2.952(6)		

La coordinación de pyz en familia de compuestos permite observar un fenómeno ya descrito en la literatura, que hasta el momento había sido pasado por alto en los compuestos derivados de la estructura anfitriona de los clatratos de Hofmann: las dificultades de tipo experimental en el control de la orientación y la estereoquímica de los bloques moleculares para alcanzar una arquitectura y topología molecular deseada.¹⁰³ En el presente caso, la arquitectura anticipada con base en la geometría de los bloques de construcción, consiste en una estructura 3D en donde el ligante bidentado actúa como pilar entre láminas adyacentes a través de la coordinación al metal externo (el pilar perpendicular al plano de las láminas). No obstante, el diseño de la arquitectura 3D se ve afectado por dos factores: la flexibilidad de las hojas poliméricas y los sitios de coordinación vacantes del Ni que originalmente era cuadrado; dando lugar a la coordinación bimetalica heteronuclear de dos moléculas de pyz.

El original modo de coordinación de la pirazina en esta familia de materiales, denominado heteronuclear en este trabajo, se muestra a través del empaquetamiento atómico dentro de la celda ortorrómbica, junto con el esquema de numeración empleado en la Figura 23. Se omitieron los hidrógenos para favorecer la visualización.

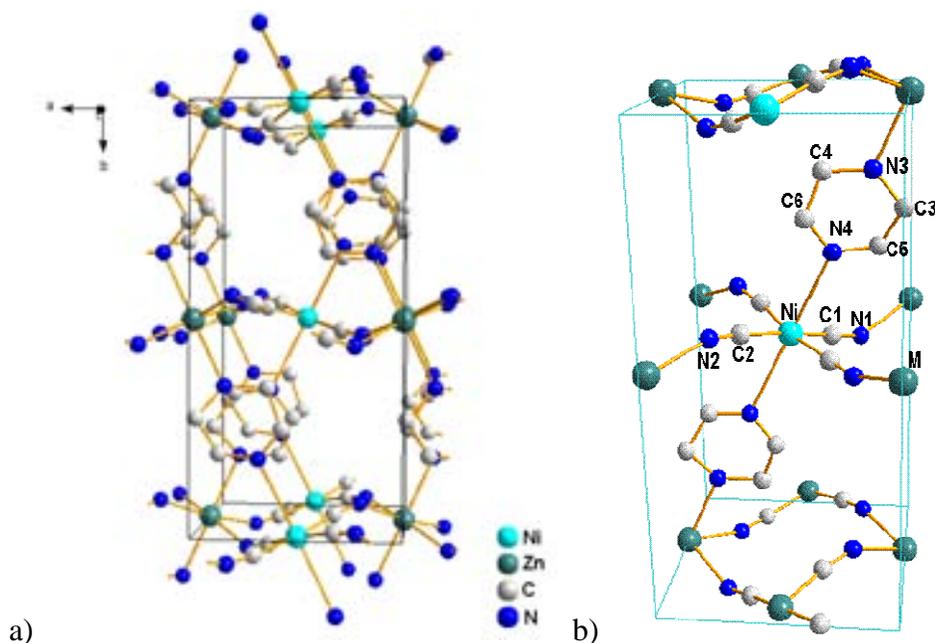


Figura 23. a) Coordinación heteronuclear de pirazina en $M(\text{pyz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $M = \text{Zn}$. Plano ab paralelo al plano del documento. b) Esquema de numeración.

En esta familia de compuestos, la geometría alrededor del metal ensamblador es pseudooctaédrica, con dos distancias ligeramente diferentes en el plano ($\pm 0.19 \text{ \AA}$) y una distancia mayor con el nitrógeno de pyz- posición axial. La excepción a esta tendencia la presenta el compuesto **7**, $\text{Co}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, cuya distancia axial $\text{M-N}_{(\text{pyz})}$ tiene un valor (2.287 \AA) intermedio a las distancias ecuatoriales $\text{M-N}(\text{CN})$ ($2.340/2.158 \text{ \AA}$). Por lo que la esfera de coordinación pseudooctaédrica alrededor de Co se advierte más simétrica que en el resto de la familia $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}$ y Cd . Si se tiene en cuenta que la banda de vibración γ_{anillo} relacionada con el enlace $\text{Co-N}(\text{pyz})$ es la de mayor frecuencia, podría entonces tenerse una primera explicación sobre los fundamentos estructurales que le confieren a **7** su destacada estabilidad térmica frente al resto de la familia (ver análisis termogravimétricos).

Se observa de manera general que en $\text{M}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, las distancias $\text{M-N}(\text{NC})$ en el plano son superiores a las distancias $\text{M-N}(\text{NC})$ en $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; lo cual está en concordancia con el hecho de que el fragmento $\text{M}(\text{pyz})_2$ recibe donación de carga electrónica por parte de los dos anillos de pirazina y con ello disminuye su capacidad aceptora sigma.

A lo largo del plano ac se aprecia la ondulación de la estructura 2D, la cual tiene como nodos de inflexión a los átomos de nitrógeno del grupo ciano en el fragmento C-N-M . El conjunto de desviaciones de la linealidad que se presentan a lo largo de los enlaces M-N-C-Ni-C-N-M constituyen el plegamiento de las láminas mediante el cual se logra una orientación del ligante orgánico propicia (inclinada en el plano ab y entrecruzada a lo largo del eje c) para que el segundo átomo de nitrógeno se coordine al Ni en el sitio vacante de coordinación (axial).

La coordinación de la molécula de pyz hacia ambos heteronúcleos, presenta enlaces de diferente fortaleza. Este es el origen de la asimetría en la coordinación del anillo, detectada en los espectros de IR de estos materiales. El enlace del N3-M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$ y Cd) es más corto que el enlace N4-Ni en todos los casos: Mn: 2.334 vs. 2.796 \AA ; Co: 2.287 vs. 2.857 \AA ; Zn: 2.379 vs. 2.822 \AA ; Cd: 2.454 vs. 2.952 \AA ; de donde se desprende que el enlace más débil se establece con el átomo de níquel, del bloque tetracianoniquelato. Como un elemento paradigmático en la comprensión de modo en que estas estructuras 3D se conforman, la distancia N4-Ni el compuesto **9**, con cadmio como metal ensamblador es de 2.952 \AA ; es la más grande de la familia, al grado de que la interacción de coordinación débil no tiene lugar y el espectro electrónico de **9** no exhibe la presencia de un centro de níquel octaédrico. De ahí que el compuesto **9** presente una estructura electrónica diferente a **6**, **7** y **8**; a pesar de cristalizar en el mismo grupo espacial.

Los pronunciados ángulos que se forman en la inflexión M-N-C, varían entre los 20 y los 38°, dependiendo de M; lo que da lugar a que el macrociclo de doce miembros formado por las entidades $M_2Ni_2(CN)_4$ se acomode en una forma muy parecida a una conformación de silla, Figura 24. Este tipo de conformación es análoga a la que le confiere al anillo de ciclohexano estabilidad máxima¹⁰⁴. La magnitud del ángulo M-N-C, (Co= 154°; Zn= 159°; Mn= 160°) establece el siguiente orden en función de M: Mn > Zn > Co; cuya tendencia coincide con el orden de magnitud en el que se desdobra el campo octaédrico ΔO_h , del níquel. De esta manera, se puede resumir que a medida que el ángulo se aproxima a 180°, (y con ello a la linealidad en el enlace M-N-C), el ΔO_h , del níquel se hace cada vez mayor.

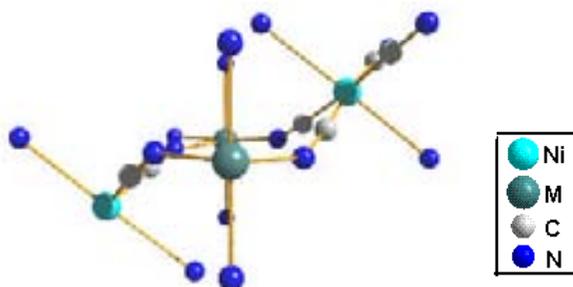


Figura 24. Conformación de silla en el macrociclo $M_2Ni_2(CN)_4$ en $M(py_2z)_2[Ni(CN)_4]$. Por claridad, sólo se muestran los N de pyz en las posiciones axiales

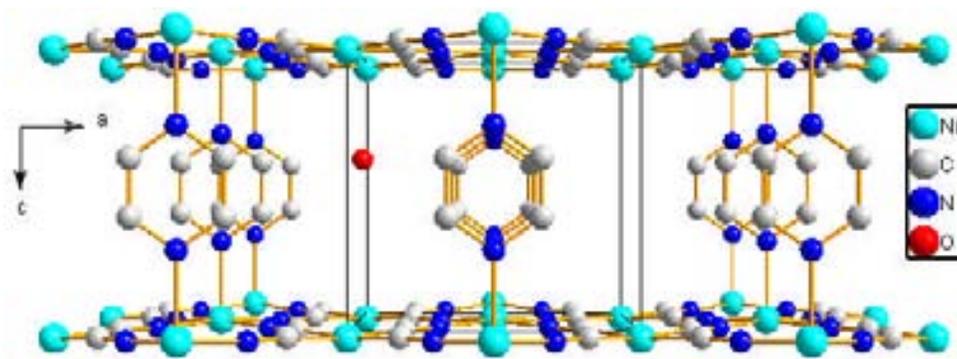
Esta coincidencia apunta hacia la influencia de la configuración electrónica de M sobre la geometría del níquel del bloque tetracianoniquelato; sin que por el momento sea posible precisar el mecanismo a través del cual se logra estabilizar dicha geometría.

En contraparte al tipo de estructura recién descrito, la estructura 3D del compuesto **10** corresponde a la estructura anticipada como consecuencia de la coordinación de pyz en las estructuras anfitrionas en los clatratos de Hofmann. Esto es, pirazina coordinada en forma de puente hacia el metal externo -homonuclear- de capas adyacentes, de forma perpendicular al plano de las mismas. Las posiciones atómicas de este material y el ajuste hecho mediante el método de Rietveld entre el patrón de difracción calculado y el experimental se muestra en el Anexo 1. Los datos cristalográficos se encuentran resumidos en la Tabla 13.

Tabla 13. Datos cristalográficos de Ni(py_z)Ni(CN)₄·yH₂O

Celda Unitaria	
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P4mm
Parámetros de celda (Å)	a = b = 7.1681 (7) c = 7.0445 (7)
Volumen (Å ³)	361.9 (1)
Fórmula unidad por celda	1
Refinamiento	
No. de observaciones	5054
No. de reflexiones contribuyentes	102
No. of restricciones de distancia	4
No. de restricciones de ángulo	1
No. de parámetros refinados	35
Parámetros estructurales	20
Parámetros de Perfil	15
R _p	25.5
R _{wp}	24.5
S	6.73

El empaquetamiento de los átomos para formar un enrejado 3D, en la celda tetragonal del compuesto **10** se muestra la Figura 25 y es consistente con el modelo carente de posiciones atómicas propuesto por Culp y col⁵⁴ y con la estructura cristalina reportada por Real y col para un compuesto análogo de fórmula molecular Fe(py_z)[Pt(CN)₄].2H₂O⁵¹.

**Figura 25. Empaquetamiento atómico de Ni(py_z)[Ni(CN)₄] visto a través del eje b**

En este compuesto coexisten un níquel pseudo-octaédrico (Ni *O_h*) con un níquel cuadrado (Ni *D_{4h}*), separados por los puentes ciano a una distancia de 5.7 Å (Tabla 14). La geometría de coordinación octaédrica en el níquel externo se alcanza mediante la coordinación de cuatro N terminales de CN en las posiciones ecuatoriales y dos N de py_z en las posiciones axiales; por lo que el ligante

aromático actúa como pilar entre hojas consecutivas y las separa una distancia de 7.024 (1) Å. El plano del anillo, perpendicular a las láminas, tiene libertad de rotación alrededor del eje de coordinación. La desviación de la linealidad en los enlaces $Ni D_{4h}$ -C-N es ligera y muy próxima a la observada en $Ni O_h$ -N-C (175.1° y 175.5°, respectivamente), lo que le confiere una ondulación muy suave a la red. El esquema de numeración se presenta en la Figura 26, con los ambientes de coordinación de los centros metálicos.

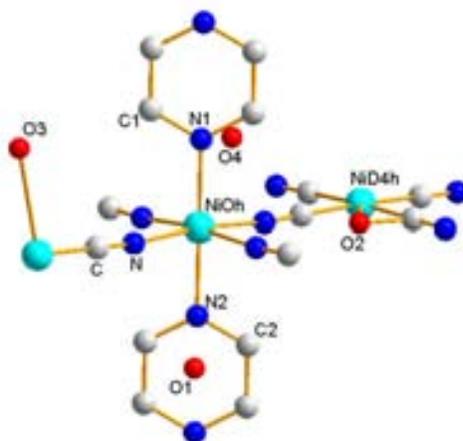


Figura 26. Esquema de numeración empleado en la designación de los átomos del compuesto 10.

Tabla 14. Distancias (Å) y ángulos de enlace (grados) selectos de $Ni(py_2z)[Ni(CN)_4]$, 10

Distancias de enlace (Å)	Ángulos de enlace (°)	
NiD_{4h} -C=1.9053(2)	C- NiD_{4h} -C=172.7(4)	N1-C1-C2=124.6(3)
NiO_h -N=2.0087(2)	C- NiD_{4h} -C'=89.7(7)	N2-C2-C1=124.6(3)
NiO_h -N1=2.1667(3)	NiD_{4h} -C-N=175.1(6)	C1-N1-C1=110.7(4)
NiO_h -N2=2.0616(3)	C-N- NiO_h = 163.4 (2)	C2-N2-C2=110.7(4)
C-N=1.1620(1)	N- NiO_h -N=173.4(7)	
N1-C1=1.3027(1)	N- NiO_h -N'=89.8(3)	
C1-C2=1.3356(2)	N- NiO_h -N1=86.7(4)	
C2-N2=1.3027(1)	N- NiO_h -N2=93.2(4)	
NiD_{4h} -O=2.9932(4)	NiO_h -N-C=175.5(5)	
C1-C1'=5.0243(7)	NiO_h -N1-C1=124.6(2)	
NiD_{4h} - NiD_{4h} =7.1682(10)	NiO_h -N2-C2=124.6(4)	

4.3. Conclusiones parciales

Compuestos laminares $M[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$

El ensamble del bloque molecular de tetracianoniquelato con metales de transición M, (M= Mn, Co, Ni, Zn, Cd) en medio acuoso, conduce a la obtención de compuestos laminares hidratados amorfos y cristalinos, con fórmula general $M[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Independientemente de el grado de hidratación de los compuestos laminares 2D $M[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, M= Mn, Co, Ni, Zn y Cd, $y= 4$ ó 6 ; o de la naturaleza de M; la temperatura de deshidratación está cercana a 100°C y la estabilidad de $M[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; alrededor de 300°C . El análisis termogravimétrico del compuesto $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; descarta la presencia de agua coordinada, y éste puede ser el origen de que la fase obtenida, sea amorfa. De ello se desprende que Zn, con configuración d^{10} , no acepta donación electrónica por parte de las moléculas de H_2O para alcanzar una geometría octaédrica en los materiales 2D del tipo $M[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, bajo las condiciones de reacción utilizadas.

Cuando M= Ni, diferentes condiciones de síntesis dieron lugar a productos con distintas cantidades de moléculas huésped en la región interlaminar y un distinto apilamiento de las estructuras 2D en: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $y= 2$ (**3b**) ó 4 (**3a**). Ambas estructuras cristalizan en un sistema ortorrómbico, pero en los grupos espaciales: Cmmm y Pnma, respectivamente. La estructura que se alcanza en Cmmm presenta tanto al bloque $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ como al Ni externo en el mismo plano. En la estructura Pnma las unidades $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ alternan por encima y por debajo del plano definido por el metal externo. Esta ligera deformación –plegamiento- de las hojas poliméricas coincide con una mayor cantidad de moléculas huésped (H_2O) en la región interlaminar. Las fases identificadas son estables durante meses, sin que se observe conversión de una a otra.

En el caso de los materiales 2D con estructura cristalina Pnma, $M[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$; M= Mn (**1**), Co (**2**) y Ni (**3a**, **3b**), dos de las moléculas de agua se encuentran coordinadas al metal externo M que de este modo alcanza una geometría octaédrica. Tal geometría fue sugerida por los colores que presentan estos compuestos y confirmada por las señales propias de M en la región del visible. El poder polarizante del metal ensamblador fue identificado como el factor de mayor influencia sobre las frecuencias de vibración en la familia Pnma: $M(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, M= Mn, Co, Ni.

Incorporación de pirazina y 4,4'-bipiridina a compuestos laminares $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$

La estabilidad térmica de los materiales $M(L)_n[Ni(CN)_4]$, $L = \text{pyz}$, $n = 2$, $M = \text{Mn}$ (**6**), Co (**7**), Zn (**8**), Cd (**9**); $L = \text{pyz}$, $n = 1$, $M = \text{Ni}$ (**10**); $L = \text{bipy}$, $n = 1$, $M = \text{Ni}$ (**11**) está en relación directa con la naturaleza y número de moléculas de L que se incorporan en la estructura, y éste a su vez, en función de la naturaleza del metal.

La incorporación de pyz en las estructuras laminares de tetracianoniquelatos de metales de transición permitió identificar por primera vez dos distintos modos de coordinación de pirazina (pyz) hacia los centros metálicos, en función de la naturaleza del metal ensamblador: $M(\text{pyz})_2[Ni(CN)_4]$; $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$; y $M(\text{pyz})[Ni(CN)_4]$; $M = \text{Ni}$. A tales modos de coordinación se les identificó de manera general como heteronuclear y homonuclear y los grupos espaciales a los que pertenecen son: $Pnc2$ y $P4mm$, respectivamente. En esta diferencia de los modos de coordinación estriba la posibilidad de obtener enrejados 3D con porosidad permanente o polímeros de coordinación 3D con estructuras compactas, con evidente repercusión en la estabilidad térmica de los materiales.

Exceptuando el compuesto **11**, se realizó la determinación estructural de los compuestos sintetizados, por medio del ajuste del patrón de polvos. Los compuestos 3D: **6**, **7**, **8** y **9** forman una familia isoestructural en donde dos anillos de pyz se coordinan de forma heteronuclear a los centros metálicos existentes, incluyendo el Ni , que originalmente presentaba una geometría cuadrado en el bloque de construcción tetracianoniquelato; lo que genera polímeros de coordinación 3D con estructuras compactas. Esta familia cristaliza en el grupo espacial $Pnc2$. La característica estructural relevante de la familia $Pnc2$ es el plegamiento de las hojas poliméricas y el cambio de geometría del bloque $[Ni(CN)_4]$ hacia un octaedro distorsionado (NiC_4N_2). Ambas características conducen a la coordinación asimétrica (heteronuclear) de pyz ; excepto para el caso de Cd , cuya estructura electrónica señala la coordinación monodentada de la pyz , no obstante su orientación espacial. En la estructura $Pnc2$, los espectros de $Uv\text{-vis}$ indican que la incorporación de dos moléculas de pirazina en el sistema, da lugar a un sistema de deslocalización electrónica que cuenta con la participación de orbitales π^* del grupo CN . Por ende, la estabilidad térmica de los compuestos de esta familia, es relativamente inferior a la estabilidad de los precursores 2D.

Al segundo modo de coordinación de pyz, se le identificó como homonuclear, dado que un anillo de pirazina se coordina al metal ensamblador M (M=Ni) que se encuentra entre láminas adyacentes. El compuesto $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (**10**) cristaliza en el grupo espacial $P4mm$ en donde se preserva la geometría cuadrada inicial del bloque $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y se observa sólo un sutil desviamiento de la linealidad de las hojas poliméricas. La rigidez de los enlaces en la estructura 3D se asocia con la naturaleza del metal ensamblador, con la acidez de Lewis del Ni. La estabilidad térmica registrada (en un intervalo de aproximadamente 200°C) puede asociarse a la coordinación simétrica de la pyz, mediante la cual se forman dos enlaces Ni-N(pyz) de la misma magnitud.

La incorporación de bipy en la estructura laminar de tetracianoniquelato de níquel dio lugar a una estructura con fórmula mínima: $\text{Ni}(\text{bipy})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. La estabilidad térmica de este material se acerca a los 250°C . Tanto el comportamiento térmico de este compuesto como las transiciones electrónicas que exhibe muestran analogías con los que a su vez exhibe $\text{Ni}(\text{pyz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, sugiriendo con ello la coordinación simétrica de bipy al níquel externo y la preservación de la geometría cuadrada del bloque molecular $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Capítulo 5. Accesibilidad a los Enrejados Porosos

En este capítulo se profundizó el estudio de algunas características de los compuestos tetracianoniquelato de metales de transición, $M[Ni(CN)_4]$, hidratados o coordinados a pirazina (pyz) o 4,4'-bipiridina (bipy). Puesto que a lo largo del proceso de síntesis estos materiales exhibieron una vasta riqueza de interacciones inexplorada, que puede ser explotada para su uso como materiales porosos.

5.1. Accesibilidad a la región interlaminar de materiales laminares hidratados, caso del compuesto $Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$

Se exploró la habilidad de intercalación de los materiales laminares, que condujera a un incremento en la distancia interlaminar como consecuencia de la sorción de moléculas huésped en mayor cantidad que las presentes inicialmente; fenómenos conocido como hinchamiento, una de las propiedades más atractivas entre los materiales laminares, tales como las smectitas y sus análogos sintéticos (hectorita, saponita y mica de hinchamiento).

La estabilidad térmica de los materiales laminares, supera los 300°C, mientras que las temperaturas de deshidratación no alcanzan los 100°C; con lo que se describe la fortaleza de los enlaces presentes en los enrejados bidimensionales, haciéndolos candidatos ideales para su estudio en sorción de gases. Se seleccionó al compuesto laminar $Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, para llevar a cabo este tipo de estudios, dado que se conoce la estructura a través de difracción de rayos X de cristal único⁶⁰, y cualquier modificación estructural consecuencia de la inclusión de diferentes moléculas huéspedes (disolventes oxigenados, polares, de bajo peso molecular tales como éter, MeOH, agua, dioxano) puede ser correlacionada con el tipo de interacción que se origine.

La deshidratación del compuesto $Co(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$ se llevó a cabo por medio de calentamiento a 85°C y vacío suave durante 30 min. Esto dio lugar a un cambio de color de la muestra, inicialmente rosa pálido a un color violeta intenso. La temperatura se mantuvo durante 2 h y el vacío durante 12 h más.

Tabla 15. Propiedades físicas y químicas de los disolventes oxigenados empleados en sorción

Disolvente	Peso molecular g/mol	Cte. dieléctrica a 20°C (ϵ)	Momento dipolar (D)	P. e. (°C)	P vapor (mm Hg)
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	74	4-5	3.97	34	95 (20°C)
MeOH	32	33	1.7	65	97 (20°C)
H ₂ O	18	80	1.82	100	17 (20° C)
C ₄ H ₄ O ₂	84	1-2	4	12	30 (20° C)

Una vez deshidratado, el material perdió su estructura cristalina y el patrón de difracción correspondió a un material amorfo. La deshidratación de los materiales se ve reflejada en IR por un desplazamiento a frecuencias mayores de las bandas $\nu(\text{CN})$ (de 2161 a 2181 cm^{-1}) y $\delta(\text{Ni-CN})$ (de 442 a 465 cm^{-1}) como consecuencia de un mayor carácter iónico del metal externo, para el cual se asumen dos sitios de coordinación vacíos. Lo anterior permitió identificar la influencia sobre las bandas $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{Ni-CN})$ de la coordinación de moléculas de agua al ión Co^{2+} .

El estudio por IR de 90 mg de este material deshidratado de cobalto en sorción de gases (éter, acetona, metanol, agua, dioxanos) no dio evidencia de absorción alguna al colocar la muestra en cámaras de saturación durante cuatro días con los respectivos disolventes. Cuando las condiciones de intercalación se modificaron a: reflujo a la temperatura respectiva de ebullición de éter, metanol y dioxano, no se observó cambio de color en las muestras luego de horas de reflujo. Los espectros de IR de estas pruebas exhibieron algunas bandas de los disolventes, pero se descartó la inclusión de moléculas huéspedes en la región interlaminar debido a que las bandas de $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{Ni-CN})$ corresponden al material hidratado, al deshidratado o a ambos, como puede observarse en la Figura 27.

Estos resultados mostraron que el proceso de difusión de disolventes oxigenados polares con bajo punto de ebullición no logra vencer la interacción que se establece entre las hojas poliméricas de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ deshidratadas. El hecho de que las frecuencias de vibración $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{NiC})$ de las hojas poliméricas deshidratadas se hayan incrementado por más de 10 cm^{-1} señala un incremento en la acidez de Lewis del centro metálico que ahora cuenta con dos sitios de coordinación vacantes.

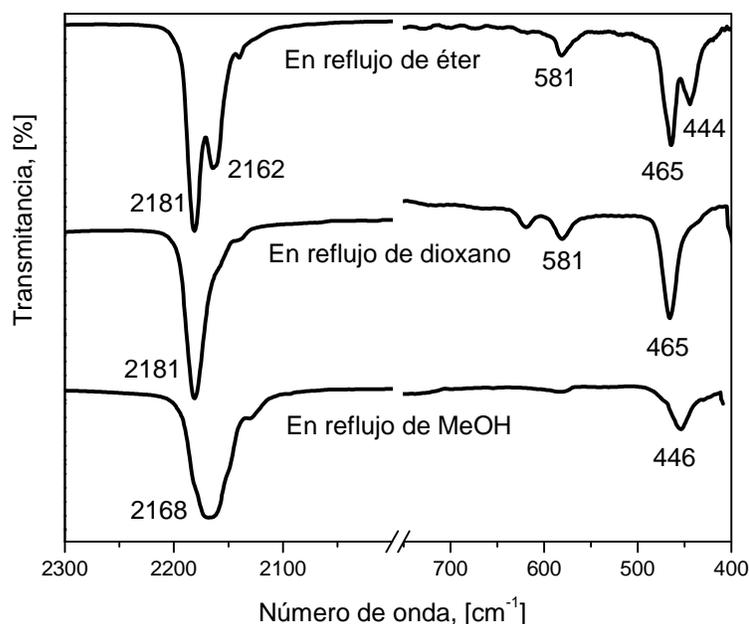


Figura 27. Detección por IR de la intercalación de disolventes oxigenados en $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La obtención de material residual que exhibe el patrón de difracción de rayos-X de polvos de un material amorfo, da soporte al planteamiento manifestado anteriormente en relación a que el compuesto **4** es amorfo debido a que no se lleva a cabo la coordinación de moléculas de H_2O hacia el metal ensamblador (Zn).

5.2. Accesibilidad del enrejado poroso de $\text{Ni}(\text{bipy})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, **11**

El proceso de activación se diseñó mediante la combinación de alto vacío y calentamiento de la muestra a 100°C , considerando que de acuerdo al análisis termogravimétrico, esa es la temperatura con la que se eliminan moléculas de agua. La caracterización del área superficial del compuesto **11** una vez purificado por termodesorción, se llevó a cabo mediante isothermas de N_2 a temperatura de -196°C . En la Figura 28 se muestran las isothermas de adsorción y desorción en función de la presión relativa de N_2 obtenidas luego de una activación de la muestra a 210°C , (círculos) con lo que se obtiene un área superficial de BET de $16\text{ m}^2/\text{g}$. La reducida área superficial alude a que el acceso a la región intracristalina del material está restringido. Bajo la consideración de que el acceso a las cavidades estuviese ocluido por moléculas del disolvente, por lo que se procedió a una activación a

320° C. Ello llevó al colapso de la estructura como consecuencia de la liberación de bipy. En la Figura 28 también se muestran las isothermas de adsorción y desorción obtenidas posteriormente a la activación de la muestra a 320°C, (triángulos) con lo que el área superficial de BET alcanza los 70 m²/g.

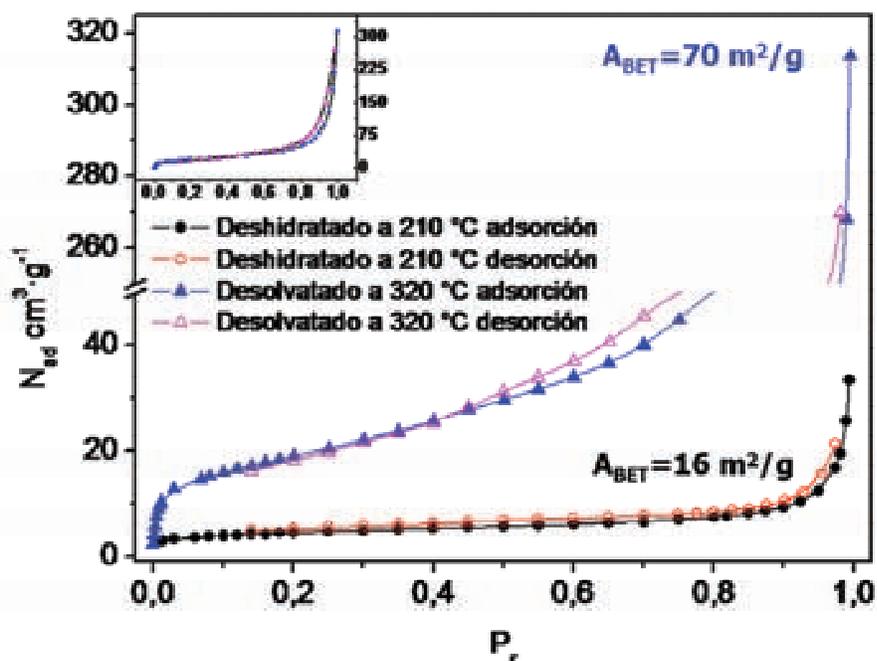


Figura 28. Isotherma de N₂ del compuesto 11 a 210° C y 320° C.

De acuerdo a la clasificación de las isothermas de adsorción establecida por la IUPAC, el comportamiento de las isothermas de compuesto **11** es característico de un material no poroso y los valores extremadamente bajos de área superficial confirman lo anterior.

El ligero incremento en el área de BET como consecuencia de la activación a 320°C se atribuye a la formación de rendijas una vez que se destruyeron los enlaces de coordinación entre bipy y una parte de esas moléculas queda atrapada en la estructura colapsada. En el Anexo de Cristalografía se muestra el patrón de difracción del producto de descomposición. Este patrón exhibe una combinación de material amorfo junto con algunos picos de difracción del material original. En el Anexo 1, el espectro de IR del mismo material residual, las bandas de bipy han desaparecido y sólo se aprecian las bandas características de (CN) desplazadas mayores frecuencias en comparación con las exhibidas por Ni(bipy)[Ni(CN)₄]. Hasta el momento, no ha sido posible reproducir los

resultados reportados por Culp y colaboradores en cuanto a las capacidades de almacenamiento de moléculas pequeñas: H₂, CO₂ y N₂^{54,105} en este material.

5.3. Accesibilidad al enrejado poroso de M(pyz)₂[Ni(CN)₄], M = Mn, (6); Co, (7); Zn, (8); Cd, (9)

De acuerdo a la determinación estructural de la serie de compuestos **6**, **7**, **8** y **9**, el enrejado 3D es relativamente compacto. Tres factores contribuyen a las reducidas dimensiones del tamaño de poro: a) la presencia de moléculas de pyz que coordinan a todos los centros metálicos disponibles en capas adyacentes, b) la orientación inclinada y entrecruzada del anillo de pyz, lo cual reduce la distancia interlaminar, c) el plegamiento de las láminas, lo que también conduce a poros de forma irregular. La apertura máxima de una rejilla en el enrejado permanece por debajo de 4 Å, y corresponde al espacio entre moléculas de pyz vecinas. Los estudios de sorción mostraron que estas dimensiones son insuficientes para permitir la accesibilidad al poro de la molécula de N₂. Moléculas sonda de menores dimensiones se usaron entonces para estudiar la porosidad presente en los materiales: H₂ y CO₂, ver Tabla 16. La molécula de dióxido de carbono tiene una sección transversal efectiva relativamente pequeña, suficiente para ser adsorbida en cavidades estrechas. En la Figura 29 se muestran los registros de las curvas de adsorción de H₂ y CO₂ en el compuesto **8**, en representación del comportamiento de esta serie de materiales. El espacio libre en el enrejado de los materiales es prácticamente inaccesible a estas dos moléculas sonda. Para hidrógeno, la curva de adsorción muestra una pendiente creciente, indicando con ello la presencia de pronunciados efectos cinéticos, aún en tiempos largos de equilibrio; los cuales se relacionan con una velocidad de difusión muy lenta a través del estrecho sistema de canales. Los datos de adsorción confirman las estructuras cristalinas de esta familia de materiales. A pesar de que la molécula de H₂O posee un diámetro cinético de 2.65 Å, suficientemente pequeño para acomodarse en las cavidades de estos materiales, la naturaleza anhidra de esta serie de compuestos puede explicarse como consecuencia de la no disponibilidad de sitios de coordinación libres de los metales en las láminas y la densidad de carga relativamente grande sobre la superficie de las cavidades formadas debidas al grupo CN y a los puentes de pyz.

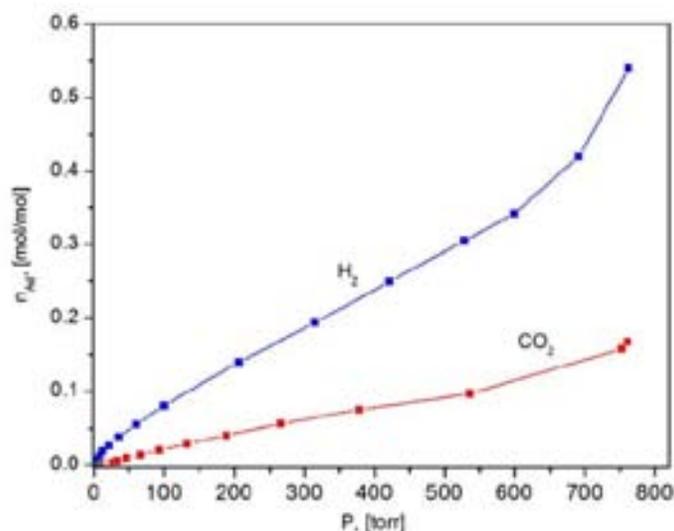


Figura 29. Curvas de adsorción de H₂ (75 K) y CO₂ (273 K) en Zn(pyz)₂[Ni(CN)₄] en largos tiempos de equilibrio de (60 s), comportamiento representativo de la familia de compuestos 6,7,8 y 9.

Tabla 16. Datos moleculares de los diferentes adsorbatos usados.

Adsorbato	Volumen molecular, $V_{mol} (\text{Å}^3)$	Diámetro molecular $d_{mol}^c (\text{Å})$
CO ₂	71.2 ^a	4.1
H ₂	47.3 ^b	3.6
N ₂	57.6 ^b	3.9

^a Estimado a partir del volumen molar reportado en ¹⁰⁶.

^b Estimado a partir de la densidad en el punto de ebullición normal reportada en ¹⁰⁷.

^c Estimado a partir del volumen molar asumiendo moléculas esféricas.

5.4. Accesibilidad del enrejado poroso de Ni(pyrazina)[Ni(CN)₄], 10

En el enrejado 3D que exhibe el compuesto **10** es posible apreciar la existencia de canales de alta regularidad en forma y tamaño, una de las metas más perseguidas en la síntesis de materiales microporosos. Las dimensiones de los poros y la homogeneidad del ambiente químico, lo hacen potencialmente útil para la adsorción y separación de compuestos orgánicos volátiles lineares.

De acuerdo a reportes previos, por debajo de 1 atm (760 mmHg) el compuesto con pirazina Ni(pyrazina)[Ni(CN)₄], adsorbe alrededor de 2 moléculas de N₂ e H₂ por fórmula unidad a temperatura de nitrógeno líquido^{53, 54}. Más aún, este compuesto adsorbe una molécula de CO₂ por fórmula

unidad a 30° C y 110° C¹⁰⁵. Las capacidades de adsorción reportadas sugieren que ambos poros están ocupados por H₂ y N₂ y sólo uno de ellos por CO₂.

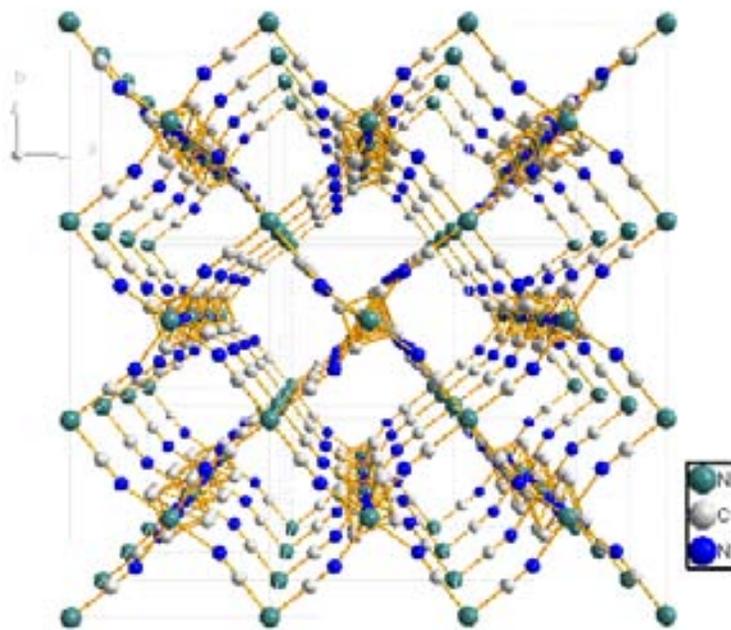


Figura 30. Sistema de canales en el compuesto 10. Vista a través del eje de coordinación de la pyz, eje *c*. Se omitieron los hidrógenos por claridad.

Las isothermas de las tres moléculas sonda CO₂, H₂ y N₂ (Figura 31) se colectaron en el material tetracianoniquelato degasificado, con la intención de verificar la accesibilidad al enrejado poroso. Las isothermas registradas de adsorción de N₂ alcanzan una región de saturación en 2 moléculas de N₂ por molécula de **10**, antes del dominio de condensación capilar ver Tabla 17, en concordancia con los datos reportados⁵³. Aún más, las mayores cantidades adsorbidas, medidas en los experimentos de sorción de CO₂ y H₂, corresponden a 1 y 2 moléculas, respectivamente, por fórmula unidad de **10**, como se muestra en la Tabla 17. También estos valores coinciden con los reportados. Por lo tanto, la adsorción de gases confirma la naturaleza abierta del empaquetamiento estructural y la remoción de compuestos orgánicos residuales, del enrejado poroso.

Sin embargo, aun en un enrejado libre de obstrucciones, el volumen accesible disminuye significativamente para las moléculas de CO₂. Esto significa que moléculas con un diámetro superior a 4.0 Å no tiene acceso a los poros que parcialmente están ocupados por los átomos de carbono de pyz. La isoterma de adsorción provee más evidencia del mencionado límite de 4 Å, pues

exhibe una curva cóncava hacia abajo, la cual es indicativa de fuertes interacciones entre N_2 y el enrejado 3D de **10**. Sin embargo, la estructura no presenta fuertes gradientes de campo (eléctrico) con los cuales la molécula de N_2 pudiese interactuar, sino sólo poros de alrededor de 4 \AA , en los cuales ésta molécula (con diámetro de 3.9 \AA , Tabla 16) experimenta una fuerte interacción dispersiva.

Tabla 17. Datos de adsorción con los diferentes adsorbatos usados.

Adsorbato	Presión usada en la medición, P (mmHg)	Moléculas por celda unidad, n_{cell}^d	Volumen accesible por adsorbato en la celda unitaria, V_{ac} (\AA^3)
CO_2	857	1.22	86.9
H_2	775	2.11	99.8
N_2	355	1.98 ^c	114.0

^d Igual a la capacidad de adsorción en mol mol^{-1} a la presión P .

Los resultados obtenidos de la isoterma de hidrógeno refuerzan las conclusiones obtenidas a partir de nitrógeno: con un diámetro 0.3 \AA menor al de N_2 , Tabla 16, las interacciones de dispersión decrecen así como la concavidad de la curva, como se puede ver en la Figura 31.

Además, el límite del volumen accesible del enrejado debe estar cercano al estimado a partir de la isoterma de nitrógeno, como se resume en la Tabla 17.

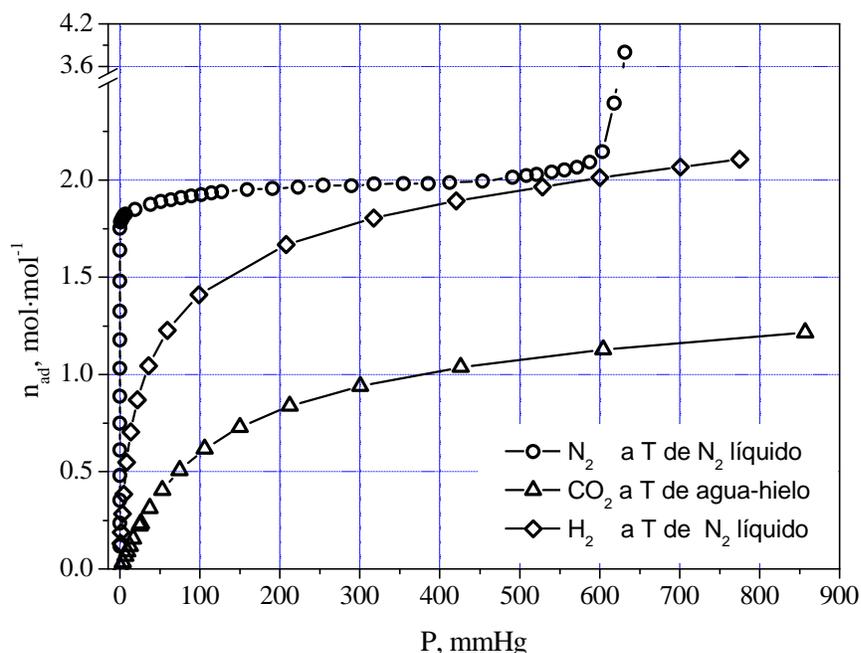


Figura 31. Isotermas de adsorción de H_2 , CO_2 y N_2 en el compuesto 10.

El volumen accesible a H_2 es menor que el volumen accesible a N_2 . Esto es consistente con la hipótesis de que el volumen disponible límite en el enrejado está cercano al volumen accesible a N_2 . La diferencia entre el volumen accesible a N_2 y a H_2 es más pequeña que el volumen molecular de H_2 , Tabla 17. La adsorción adicional de moléculas de H_2 incrementaría considerablemente las fuerzas de repulsión, por lo que parte del espacio en la estructura permanece vacío.

5.5. Adsorción y difusión de compuestos orgánicos volátiles en el enrejado poroso de $Ni(py_z)[Ni(CN)_4]$, **10**

La estructura del compuesto tetracianoniquelato de Ni con pyz como pilar (**10**) presenta un enrejado con un sistema tridimensional de canales, Figura 30.

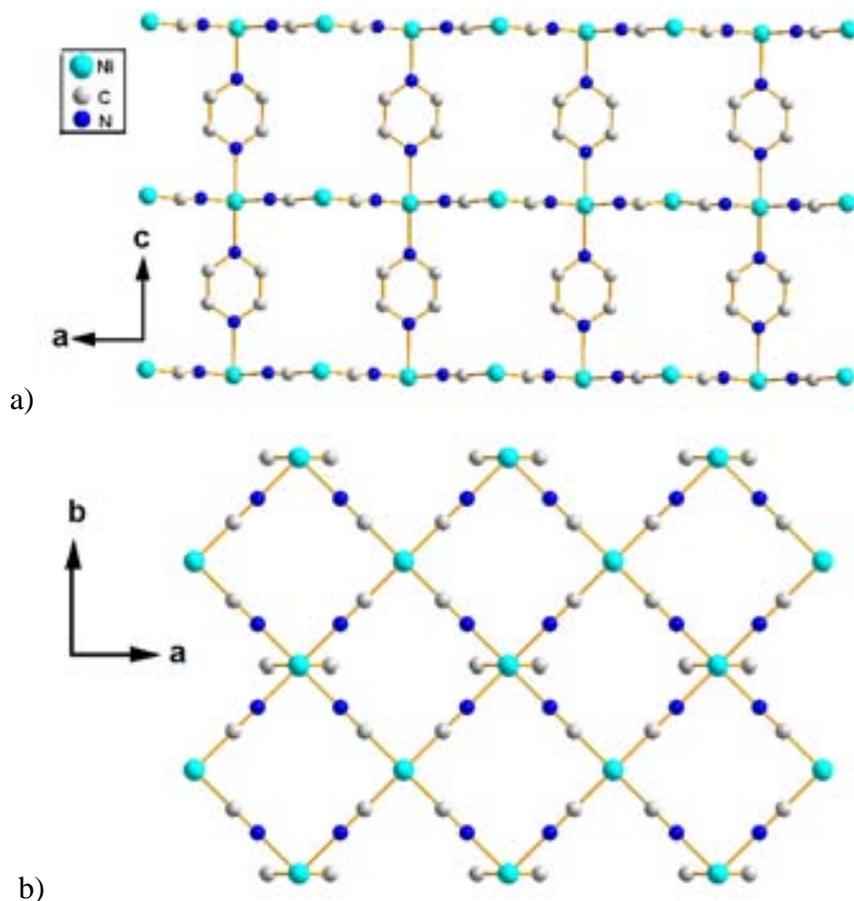


Figura 32. Empaquetamiento atómico de $Ni(py_z)[Ni(CN)_4]$ a) visto a través del eje b y b) visto a través del eje c

Sólo hay un canal en la dirección b , Figura 32a), que está reducido por las distancias C1-C1' y C2-C2' de anillos de pyz adyacentes (5 Å). En la dirección c del enrejado, Figura 32b), las ventanas cuadradas forman canales que están limitados por cadenas de Ni-C≡N-Ni sobre cada lado. La mitad de los canales están ocupados por los carbonos de pyz mencionados anteriormente y las distancias limitantes son las mismas, mientras que en el resto, las restricciones están impuestas sólo por las ventanas cuadradas.

Las ventanas de mayores dimensiones están en la dirección a con canales cuadrados ligeramente distorsionados, limitados por la distancia entre átomos de níquel equivalentes (~ 7 Å). Si se resta el radio atómico de los metales, entonces sólo hay espacio para moléculas con diámetro menor a 5 Å, tal como se había observado a partir de las isothermas de H₂, N₂ y CO₂. Es de esperar que a consecuencia de éstos efectos estéricos en la estructura, la difusión de hidrocarburos aromáticos y lineales se vea obstaculizada. Además estas características, hacen a la molécula de pirazina (pyz) el pilar ideal para separar compuestos orgánicos lineales de compuestos orgánicos aromáticos, con base en sus diferencias estéricas. Al mismo tiempo, el pilar de pyz provee nuevos centros de adsorción a través de interacciones débiles del tipo π -H¹⁰⁸ y CH- π ¹⁰⁹, las que junto con las interacciones polares, cuadrupolares y de dispersión permitirán la separación basada en diferencias en el equilibrio de adsorción o en moderadas diferencias en difusividad. Con la intención de probar las propiedades de tamiz del compuesto **10**, se estudió la adsorción de un conjunto representativo de compuestos polares y no polares; aromáticos y alifáticos; así como lineales y ramificados, Tabla 18. En la derivación del modelo del perfil del pico cromatográfico usado en este trabajo, se empleó una

expansión de la isoterma de dos términos:
$$\left(\frac{n_a^s}{V_l} = K_1 C + K_2 C^2 \right)$$

Donde n_a^s es el número de moles del soluto en la fase estacionaria en el equilibrio; V_l es la capacidad límite de la fase estacionaria; C es la concentración del soluto en la fase móvil y K_1 y K_2 son los coeficientes de la expansión de la isoterma de dos términos.

El primer coeficiente (K_1) de los dos términos de expansión de la isoterma es mayor los compuestos polares (alcoholes y acetona) que en compuestos no-polares (alcanos) y, más aún, éste correlaciona positivamente con el momento dipolar y el número de carbonos de los adsorbatos (Tabla 18). El primer coeficiente está relacionado matemáticamente con la pendiente de la isoterma a bajas presiones y físicamente con la constante de Henry en recubrimiento cero. La constante de

Henry está relacionada a su vez relacionada con el calor isostérico en las mismas condiciones. Los valores obtenidos para el primer coeficiente sugieren que las interacciones del enrejado con momentos moleculares dipolares permanentes son las más fuertes. Este comportamiento está de acuerdo con el carácter hidrofílico observado en el análisis termogravimétrico y con la hipótesis de que un pequeño desplazamiento de los átomos Ni D_{4h} fuera del plano de las hojas produce un momento dipolar en el enrejado. La correlación positiva de K_1 con el número de carbonos en los alcanos estudiados podría ser relacionado con interacciones CH- π y de dispersión. Ambas son más débiles que las interacciones dipolares, por lo tanto, K_1 es menor en alcanos que en moléculas polares. Además, ambos tipos de interacciones (CH- π y de dispersión) se incrementan con la longitud de la cadena, lo cual explica el incremento de K_1 en hexano comparado con pentano.

Tabla 18. Parámetros del perfil del pico: primer coeficiente de partición (K_1), segundo coeficiente de partición (K_2) y coeficiente de difusión global (D).

Adsorbato	K_1 $cm^3 m^{-2}$	K_2 $cm^6 m^{-2} mol^{-1}$	D $cm^2 \cdot s^{-1}$
Acetona	17740 ± 8869	23574 ± 11805	0.006 ± 0.003
Metanol	12187 ± 2789	2766 ± 734	0.08 ± 0.006
Etanol	8111 ± 1826	4000 ± 951	0.015 ± 0.004
Pentano	3135 ± 542	511 ± 68	0.042 ± 0.007
Hexano	9197 ± 956	584 ± 188	0.013 ± 0.005
Tolueno	2738 ± 150	8852 ± 611	0.12 ± 0.02

El segundo coeficiente (K_2) de los dos términos de expansión de la isoterma es la segunda derivada de la isoterma. Dado que es positivo para todos los adsorbatos (Tabla 18) las isotermas son convexas hacia el eje de la concentración. Esto significa que todos los sistemas adsorbato-adsorbente tienen una isoterma tipo III de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Esta forma sugiere un rol importante de las interacciones adsorbato-adsorbato en recubrimiento no cero, como lo plantea el modelo de adsorción Fowler. El valor del segundo coeficiente sugiere que las interacciones de la solución sólida enrejado-moléculas adsorbidas con los momentos dipolares permanentes de los adsorbatos moleculares son las más fuertes, en total concordancia con la conclusión alcanzada al analizar los valores del primer coeficiente. Sin embargo, cuando existen pequeñas diferencias moleculares como en las familias de alcanos o de alcoholes, las dimensiones moleculares determinan la interacción más fuerte en la familia. Se espera que las interacciones

moleculares se incrementen con las dimensiones moleculares debido a que las dimensiones de poro están fijas y un incremento del volumen ocupado debe producir un aumento en las interacciones débiles como las de dispersión.

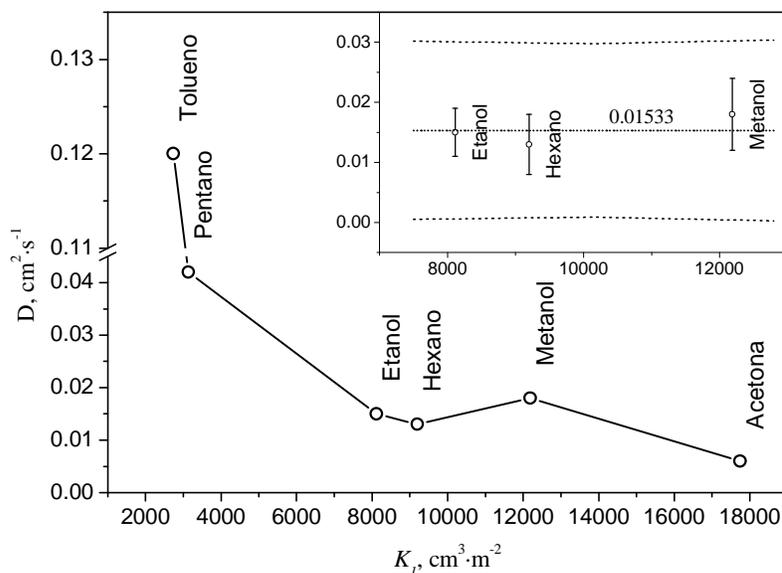


Figura 33. Variación del coeficiente de difusión global con el primer coeficiente de los dos términos de expansión de la isoterma. En el recuadro el ajuste lineal (punteado separado) y 99% de intervalo de confianza (punteado continuo) de los puntos metanol, etanol y hexano. La pendiente se fija a cero.

Este razonamiento explica por que K_2 es mayor en etanol y metanol que en hexano y pentano, respectivamente. Los valores del coeficiente de difusión global (D) están en el orden de los coeficientes de difusión binaria de los adsorbatos en el gas-acarreador (N_2)¹¹⁰, Tabla 18. Sin embargo, dado que los experimentos de cromatografía gaseosa inversa se llevaron a cabo en columnas empacadas, el flujo del adsorbato en el gradiente de concentración unitario está determinado por sus interacciones con la fase estacionaria. La influencia de las interacciones adsorbato-adsorbente en D está evidenciada por su correlación negativa con K_1 (Figura 33) el cual está relacionado con el calor isostérico a recubrimiento cero como se mencionó antes.

Vale la pena mencionar que no hay diferencia significativa entre los coeficientes de difusión de etanol, hexano y metanol (Recuadro de la Figura 33), los cuales tienen valores cercanos de K_1 , Tabla 18.

5.6. Separación de mezclas binarias usando el enrejado poroso de Ni(pyz)[Ni(CN)₄], 10 como tamiz molecular

Los valores de resolución y poder de separación de mezclas binarias de tolueno con la mayoría de las cadenas lineales están por encima de dos y uno, respectivamente (Tabla 19) con excepción del pentano. Estos valores confirman la hipótesis mencionada anteriormente sobre que la pyz es un pilar ideal para la separación con base en propiedades estéricas de compuestos orgánicos lineales de aromáticos o ramificados. El comportamiento del pentano se corresponde con sus grandes valores de coeficiente de difusión global y sus valores pequeños de constantes de equilibrio. Las diferencias entre estos tres parámetros en el pentano y en el tolueno no son suficientes para separar la mezcla en las condiciones experimentales usadas, Tabla 18. La adsorción de tolueno en el dominio mesoporoso podría explicar por que estas dos bandas no se resuelven apropiadamente. Una situación similar tiene lugar entre las moléculas de alcohol. La separación en este caso debería estar basada en diferencias en el equilibrio de adsorción o en moderadas diferencias en la difusividad intracristalina por que debido a la estructura cristalina todas las moléculas no aromáticas seleccionadas pueden difundir en el sólido sin impedimento estérico. Sin embargo, las diferencias en los coeficientes de difusión global no son significativas, como se mostró anteriormente, por lo que el equilibrio de adsorción debería determinar el poder de separación. Las diferencias entre los coeficientes de partición de ambos alcoholes son menores al 40% de sus valores y no es suficiente para obtener una buena separación. Las moléculas de alcanos presentan similares valores del segundo coeficiente de partición también, pero sus valores de K_I y D difieren significativamente. Por lo que la separación en este caso, debería estar basado principalmente en las diferencias en difusividades. Un incremento en el momento dipolar, como en el caso de la acetona incrementa las diferencias en los parámetros de equilibrio por encima de un 40% y disminuye sustancialmente los valores de los parámetros de transporte y como consecuencia, las diferencias entre los tiempos de retención. Esta es la razón por la cual la acetona puede separarse de los alcoholes. En este caso, están involucrados los mecanismos de difusión y equilibrio. Los parámetros de adsorción y de transporte de moléculas polares y no polares son considerablemente diferentes, por lo que su mezcla puede ser separada. Sin embargo, el momento dipolar determina el valor del poder de separación como en el caso de las mezclas metanol-pentano y pentano-acetona.

Tabla 19. Parámetros de separación: tiempo de retención (t_{Ri}), ancho (w_i), resolución y poder de separación

Mezclas	t_{R1} (s)	t_{R2} (s)	w_1 (s)	w_2 (s)	Resolución	Poder de Separación
Etanol-Metanol	308.80(6)	740(1)	154.18(8)	620(8)	1.11(1)	0.11(1)
Metanol-Pentano	114.68 (1)	345.17 (4)	54.29 (1)	148 (5)	2.2788 (9)	1.2788 (9)
Pentano-Acetona	265.86(2)	5002.87(2)	120.05(2)	2392(3)	3.7714(2)	2.7714(2)
Pentano-Hexano	280.3 (1)	1181.47(2)	144.27(2)	538.5(1)	2.6394(3)	1.6394(3)
Tolueno-Metanol	54.36(7)	248.08(2)	41.55(7)	131.72(2)	2.2360(5)	1.2360(5)
Tolueno-Acetona	66.99 (5)	2245.42(2)	68.43(2)	853.91 (6)	4.7237(3)	3.7237(3)
Tolueno-Etanol	42.21(4)	590.17(1)	35.84(4)	220.25(1)	4.2794(6)	3.2794(6)
Tolueno-Pentano	53.64(3)	109.47(3)	27.69(3)	66.81(2)	1.1830(6)	0.1830(6)
Tolueno-Hexano	20.45(2)	387.77(8)	71.69(2)	198.27(8)	2.7212(1)	1.7212(1)

5.7. Conclusiones parciales

La remoción por temperatura de las moléculas de H₂O en la estructura (Pmna) 2D de Co[Ni(CN)₄].4H₂O, destruye irreversiblemente la estructura dando lugar a un compuesto amorfo en donde no se registraron fenómenos de sorción en la región interlaminar. Las bandas de vibración $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{NiC})$ fueron usadas como sensores de los cambios en la estructura. Las mismas, muestran un incremento de la frecuencia de vibración de aproximadamente 20 cm⁻¹ como resultado del proceso de deshidratación.

Para el compuesto policristalino Ni(bipy)[Ni(CN)₄].(11), se registraron isotermas de sorción de N₂ características de un material no poroso. Se hace pertinente estudiar las características estructurales de este material que impiden la porción de moléculas de N₂.

La incorporación de pyz, lograda en la familia isoestructural Pnc2: M(pyz)₂[Ni(CN)₄], M = Mn, **6**; Co, **7**; Zn, **8** y Cd, **9** a través de la coordinación heteronuclear, da como resultado, compuestos anhidros cuya accesibilidad está restringida.

En la estructura del tetracianoniquelato de níquel con pirazina como pilar, compuesto **10**, enrejado 3D existe un sistema de canales accesibles a moléculas con diámetro menor a 5 Å. Estas dimensiones lo convierten en un tamiz molecular apropiado para separar compuestos orgánicos (aromáticos de lineales) en función de su volumen estérico. El carácter hidrofílico de este compuesto se explica por la polaridad de las láminas onduladas y por la formación de enlaces π -H. Adicionalmente, el carácter polar del enrejado ofrece la posibilidad de extender las aplicaciones de separación de este material a sistemas cuyas diferencias se basen en: equilibrio de adsorción, difusividad y propiedades estéricas.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de materiales laminares tetracianoniquelato de metales de transición, del tipo $M[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd como sistemas 2D modelo. La acidez de Lewis del metal ensamblador frente al bloque tetracianoniquelato mostró ser un factor determinante, en la obtención de diferentes fases de materiales policristalinos o amorfos.

Los materiales policristalinos mostraron que la coordinación de cuatro entidades $[Ni(CN)_4]$ a través de los átomos de N hacia M ($M = Mn, Co$ y Ni), ocupa las cuatro posiciones ecuatoriales, mientras que dos moléculas de agua ocupan las posiciones axiales; con lo que M alcanza la geometría octaédrica.

La redistribución electrónica que se lleva a cabo, como consecuencia de la coordinación bidentada de CN a los diferentes metales, es detectable por cambios en: la frecuencia de las vibraciones de valencia $\nu(CN)$ y $\nu(NiC)$, propias de tetracianoniquelato (IR) y mediante la energía de la transición entre los orbitales moleculares $2e_g$ y $2b_{1g}$ (con carácter metálico).

La versatilidad de los ensambles 2D se manifestó mediante:

- La modificación de la fortaleza de los enlaces en función de la acidez del catión que sirve como metal ensamblador, M.
- La capacidad de disminuir la rigidez transversal de la lámina y presentar un ligero plegamiento con lo que un mayor número de moléculas huésped (H_2O) se introducen en la región interlaminar.
- El grado de asociación entre una lámina y otra adyacente, debido a la cantidad de moléculas huésped en la región interlaminar de $Ni[Ni(CN)_4] \cdot yH_2O$.

Se halló un método de síntesis apropiado para incorporar moleculares pilares a las estructuras laminares de tetracianoniquelatos de metales de transición, utilizando ácido cítrico.

Se realizó la síntesis de compuestos con enrejados 3D del tipo $[M(L)_nNi(CN)_4]$, $M = Mn, Co, Ni, Zn$ y Cd , $L = pyz$ o $bipy$, $n = 1$ ó 2 .

En el caso de pirazina, las láminas de tetracianoniquelato de metales de transición mostraron capacidad de formar láminas flexibles cuando $M = Mn, Co, Zn$ y Cd . Ellos favorece la reactividad del $[Ni(CN)_4]$ como ácido de Lewis para alcanzar una geometría pseudo-octaédrica y la coordinación heteronuclear de pirazina.

El acceso a la porosidad de estos materiales se ve obstaculizada por la alta concentración de densidad electrónica en los canales de la estructura. Los enlaces presentes en esta familia de compuestos, son más débiles que los que se identificaron en los respectivos precursores 2D. Ello se refleja en las frecuencias de vibración de valencia de los enlaces característicos y en la estabilidad térmica de los compuestos.

La original forma de coordinación de pirazina, en esta familia, fue motivo de publicación del artículo: **Unique coordination of pyrazine in $T[Ni(CN)_4] \cdot 2pyz$ with $T = Mn, Zn, Cd$** . *J. Solid State Chem.* **2009** 182 757-766.

Cuando $M = Ni$ la rigidez de las láminas favorece la coordinación simétrica de pirazina y la coordinación homonuclear de la pirazina. Los enlaces presentes en este compuesto son más fuertes que los que se identificaron en el precursor 2D. Ello se refleja en las frecuencias de vibración de valencia de los enlaces característicos y en la estabilidad térmica del compuesto.

Sólo en el caso $M = Ni$ y $n=1$, compuesto $Ni(pyz)[Ni(CN)_4]$ se alcanzó la formación de una estructura pilareada que exhibió porosidad permanente y con propiedades de tamiz molecular.

La síntesis, caracterización y propiedades de sorción de gases y vapores de $Ni(pyz)[Ni(CN)_4]$ dieron lugar al manuscrito que actualmente se encuentra en revisión: **Pyrazine pillared tetracyanonickelate: crystal structure, surface polarity, adsorption and separation of VOC's**. en la revista *Microporous and Mesoporous Materials*.

Referencias

1. Susumu Kitagawa, R. K. S.-i. N., Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, (18), 2334-2375.
2. Kitagawa, S.; Matsuda, R., Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, (21-24), 2490-2509.
3. Barrer, R. M.; MacLeod, D. M., Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 1290.
4. Iwamoto, T.; Nishikiori, S.-i.; Kitazawa, T.; Yuge, H., Mineralomimetic chemistry as a modern aspect of co-ordination chemistry. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4127-4136.
5. Dunbar, K. R.; Heintz, R., A., Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. In *Progress in Inorganic Chemistry*, Kenneth, D. K., Ed. John Wiley & Sons, inc: 1997; Vol. 45, pp 283-391.
6. K. A. Hofmann, F. K., Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1897**, 15, (1), 204-207.
7. Iwamoto, T., Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **1996**, 24, (1), 61-132.
8. J.L. Atwood; J.E.D. Davies; D.D. MacNicol; Vögtle, F., Solid-State Supramolecular Chemistry In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Lehn, J. M., Ed. Pergamon: Great Britain, 1996; Vol. 7.
9. H. M. Powell; Rayner, J. H., Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia - Nickel Cyanide Complex. *Nature* **1949**, 163, 566.
10. Tayagaki, T.; Galet, A.; Molnar, G.; Munoz, M. C.; Zwick, A.; Tanaka, K.; Real, J.-A.; Bousseksou, A., Metal Dilution Effects on the Spin-Crossover Properties of the Three-Dimensional Coordination Polymer Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (31), 14859-14867.
11. Agustí, G.; Cobo, S.; Gaspar, A. B.; Molnár, G.; Moussa, N. O.; Szilágyi, P. Á.; Pálfi, V.; Vieu, C.; Carmen Muñoz, M.; Real, J. A.; Bousseksou, A., Thermal and Light-Induced Spin Crossover Phenomena in New 3D Hofmann-Like Microporous Metalorganic Frameworks Produced As Bulk Materials and Nanopatterned Thin Films. *Chemistry of materials* **2008**, 20, (21), 6721-6732.
12. Southon, P. D.; Liu, L.; Fellows, E. A.; Price, D. J.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Létard, J.-F.; Kepert, C. J., Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (31), 10998-11009.
13. Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S., Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 121, (26), 4861-4865.
14. Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G.; Gangas, N., Pillared Clays and Pillared Layered Solids. *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 2367-2371.

15. Zhao, X. S., Novel porous materials for emerging applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (7), 623-625.
16. Bizeto, M. A.; Shiguihara, A. L.; Constantino, V. R. L., Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (17), 2512-2525.
17. Centi, G.; Perathoner, S., Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 107, (1-2), 3-15.
18. Lerf, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, (2-3), 553-563.
19. Nalwa, H. S., *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*. Academic Press: USA, 2000; Vol. 3.
20. Li, L.; Ma, R.; Ebina, Y.; Fukuda, K.; Takada, K.; Sasaki, T., Layer-by-Layer Assembly and Spontaneous Flocculation of Oppositely Charged Oxide and Hydroxide Nanosheets into Inorganic Sandwich Layered Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (25), 8000-8007.
21. Solin, S. A., Clays and clay intercalation compounds: Properties and Physical Phenomena. *Annual Review of Materials Science* **1997**, 27, (1), 89-115.
22. Sandoval-Robles, G.; Ramos-Gómez, R.; Robles, S.; R., G.-A., Reducción del Contenido de Asfalto de un Destilado Pesado del Petróleo Mediante Hidrotratamiento con Arcillas Modificadas. *Información Tecnológica* 2001.
23. Lagaly, G., In *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Eds. Elsevier Ltd: Amsterdam, 2006; Vol. 1, pp 141-245.
24. Kissa, E., In *Dispersions—Characterization, Testing and Measurement*, Hubbard, A. T., Ed. Marcel Dekker Inc: New York, 1999.
25. Schoonheydt, R. A. Z., Dongyuan; ; Pinnavaia, T. Y., Chengzhong; ; Lagaly, G.; Gangas, N., Haifeng.
26. J.L. Atwood, R., Jean ; J.E.D. Davies, R., François; D.D. MacNicol; F. VögtleSing, K., Solid-State Supramolecular Chemistry Adsorption by powders and porous solids. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Lehn, J. M., Ed. PergamonAcademic Press: Great BritainSan Diego, CA USA, 19961999; Vol. 7.
27. Wright, P. A., *Microporous Framework Solids*. RSC Publisher: 2007.
28. Sing, S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemienswska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603-619.
29. Centi, G., S.W. ; Perathoner, S., D.H. ; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemienswska, T., Catalysis by layered materials: A reviewReporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Microporous and Mesoporous MaterialsPure and Applied Chemistry* **20081985**, 10757, (1-2), 3-15603-619.
30. Hari Singh NalwaThielmann, F., *HandbookIntroduction into the characterisation of nanostructuredporous materials and nanotechnologyby inverse gas chromatography*. Vol. 31037, p 115-123.
31. Li, L.; Ma, R.; Ebina, Y.; Fukuda, K.; Takada, K.; Sasaki, T., Frank, Layer-by-Layer Assembly and Spontaneous Flocculation of Oppositely Charged Oxide and Hydroxide NanosheetsIntroduction into Inorganic Sandwich Layered Materialsthe

- characterisation of porous materials by inverse gas chromatography. *Journal of the American Chemical Society Chromatography A* **2007**, 1291037, (251-2), 8000-8007115-123.
32. Thielmann, F.; Baumgarten, E., Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 229, (2), 418-422.
33. Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J., Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178, (8), 2491-2510.
34. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i., Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, (18), 2334-2375.
35. Chen, B.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Interwoven Metal-Organic Framework on a Periodic Minimal Surface with Extra-Large Pores. *Science* **2001**, 291, (5506), 1021-1023.
36. .
37. Müller, U.; Lobree, L.; Hesse, M.; Yaghi, O. M.; Eddaoudi, M. Process for the epoxidation of an organic compound with oxygen or oxygen-delivering compounds using catalysts containing metal-organic framework materials, US Patent 6,624,318, 2003.
38. Müller, U.; Luinstra, G.; Yaghi, O. M. Process for producing polyalkylene carbonates US Patent. 6,617,467, 2003.
39. Steed, J. W.; Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*. 2 ed.; John Wiley and Sons: West Sussex, U.K., 2009.
40. Biradha, K.; Ramanan, A.; Vittal, J. J., Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design* **2009**, 9, (7), 2969-2970.
41. Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L., Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, (8), 474-484.
42. Nishikiori, S.-i.; Yoshikawa, H.; Sano, Y.; Iwamoto, T., Inorganic-Organic Hybrid Molecular Architectures of Cyanometalate Host and Organic Guest Systems: Specific Behavior of the Guests. *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, (4), 227-234.
43. Sungur, A.; Akyüz, S.; Davies, J. E. D., Vibrational spectroscopic studies of 4,4'-bipyridyl metal(II) tetracyanonickelate complexes and their clathrates. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **1987**, 5, (4), 491-497.
44. Minceva-Sukarova, B.; Andreeva, L.; Akyüz, S., Hofmann type clathrates - spectroscopic studies of the low frequency region. *Journal of Molecular Structure* **2007**, 834-836, 48-56.
45. Akyüz, T.; Akyüz, S.; Davies, J. E. D., Vibrational spectroscopic studies of three dimensional host lattices formed by pyrazine bridges between tetracyanonickelate layers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **1990**, 9, (4), 349-354.
46. Cernák, J.; Chomic, J.; Dunaj-Jurco, M.; Kappenstein, C., The crystallochemistry of tetracyanocomplexes. The crystal and molecular structures of tris(1,2-diaminoethane)zinc(II) tetracyanonickelate(II) monohydrate and tris(1,2-diaminoethane)zinc(II) tetracyanonickelate(II). *Inorganica Chimica Acta* **1984**, 85, (2), 219-226.
47. Cernak, J.; Abboud, K. A., Ni(bipy)2Ni(CN)4, a new type of one-dimensional square tetracyano complex. *Acta Crystallographica Section C* **2000**, 56, (7), 783-785.

48. Cernák, J.; Orendác, M.; Potocnák, I.; Chomic, J.; Orendácová, A.; Skorsepa, J.; Feher, A., Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 224, (1-2), 51-66.
49. Ruiz, E.; Alvarez, S., Host-guest interactions in the pyrrole and aniline Hofmann clathrates. A theoretical study. *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, (12), 3260-3269.
50. Ruiz, E.; Alvarez, S.; Hoffmann, R.; Bernstein, J., Crystal orbital displacement analysis of interactions in the solid state. Application to the study of host-guest interactions in the Hofmann clathrates. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, (18), 8207-8221.
51. Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Munoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A., Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)-M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M = Ni, Pd, and Pt). *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, (16), 3838-3839.
52. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C., Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalton Transactions* **2005**, (12), 2062-2079.
53. Li, Y.; Liu, Y.; Wang, Y.; Leng, Y.; Xie, L.; Li, X., Hydrogen storage properties of [M(Py){Ni(CN)₄}] (M=Fe, Co, Ni). *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32, (15), 3411-3415.
54. Culp, J. T.; Natesakhawat, S.; Smith, M. R.; Bittner, E.; Matranga, C.; Bockrath, B., Hydrogen Storage Properties of Rigid Three-Dimensional Hofmann Clathrate Derivatives: The Effects of Pore Size. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (17), 7079-7083.
55. Masaaki, O.; Ko, Y.; Gloria, A.; Muñoz, M. C.; Ana, B. G.; José, A. R.; Mikio, Y.; Hideo, A.; Yoshihide, N.; Shigeyoshi, S.; Susumu, K., Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, (26), 4767-4771.
56. Mathey, Y.; Mazières, C.; Setton, R., Formation of 3-dimensional structures using bifunctional ligand bridges between nickel cyanide planes. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1977**, 13, (1), 1-3.
57. Ham, W. K.; Weakley, T. J. R.; Page, C. J., Synthesis and Crystal Structure of Cd(H₂O)₂Ni(CN)₄ · 4H₂O. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, 107, (1), 101-107.
58. Park, K.-M.; Kuroda, R.; Iwamoto, T., A Two-Dimensional Ice with the Topography of Edge-Sharing Hexagons Intercalated between CdNi(CN)₄ Layers. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, 32, (6), 884-886.
59. Kitazawa, T.; Fukunaga, M.; Takahashi, M.; Takeda, M., Study By X-Ray Crystallography And Mössbauer Spectroscopy of The Layered Compounds with Two-Dimensional Metal Complex Iron(II) Tetracyanonickelate(II). *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, 244, 331 - 336.
60. Niu, T.; Crisci, G.; Lu, J.; Jacobson, A. J., Diaquacobalt Tetracyanonickelate Tetrahydrate. *Acta Crystallographica Section C* **1998**, 54, (5), 565-567.
61. Mathey, Y.; Mazières, C., Les phases cyanures de nickel(II) hydratés. *Canadian Journal of Chemistry* **1974**, 52, (21), 3637-3644.
62. Hosoya, K.; Sekiya, R.; Nishikiori, S.-i., A Hofmann pyridine complex: poly[tetra- μ -cyano-dipyridinemanganese(II)nickel(II)]. *Acta Crystallographica Section E* **2006**, 62, (7), m1627-m1629.

63. Ferreira, F.; Granado, E.; Carvalho, W.; Kycia, S.; Bruno, D.; Droppa, R., X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. *Journal of Synchrotron Radiation* **2006**, *13*, 46-53.
64. Werner, P. E.; Ericksson, L.; Westdahl, M., TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography* **1985**, *18*, (5), 367-370.
65. Boultif, A.; Louer, D., Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography* **1991**, *24*, (6), 987-993.
66. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin* **1988**, *23*, (3), 447-452.
67. Rodriguez-Carvajal, J., FULLPROF-Suite 2005 Saclay, *Institute Leon Brillouin*. **2005**.
68. Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J., WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum. *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*. **2000**.
69. Jaulmes, A.; Vidal-Madjar, C.; Ladurelli, A.; Guiochon, G., Study of peak profiles in nonlinear gas chromatography. 1. Derivation of a theoretical model. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, (22), 5379-5385.
70. T. Iwamoto; T. Nakano; M. Morita; T. Miyoshi; T. Miyamoto; Sasaki, Y., The Hofman-type clathrate: M(NH₃)₂M'(CN)₄ · 2G. *Inorganica Chimica Acta* **1968**, *2*, (3).
71. Sharpe, A. G., *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*. Academic Press: Cambridge, England, 1976.
72. Gray, H. B.; Ballhausen, C. J., A Molecular Orbital Theory for Square Planar Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, (3), 260-265.
73. Zhang, Y., Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, (11), 3889-3893.
74. Nakamoto, K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds* J. Wiley: New York, 1997; Vol. 2.
75. Schuth, F.; Sing, K. S. W.; Weitkamp, J., *Handbook of porous solids* Wiley-VCH: 2002; Vol. 2.
76. Yuge, H.; Kim, C.-H.; Iwamoto, T.; Kitazawa, T., Hofmann-H₂O-type and Hofmann-H₂O-Td-type host structures accomodating 1,4-dioxane: crystal structures of trans-bis (morpholine-N) cadmium(II) tetracyanonickelate(II), trans-diaquacadmium(II) tetracyanonickelate(II)-(1,4-dioxane)(1/2) and trans-diaquacadmium(II) tetracyanocadmiate(II) (1,4-dioxane)(1/2). *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *257*, (2), 217-224.
77. Leroux, F.; Adachi-Pagano, M.; Intissar, M.; Chauviere, S.; Forano, C.; Besse, J.-P., Delamination and restacking of layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, (1), 105-112.
78. Nesterenko, E. P.; Nesterenko, P. N.; Paull, B., Simultaneous separation of inorganic anions and metal-citrate complexes on a zwitterionic stationary phase with on-column complexation. *Journal of Chromatography A* **2008**, *1213*, (1), 62-69.

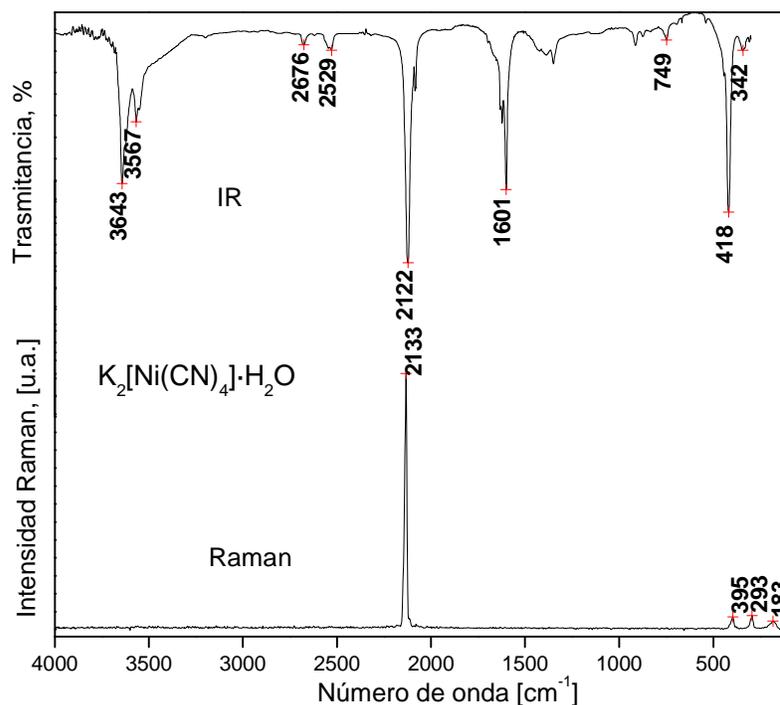
79. Hidber, P. C.; Graule, T. J.; Gauckler, L. J., Citric Acid-A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, 79, (7), 1857-1867.
80. Kirk, R. E.; Othmer, D. F., Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed. In J. Wiley New York 1978-1984; Vol. 6 ppp 150.
81. Su, T.-l.; Zhuang, Z.-q., Adsorption property of citrate dispersant on BaTiO₃ particles in aqueous solution. *Journal of Central South University of Technology* **2007**, 14, (2), 202-205.
82. Yang, L.; Michel, T.; Nitsch, W., *Effect of auxiliary complexing agents on the kinetics of solvent extraction of metal ions*. 1993; p 119-141.
83. Bradley J. Holliday, C. A. M., Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (11), 2022-2043.
84. Nakamoto, K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 5th ed.; J. Wiley: New York, 1997.
85. Liu, Y.; Kravtsov, V. C.; Beauchamp, D. A.; Eubank, J. F.; Eddaoudi, M., 4-Connected Metal-Organic Assemblies Mediated via Heterochelation and Bridging of Single Metal Ions: Kagomé; Lattice and the M₆L₁₂ Octahedron. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (20), 7266-7267.
86. Lemus-Santana, A. A.; Rodríguez-Hernández, J.; del Castillo, L. F.; Basterrechea, M.; Reguera, E., Unique coordination of pyrazine in T[Ni(CN)₄].2pyz with T=Mn, Zn, Cd. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, 182, (4), 757-766.
87. Kitazawa, T.; Sato, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M., ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of FeNi(CN)₄ layered host aniline clathrates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, 57, (6-8), 1073-1078.
88. Otieno, T.; Rettig, S. J.; Thompson, R. C.; Trotter, J., Synthesis, structure, and vibrational spectrum of poly-μ-pyrazine(pyrazine)(trifluoromethanesulfonato-O)copper(I). *Canadian Journal of Chemistry* **1989**, 67, 1964-1969.
89. Molnar, G.; Niel, V.; Gaspar, A. B.; Real, J.-A.; Zwick, A.; Bousseksou, A.; McGarvey, J. J., Vibrational Spectroscopy of Cyanide-Bridged, Iron(II) Spin-Crossover Coordination Polymers: Estimation of Vibrational Contributions to the Entropy Change Associated with the Spin Transition. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, (38), 9701-9707.
90. Akyuz, T.; Akyuz, S.; Davies, J. E. D., Vibrational Spectroscopic Studies of Three Dimensional Host Lattices Formed by Pyrazine Bridges between Tetracyanonickelate Layers. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1990**, 9, 349-354.
91. Bubanec, J.; Sopková, A., About the thermal decomposition of tetracyanocomplexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1997**, 50, (5), 831-841.
92. Chang, R., *General Chemistry*. Random: New York, 1986.
93. Forster, P. M.; Burbank, A. R.; Livage, C.; Ferey, G.; Cheetham, A. K., The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic-organic materials: the example of cobalt succinates. *Chemical Communications* **2004**, (4), 368-369.

94. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa: México, 2001.
95. Hummel, P.; Halpern-Manners, N. W.; Gray, H. B., Electronic Excited States of Tetracyanonickelate(II). *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (18), 7397-7400.
96. CRC, *Critical reviews in solid state and materials sciences*. CRC Press: Boca Raton, Fl., 1977-1979.
97. Bradley, J. H.; Chad, A. M., Strategies for the Construction of Supramolecular Compounds through Coordination Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (11), 2022-2043.
98. Drago, R. S., *Physical Methods for Chemists*. 2nd ed.; Saunders College Publishing: Gainesville, 1992.
99. E. Pretsch; P. Bühlmann; C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. 3rd ed.; Springer 2000.
100. Mao, H.; Zhang, C.; Xu, C.; Zhang, H.; Shen, X.; Wu, B.; Zhu, Y.; Wu, Q.; Wang, H., Self-assembly of three hetero- and homopolynuclear cyanide bridged complexes of FeII-CuI and CuI: hydrothermal syntheses, structural characterization and properties. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, (6), 1934-1942.
101. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*. 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994.
102. Cotton, A. F.; Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada* Limusa: México D.F., 2001.
103. Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L., Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, (8), 474-484.
104. Bruice, P. Y., *Organic Chemistry*. 3rd ed.; Prentice Hall: New Jersey, 2001.
105. Culp, J. T., Smith, Milton R., Bittner, Edward, Bockrath, Bradley., Hysteresis in the Physisorption of CO₂ and N₂ in a Flexible Pillared Layer Nickel Cyanide. *Journal of American Chemical Society* **2008**, 130, (37), 12427-12434.
106. Stoeckli, F., Dubinin's theory and its contribution to adsorption science. *Russian Chemical bulletin, International Edition* **2001**, 50 (12), 2265-2272.
107. Lide, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics : a ready reference book of chemical and physical data* 88th ed. ed.; CRC: , Boca Raton, Florida, 2008
108. Reyes, A., L. ; Fomina, L. R.; S. Fomine, Are water-aromatic complexes always stabilized due to p-H interactions? LMP2 study. *International Journal of Quantum Chemistry* **2005**, 104 . ((3)), 335-341.
109. Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y., *The CH-p interaction: evidence, nature and consequences*. . Wiley-VCH: , New York 1998.
110. Pathak, B. K.; Singh, V. N.; Singh, P. C., Measurement of Binary Diffusion Coefficients of Gases and Organic Vapours by Chromatography *Canadian Journal of Chemical Engineering* **1981**, 59, (3), 362-365.

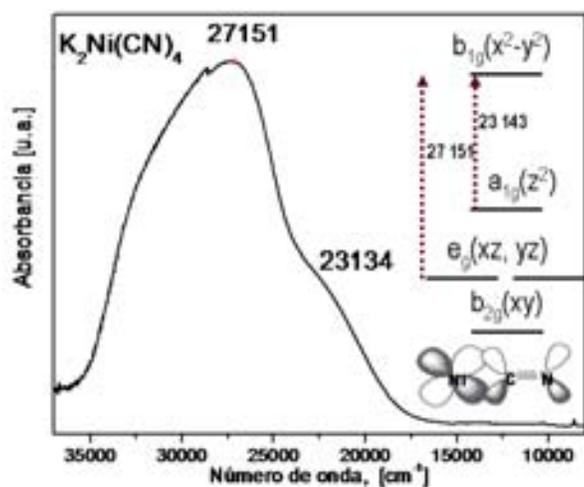
Anexo 1. Materias Primas

Caracterización vibracional, electrónica y estructural de $K_2[Ni(CN)_4]$, $C_4H_4N_2$ y $C_{10}H_8N_2$

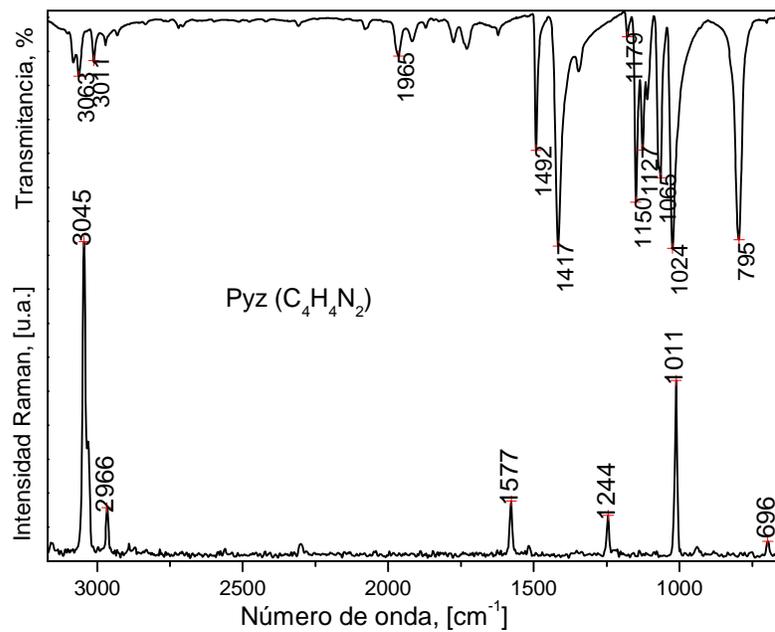
El tetracianoniquelato de potasio, $K_2[Ni(CN)_4]$, es la materia prima que se emplea como fuente del bloque de construcción $[Ni(CN)_4]^{2-}$, su estructura cristalina es monoclinica con $a= 4.294 \text{ \AA}$, $b= 7.680 \text{ \AA}$, $c= 13.03 \text{ \AA}$ y $\beta= 87.27$ en el grupo espacial $P2_1/c$ con volumen de celda 429 \AA^3 . En este compuesto iónico los $[Ni(CN)_4]^{2-}$ son entidades discretas de forma plano cuadrado en donde la distancia Ni-C está alrededor de 3.95 \AA . Los átomos de potasio están rodeados por seis átomos de N, los cuales forman un octaedro, mientras que las entidades $[Ni(CN)_4]^{2-}$ tienen 6 iones potasio como vecinos cercanos.



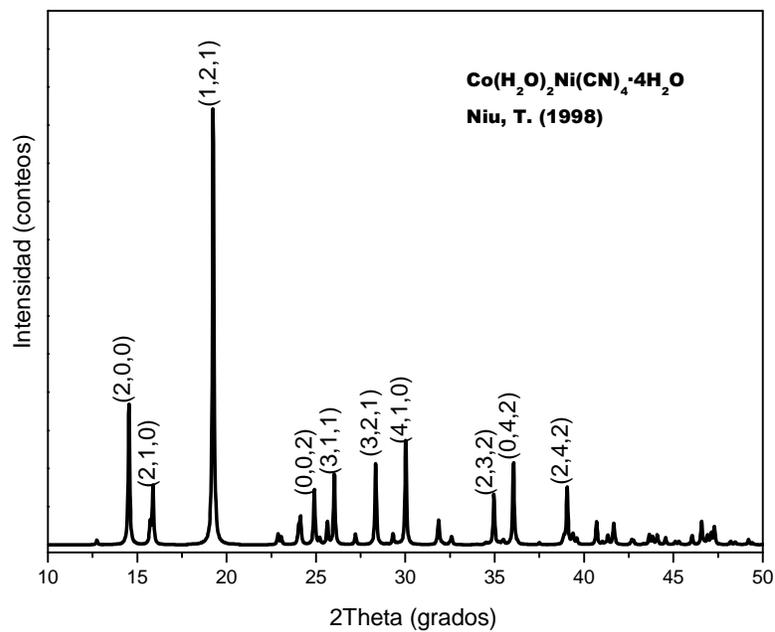
Espectros de IR y Raman de $K_2[Ni(CN)_4]$



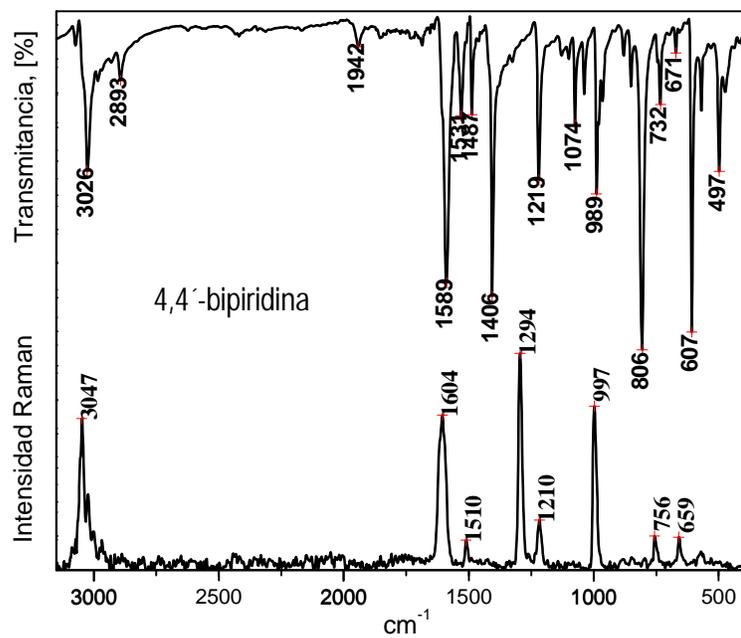
Hummel, P.; Halpern-Manners, N. W.; Gray, H. B.: Electronic Excited States of Tetracyanonickelate(II). *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7397



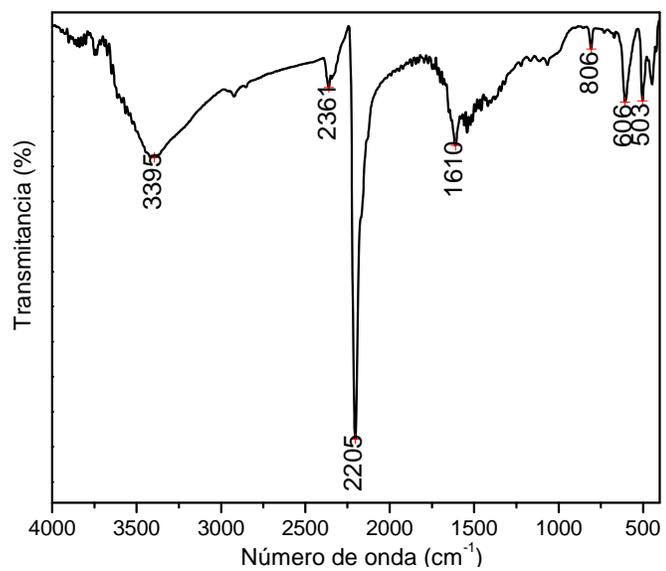
Caracterización por medio de espectroscopia vibracional del ligante pirazina (C₄H₄N₂)



Patrón de difracción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$



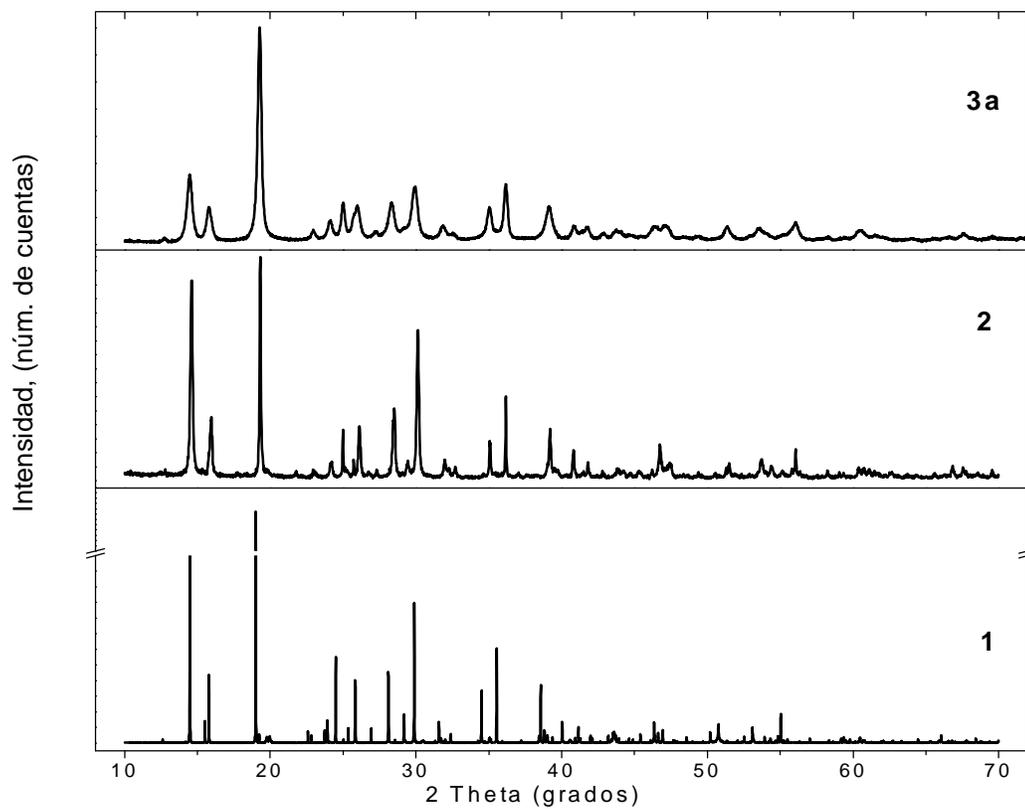
Espectros de IR y Raman de 4,4' bipiridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)



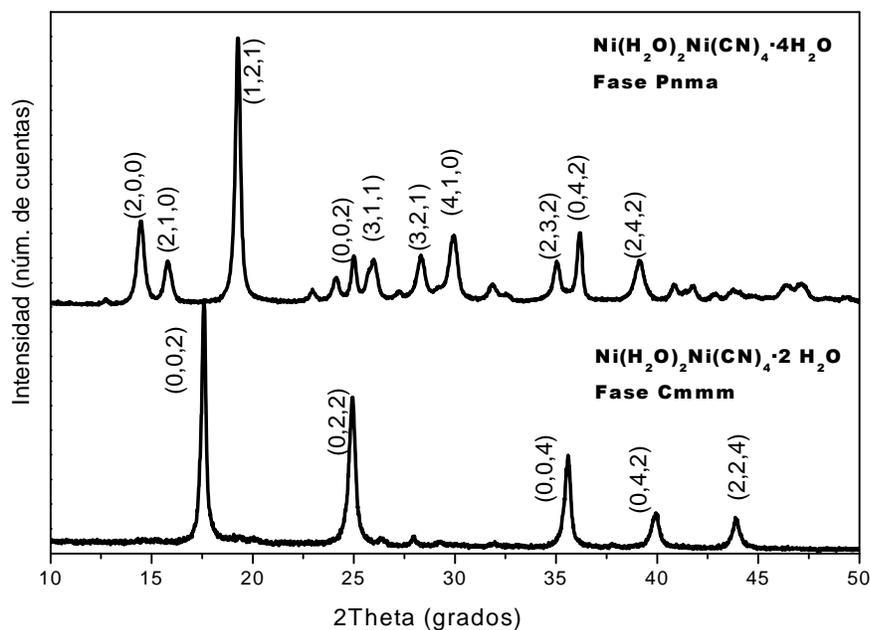
Espectro de IR del producto de descomposición de Ni(bipy)[Ni(CN)₄]

Anexo 2. Datos de cristalografía

Compuestos 2D: 1, 2, 3a, 3b y 5



Patrones de difracción de $M(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $M = Mn, 1; Co, 2; Ni, 3a$



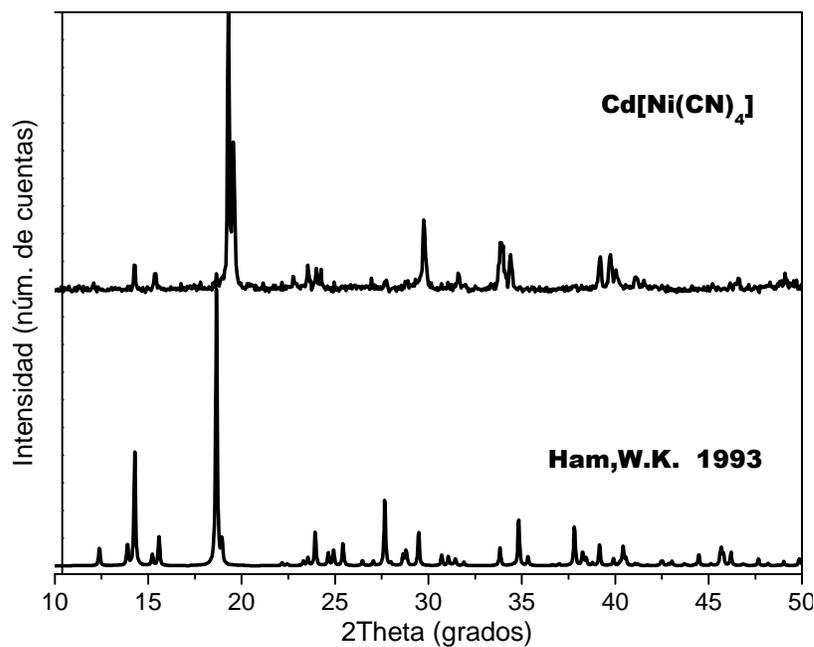
Patrones de difracción de dos fases de $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 3a y 3b.

Tabla 20. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; M= Mn y Ni

Átomos	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1)						
Ni	4c	0.43499	0.25000	0.00889	1.94(2)	1
Mn	4a	0.50000	0.50000	0.50000	2.05(2)	1
C1	8d	0.44291	0.34625	0.18417	2.5(1)	1
N1	8d	0.43949	0.39865	0.30794	2.5(1)	1
C2	8d	0.46317	0.34098	-0.17087	2.5(1)	1
N2	8d	0.47726	0.39867	-0.27823	2.5(1)	1
O1	8d	0.66130	0.43969	0.44203	3.1(2)	1
O2	8d	0.67875	0.43217	0.04336	3.1(2)	1
O3	4c	0.74221	0.25000	0.93581	3.1(2)	1
O4	4c	0.70757	0.25000	0.55906	3.1(2)	1
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3a)						
Ni1	4c	0.56650	0.7500	-0.0077(1)	1.78(2)	1
Ni2	4a	0.50000	0.50000	0.50000	2.03(2)	1
C1	8d	0.5711(3)	0.6551(2)	-0.1921(4)	2.3(1)	1
N1	8d	0.5651(2)	0.5968(2)	-0.3031(3)	2.3(1)	1
C2	8d	0.5443(3)	0.6566(2)	0.1734(4)	2.3(1)	1
N2	8d	0.4734(2)	0.3998(2)	-0.2854(3)	2.3(1)	1
O1	8d	0.3432(2)	0.5601(2)	-0.4402(3)	3.1(2)	1
O2	8d	0.1785(2)	0.4353(2)	-0.5423(4)	3.1(2)	1
O3	4c	0.7920(4)	0.7500	0.0598(6)	3.1(2)	1
O4	4c	0.2526(4)	1/4	-0.4514(6)	3.1(2)	1

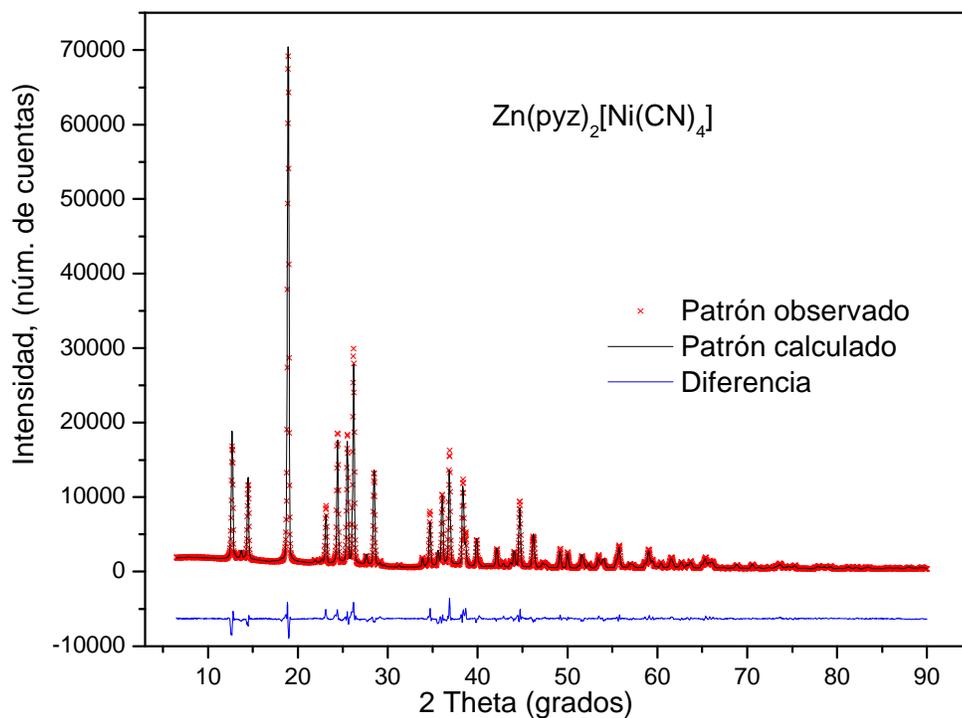
Tabla 21. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Átomos	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Ni _{2CN}	2d	0.00000	0.00000	0.50000	1.33	1
Ni _{4CN}	2b	0.00000	0.50000	0.00000	1.33	1
Ni _{1NC}	2c	0.50000	0.00000	0.50000	1.33	1
Ni _{3NC}	2a	0.00000	0.00000	0.00000	1.33	1
C1	4g	0.18658	0.50000	0.00000	2.19	1
N1	4g	0.29534	0.50000	0.00000	2.19	1
C2	4h	0.18710	0.00000	0.50000	2.19	1
N2	4h	0.30042	0.00000	0.50000	2.19	1
C3	4i	0.00000	0.31710	0.00000	2.19	1
N3	4i	0.00000	0.20964	0.00000	2.19	1
C4	4j	0.00000	0.18559	0.50000	2.19	1
N4	4j	0.00000	0.29921	0.50000	2.19	1
O1	4l	0.50000	0.00000	0.27234	3.42	0.25
O2	4k	0.00000	0.00000	0.15975	3.42	0.25
O3	8m	0.25000	0.25000	0.28085	03.42	0.50



Patrones de difracción de dos fases de $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot y\text{H}_2\text{O}$: compuesto 5 y $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Compuestos 3D: 6, 7, 8 y 9



Ajuste por el método de Rietveld de $\text{Zn}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Patrones de DRX experimental (x), calculado(—) y la diferencia entre ambos.

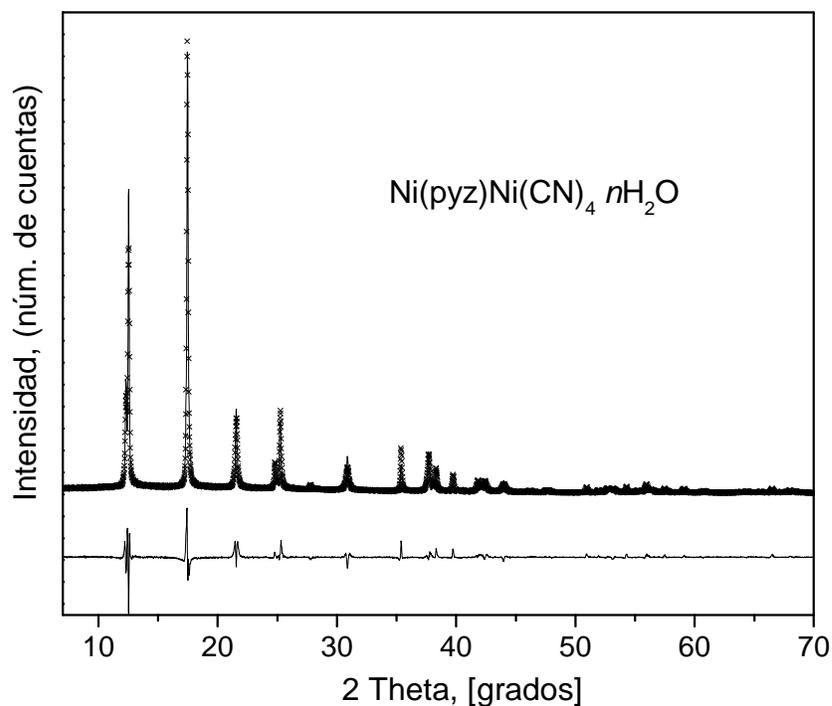
Tabla 22. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $\text{M}(\text{pz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, M=Mn, Zn, Cd

Composición	sitio	x	y	z	Biso	Occ
$\text{Zn}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$						
Zn	2a	0	0	0.391(3)	1.94(2)	1
Ni	2b	0.5	0	0.887(2)	2.05(2)	1
C1	4c	0.659(6)	0.036(2)	0.702(4)	2.5(1)	1
N1	4c	0.781(4)	0.055(1)	0.593(3)	2.5(1)	1
C2	4c	0.314(5)	-0.026(2)	1.059(4)	2.5(1)	1
N2	4c	0.206(3)	-0.036(1)	1.173(3)	2.5(1)	1
N3	4c	0.147(2)	0.154(1)	0.375(6)	3.1(2)	1
C3	4c	0.017(3)	0.227(1)	0.413(6)	3.1(2)	1
C4	4c	0.355(2)	0.157(1)	0.390(8)	3.1(2)	1
C5	4c	0.121(2)	0.310(1)	0.381(8)	3.1(2)	1
C6	4c	0.427(3)	0.251(1)	0.423(4)	3.1(2)	1
N4	4c	0.314(2)	0.320(1)	0.413(5)	3.1(2)	1

Tabla 22 (continuación)

Composición	sitio	x	y	z	Biso	Occ
$\text{Mn}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$						
Mn	2a	0	0	0.389(3)	1.65(3)	1
Ni	2b	0.5	0	0.887(4)	1.82(2)	1
C1	4c	0.666(4)	0.040(7)	0.702(2)	2.7(1)	1
N1	4c	0.794(5)	0.057(4)	0.602(2)	2.7(1)	1
C2	4c	0.318(3)	-0.027(4)	1.069(3)	2.7(1)	1
N2	4c	0.192(3)	-0.034(2)	1.175(4)	2.7(1)	1
N3	4c	0.152(3)	0.150(2)	0.380(6)	3.4(2)	1
C3	4c	0.020(4)	0.236(6)	0.412(3)	3.4(2)	1
C4	4c	0.354(4)	0.156(2)	0.394(5)	3.4(2)	1
C5	4c	0.117(6)	0.312(4)	0.385(2)	3.4(2)	1
C6	4c	0.420(4)	0.246(7)	0.429(3)	3.4(2)	1
N4	4c	0.317(4)	0.321(2)	0.415(2)	3.4(2)	1
$\text{Cd}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$						
Cd	2a	0	0	0.399(2)	1.54(1)	1
Ni	2b	0.5	0	0.886(3)	1.96(2)	1
C1	4c	0.658(2)	0.035(3)	0.696(2)	2.5(2)	1
N1	4c	0.772(6)	0.054(3)	0.592(4)	2.5(2)	1
C2	4c	0.316(3)	-0.029(3)	1.060(2)	2.5(2)	1
N2	4c	0.203(4)	-0.040(4)	1.170(3)	2.5(2)	1
N3	4c	0.142(3)	0.158(2)	0.376(4)	3.0(1)	1
C3	4c	0.016(4)	0.225(6)	0.409(4)	3.0(1)	1
C4	4c	0.362(2)	0.157(1)	0.405(4)	3.0(1)	1
C5	4c	0.119(3)	0.309(4)	0.387(3)	3.0(1)	1
C6	4c	0.430(4)	0.252(2)	0.430(4)	3.0(1)	1
N4	4c	0.322(2)	0.312(3)	0.423(3)	3.0(1)	1
$\text{Co}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$						
Co	2a	0.00000	0.00000	0.379(2)	0.0124(1)	1
Ni	2b	0.50000	0.00000	0.891(3)	0.01852	1
C1	4c	0.673(2)	0.039(3)	0.706(2)	0.023(2)	1
N1	4c	0.782(6)	0.057(3)	0.602(4)	0.023(2)	1
C2	4c	0.318(3)	0.030(3)	1.058(2)	0.023(2)	1
N2	4c	0.205(4)	0.042(4)	1.168(3)	0.023(2)	1
N3	4c	0.140(3)	0.156(2)	0.378(4)	0.033(1)	1
C3	4c	0.014(4)	0.222(6)	0.407(4)	0.033(1)	1
C4	4c	0.364(2)	0.159(1)	0.402(4)	0.033(1)	1
C5	4c	0.121(3)	0.311(4)	0.385(3)	0.033(1)	1
C6	4c	0.432(4)	0.254(2)	0.432(4)	0.033(1)	1
N4	4c	0.324(2)	0.315(3)	0.425(3)	0.033(1)	1

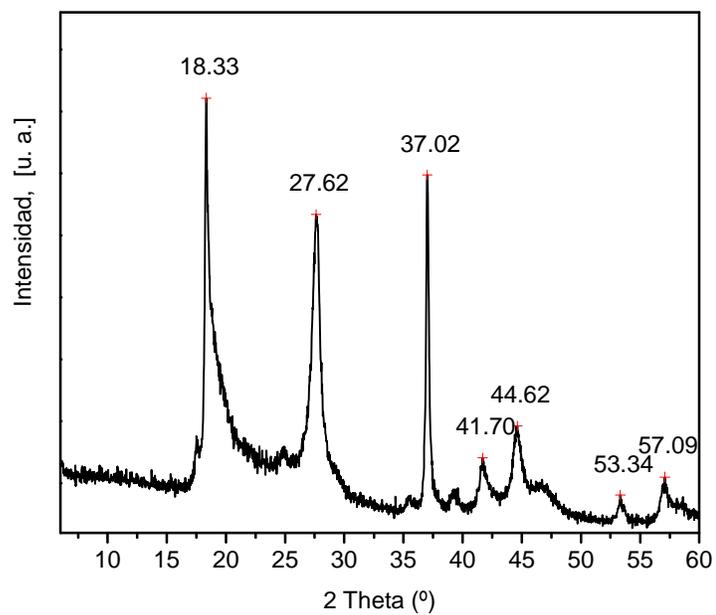
Compuesto 3D: 10



Ajuste por el método de Rietveld de $\text{Zn}(\text{pyz})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Patrones de DRX experimental (x), calculado(—) y la diferencia entre ambos.

Tabla 23. Posiciones atómicas y factores de temperatura (Biso) y de ocupación (Occ) de $\text{Ni}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Átomos	Sitio	x	y	z	Biso	Occ
Ni _{INC}	1a	0	0	-0.047 (2)	7.08 (6)	1
Ni _{CN}	1b	0.5	0.5	-0.041 (2)	5.49 (5)	1
C	4d	0.1844 (2)	0.1844 (2)	-0.054 (2)	5.00 (8)	1
N	4d	0.2982 (2)	0.2982 (2)	-0.059 (1)	5.00 (8)	1
N1	1b	0.5	0.5	0.2583 (6)	7.3 (3)	1
N2	1b	0.5	0.5	0.658 (1)	7.3 (3)	1
C1	4d	0.5	0.3311 (7)	0.355 (2)	6.0 (2)	0.5
C2	4d	0.5	0.3311 (7)	0.563 (2)	6.0 (2)	0.5
O1	4d	-0.482 (8)	0.289 (1)	0.434 (6)	4.2 (3)	0.104 (4)
O2	4d	-0.014 (3)	-0.7156 (6)	-0.053 (3)	4.2 (3)	0.270 (5)
O3	4d	-0.061 (4)	-0.092 (3)	0.3293 (2)	4.2 (3)	0.292 (3)
O4	4d	0.3810 (5)	0.7820 (4)	0.3271 (5)	4.2 (3)	0.616 (9)



Patrón de difracción del producto de descomposición de 11 como resultado de la activación del material a temperatura de 320°C

Anexo 3. Cromatografía Gaseosa Inversa

Datos cromatográficos directos

Las bandas de elusión obtenidas durante el análisis cromatográfico, permiten calcular cinco parámetros de forma directa para cada banda o pico derivado, la figura 4 muestra una representación grafica de bandas de elusión. Los datos básicos experimentales son:

a) Tiempo de retención, t_R

Es el tiempo entre la inyección de la muestra y la aparición a la salida de la columna de la banda de concentración máxima del compuesto correspondiente.

b) Tiempo muerto, t_m

Es el tiempo de retención del compuesto que no es retenido sobre la columna, es decir, este compuesto no es adsorbido o disuelto por la fase estacionaria. Dado que el detector empleado en CGI es el detector de ionización de flama (FID) se emplea al metano como compuesto de referencia.

c) Ancho del pico, w

Es usualmente definido como la longitud del segmento de la línea base definido a su vez por la intersección con las dos tangentes de inflexión del pico. En algunas ocasiones se emplea el ancho medio.

d) Altura del pico, h

Es la distancia entre la línea base y el máximo del pico.

e) Área del pico, A

La cual será medida a través de una integración a partir del software Microcal Origin v.6.

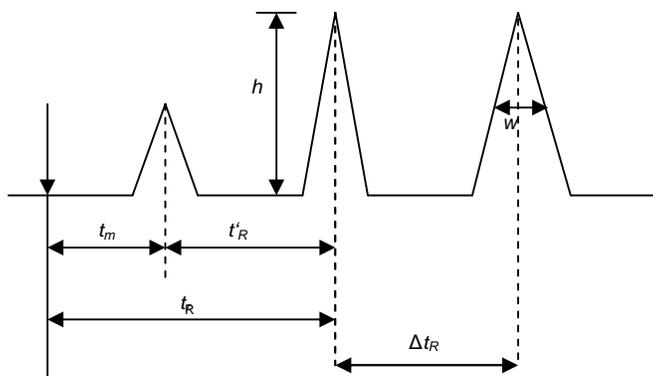


Figura 34. Cromatograma idealizado mostrando el pico del “aire” y los picos de dos componentes, ilustrando los símbolos cromatográficos.

A partir de los datos obtenidos directamente del cromatograma y a los conceptos que fundamentan la técnica de cromatografía gaseosa inversa es posible localizar propiedades físicas que sean capaces de determinar si el material puede servir u ocuparse como adsorbente o tamiz.

Poder Separador

La separación de componentes en cromatografía gaseosa inversa es una herramienta ideal para determinar si el sólido microporoso sirve como separador de compuestos tales como: n-alcanos (n-pentano, n-hexano), aromáticos (benceno, tolueno,) y de alcoholes (metanol, etanol). Para determinar cuantitativamente el poder separador, se requieren los siguientes conceptos auxiliares a demás de los datos obtenidos directamente del proceso cromatográfico.

a) Resolución, $R_{1,2}$

Es la proporción entre la diferencia de las distancias de migración y el promedio de los anchos de las bandas y esta definida por:

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R,2} - t_{R,1})}{w_2 + w_1} \quad (1.7)$$

b) Poder Separador

Este parámetro caracteriza el poder de separación de la columna en un rango particular de retención, llamado número de separación (TZ). Se define como la resolución de la columna de separación menos la unidad. Dicho poder separador describe la eficiencia del adsorbente para separar las mezclas binarias objeto de estudio.

$$TZ_{(2,1)} = R_{2,1} - 1 \quad (1.8)$$

Perfil de la Banda Cromatográfica

Los estudios detallados de los perfiles de elusión o de los perfiles de las bandas de elusión (picos cromatográficos) obtenidos en cromatografía gaseosa, en raras ocasiones son del tipo gaussiano, es decir, que sean simétricos. Si se presentará este tipo de pico en condiciones experimentales, la solución para desarrollar un perfil de elusión con respecto a ellos, conduciría a un sencillo sistema de ecuaciones de fácil solución; el problema radica que los picos cromatográficos que se obtienen son asimétricos. De tal forma que el tener en cuenta adecuadamente estos perfiles experimentales ha sido objeto de numerosas investigaciones.

En cromatografía los perfiles de elusión resultan de la interacción entre varios fenómenos físicos y químicos. La primera serie de fenómenos que pueden ser considerados como responsables del ensanchamiento de la banda son: la difusión axial, la resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil dentro y fuera de las partículas, en la fase estacionaria y en varias interfaces. Los efectos de la irregularidad del empaquetamiento y el patrón de flujo no homogéneo, aunque están siempre presentes, no explican los perfiles asimétricos comúnmente observados.

El incremento de la simetría del pico comúnmente se asocia a la cinética de adsorción y desorción, si ésta es lenta y la superficie es heterogénea, las moléculas adsorbidas (o desorbidas) en los sitios altamente energéticos se retrasan significativamente.

Guiochon y colaboradores resolvieron este sistema de ecuaciones suponiendo para su validación que $\lambda C \ll 1$, refiriéndose a que la concentración del soluto en fase gaseosa sea pequeño para el perfil de los picos cromatográficos. La solución a este complejo sistema

de ecuaciones refiere solo cuatro parámetros para determinar completamente la posición del pico y sus dimensiones; los primeros dos parámetros son la pendiente (K_1) y la curvatura (K_2) de la isoterma a disoluciones infinitas, es decir, los primeros dos términos de la expansión en series o ecuación del virial (Ec. 1.4) considerando los efectos termodinámicos, el tercer parámetro es el coeficiente de difusión global (D') el cual considera los efectos cinéticos responsables de la dispersión y finalmente el tamaño de la muestra o el área del pico.

Las principales suposiciones para que Guiochon y colaboradores resolvieran el problema a partir de la ecuación anterior, son que: a) se debe suponer que la presión parcial del soluto es pequeña, b) la velocidad del gas acarreador es constante, es decir, no cambia con las migraciones de la banda, c) la fracción molar del soluto puede ser despreciable comparada con la del gas acarreador, d) a bajas concentraciones la variación del tiempo de retención es proporcional al tamaño de muestra y finalmente que e) la cinética de adsorción y desorción es más rápida comparada con los procesos cromatográficos dados en varios pasos por la difusión de la fase móvil.

En términos generales la solución al complejo sistema de ecuaciones en derivadas parciales da como resultado, la obtención de las isotermas de adsorción a través del ajuste realizado a la banda cromatográfica lo cual permite determinar que: a) el tamaño de la muestra se representa por medio del área del pico, b) el ensanchamiento de la banda de elusión corresponde a la difusión axial y a la resistencia a la transferencia de masa que puede ser relacionado a la altura equivalente del plato teórico, c) la pendiente y curvatura de la isoterma es consecuencia del tiempo de retención de la máxima concentración en el pico cromatográfico y finalmente que d) el tiempo de retención varía de acuerdo al incremento del tamaño de muestra así como de los efectos predominantes de la isoterma y adsorción. Los valores cuantitativos del análisis anterior se determinan a través de un ajuste de mínimos cuadrados.

Generalmente se supone una fase gaseosa ideal y los efectos de la temperatura se desprecian, presentándose un perfil de presiones constantes durante la elusión de la banda a altas concentraciones, lo cual genera una mejor aproximación del perfil. La columna se opera con una misma velocidad de flujo (u), los perfiles de la banda se obtienen para diferentes tamaños de muestra y el factor de capacidad de la columna (k') se mide con la

corrección del segundo coeficiente del virial (Ec. 1.4). Estas suposiciones provienen de la variación de las constantes de equilibrio a través de la presión parcial en la fase gas a partir de los efectos de la isoterma.

Finalmente, se supone que el ensanchamiento de la banda de elusión se debe a la difusión existente dentro de la columna, éste es el llamado coeficiente de difusión global (D'), el cual está en función del flujo del gas acarreador con que se lleva a cabo la parte experimental. Esta aproximación hace posible incluir la cinética de adsorción y desorción que describe la resistencia a la transferencia de masa. Siempre que la cinética de los cambios entre las fases estacionarias y móviles sea rápida, esta suposición será apropiada, dando como resultado que los perfiles de la banda de elusión obtenidos por la solución del sistema general de ecuaciones no puedan distinguirse de los obtenidos experimentalmente, dada la aproximación de los mismos.

Las ecuaciones del balance de masa para el soluto y de las fases móviles pueden describirse en diversas formas, dependiendo del modelo supuesto para representar el proceso cromatográfico. Para este trabajo se considera un caso de concentración infinita, de manera que las ecuaciones de balance de masa del soluto y las fases móviles se escriben de la siguiente forma:

$$\frac{\partial X}{\partial t}(1+k') + \frac{\partial(uX)}{\partial z} = D' \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (1.9)$$

Y

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial[u(1-X)]}{\partial z} = -D' \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (1.10)$$

Donde $\partial X/\partial t$, es la fracción molar del compuesto en la fase móvil con respecto al tiempo, u la velocidad del gas acarreador, z la abscisa a lo largo de la columna, D' el coeficiente de difusión global y k' es factor de capacidad de la columna.

Suponiendo que la fracción molar en la fase gaseosa es despreciable comparada con la del gas acarreador, la ecuación de balance de masa para el gas acarreador puede ser omitida y así establecer que la fase gaseosa es compresible y la velocidad del gas incrementa regularmente entre la entrada y salida de la columna, así el perfil de velocidad puede considerarse como solución de la ecuación 1.9. Dunckhorst y Houghton

(Dunckhorst 1966) suponen que la velocidad del gas es constante e igual a la velocidad promedio (u_a). Si se reemplaza la fracción molar por la concentración, a partir de que:

$$C = \bar{C}_v X \quad (1.11)$$

Donde C es la concentración del soluto en la fase gaseosa y \bar{C}_v es la concentración promedio del gas acarreador, la ecuación 1.9 se reescribe de la siguiente forma:

$$\frac{dC}{dt} (1+k') + u_a \frac{dC}{dz} = D_a \frac{d^2 X}{dz^2} \quad (1.12)$$

Donde D_a es el coeficiente de difusión aparente. La derivación de la ecuación 1.12 a partir de la ecuación 1.9 se hizo considerando que la velocidad del gas es constante y los efectos de adsorción se desprecian, lo cual es consecuencia directa de despreciar el balance molar del gas acarreador: la suposición de la velocidad no cambia la migración de la banda.

La consideración matemática del sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales 1.9 y 1.10 reportadas por Haarhof y Van der Linde (Haarhof 1966) y por Jacob et al (Jacob 1969), señalan que la velocidad promedio del gas puede ser remplazada en la ecuación 1.12, conforme a la siguiente relación:

$$u = u_a \left(1 + \frac{2k'_0 C}{(1+k'_0) C_v} \right) \quad (1.13)$$

Donde k'_0 es el factor de capacidad de la columna a una presión parcial cero del soluto. Esta modificación permite una conveniente reintroducción de los efectos de adsorción y desorción. Este enfoque supone una concentración del soluto pequeña, lo cual permite reducir la isoterma a los primeros dos términos de la expansión:

$$C_s = K_1 C + K_2 C^2 \quad (1.14)$$

Donde C_s es la concentración de la fase estacionaria en equilibrio, K_1 y K_2 son la pendiente y la curvatura de la isoterma en el origen ($C=0$), respectivamente. Así, k' es igual a la derivada de la isoterma multiplicada por la proporción de fase y es dada por:

$$k' = k'_0 \left(1 + \frac{2K_2 C}{K_1} \right) \quad (1.15)$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.13 y 1.15 en 1.12 se obtiene la ecuación diferencial que describe el perfil del pico o banda de elusión cromatográfico. Cuya solución es:

$$C(t) = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \frac{\exp\left(\frac{(t_R - t)^2}{\beta t}\right)}{\coth\left(\frac{\mu}{2}\right) + \operatorname{erf}\left[\frac{(t_R - t)}{\sqrt{\beta t}}\right]} \quad (1.16)$$

Donde α , β y μ son variables auxiliares que ayudan a establecer los datos acorde con el ajuste del pico cromatográfico,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2\sqrt{D'}}{\lambda U \sqrt{\pi}} \\ \beta^2 &= \frac{4D'}{U^2} \\ \mu &= \frac{\lambda U m}{2D' S} \\ t_R &= \frac{L}{U} \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\lambda = \frac{2(K_2 \bar{C}_v - K_1)}{(K_1 + V_g/V_\ell) C_v}$$

$$U = \frac{u_a}{1 + k'_0}$$

$$k'_0 = \frac{K_1 V_\ell}{V_g}$$

Así mismo K_1 y K_2 son los dos primeros coeficientes de la expansión de la isoterma, V_ℓ es el área total de la superficie del adsorbente en la columna, V_g es el volumen disponible a la fase gaseosa, L es la longitud de la columna, S es el área de la sección transversal de la columna disponible para la fase gaseosa, u_a es la velocidad promedio del gas.

Las cuales se generan a partir de:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{2mt_R}{\sqrt{\pi}LS\beta\mu} \\
 K_1 &= \varepsilon \left(\frac{t_R \mu_a}{L} - 1 \right) \\
 K_2 &= \frac{K_1}{\bar{C}_v} + \frac{\mu\beta^2 L(K_1\varepsilon + 1)}{4mt_R\varepsilon\bar{C}_v} \\
 D' &= \frac{\beta^2 L^2}{4t_R^2}
 \end{aligned} \tag{1.18}$$

Los parámetros como D' (coeficiente de difusión), K_1 (primer coeficiente de partición de la ecuación del virial) y K_2 (segundo coeficiente de partición de la ecuación del virial) fueron estimados utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en el programa Origin, a partir de los parámetros (1.17) de acuerdo a las ecuaciones (1.18).

Publicaciones



Unique coordination of pyrazine in $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$

A.A. Lemus-Santana^a, J. Rodríguez-Hernández^b, L.F. del Castillo^{a,*}, M. Basterrechea^b, E. Reguera^{b,c,**}

^a Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México

^b Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, La Ciudad de La Habana, Cuba

^c Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Legaria, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 October 2008

Received in revised form

13 December 2008

Accepted 29 December 2008

Available online 8 January 2009

Keywords:

Crystal chemistry

Structural studies

Layered compounds

Pillared solids

ABSTRACT

The materials under study, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$, were prepared by separation of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ layers in citrate aqueous solution to allow the intercalation of the pyrazine molecules. The obtained solids were characterized from chemical analyses, X-ray diffraction, infrared, Raman, thermogravimetry, UV–Vis, magnetic and adsorption data. Their crystal structure was solved from *ab initio* using direct methods and then refined by the Rietveld method. A unique coordination for pyrazine to metal centers at neighboring layers was observed. The pyrazine molecule is found forming a bridge between Ni and T atoms, quite different from the proposed structures for $T = \text{Fe}, \text{Ni}$ where it remains coordinated to two T atoms to form a vertical pillar between neighboring layers. The coordination of pyrazine to both Ni and T atoms minimizes the material free volume and leads to form a hydrophobic framework. On heating the solids remain stable up to 140 °C. No CO_2 and H_2 adsorption was observed in the small free spaces of their frameworks.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The solids herein studied are obtained from a precursor with a layered structure, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, where neighboring layers remain together through van der Waals forces or hydrogen bonding interactions whether the interlayers region is occupied by water molecules. Related to these weak interactions between layers, analog solids with layered structure are usually considered as two-dimensional (2D) materials where their physical and chemical properties are dominated by that structural feature [1]. In nature many solids with layered structure are found, among them graphite, clay minerals, double hydroxides (hydroxalite-like compounds), tetravalent metal phosphates, metal chalcogenides and polysilicates, etc. [2]. Many others synthetic analogs are also known [3]. The solids with layered structure have relatively high specific surface, from 100 to 1000 m²/g [4]. However, the region between layers is usually accessible only for small molecules with appropriate properties to compel the layers separation, for instance, the water adsorption by clays minerals with the corresponding material swelling. To be possible the layers surface accessibility, their partial separation is required. This is achieved incorporating vertical supports or columns (pillars) between

layers. The incorporation of pillars in layered solids is a usual route to obtain porous solids with tailored cavity geometry and volume. The pillars species could also be used to incorporate certain functionality to the obtained porous solid. The pillars species selection for a given layered solid depends on the surface layers properties. For instance, in clays minerals the layers have certain charge unbalancing and in the interlayers region exchangeable cations are found. The cationic exchange with a voluminous species, like the *Keggin ion*, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$, leads to the increase for the interlayers distance [5].

The tetracyanonickelate ion, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, related to its planar structure, forms layered solids when precipitates with divalent transition metals (T) which bridge neighboring planar blocks through their N ends. The separation and pillars incorporation between the formed layers, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, has been reported for $T = \text{Fe}$ with pyridine [6] and pyrazine (pyz) [7,8], and for $T = \text{Co}, \text{Ni}$ with pyrazine [8,9], 4,4'-bipyridine (bpy) and 4,4'-dipyridylacetylene (dpac) [9] as pillars. The use of pillars molecule capable of bridge formation between metal centers at neighboring layers, e.g. pyz, bpy and dpac, allows the preparation of 3D porous framework of tailored geometry. Such porous solids have been evaluated for hydrogen storage in order to shed light on the role of the pore dimension and geometry on the H_2 adsorption [8,9]. According to the structural characterization reported for the porous solids obtained, the pillar molecules are found bridging T metal centers on neighboring layers as vertical columns to form structures based on a tetragonal unit cell ($P4/m$ space group) [8,9]. The series $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x[\text{M}(\text{CN})_4] \cdot \text{pyz}$ where $T = \text{Co}, \text{Ni}$ and $M = \text{Ni}, \text{Pd}$,

* Corresponding author.

** Corresponding author at: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana, Cuba. Fax: +53 7 29 6000x55049.

E-mail addresses: lfelipe@servidor.unam.mx
(L.F. del Castillo), ereguera@yahoo.com (E. Reguera).

Pt, has been intensively studied related with the spin-crossover behavior for the iron atom which shows a pronounced hysteresis loop [7,10–12]. For the remaining divalent transition metals ($T = \text{Mn, Cu, Zn, Cd}$), pillared compounds based on $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ has not been reported. In this contribution the preparation and characterization of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ frameworks with $T = \text{Mn, Zn}$ and Cd are discussed. The study of layered cyanometalates is an active research area in solid state chemistry from decades ago [13]. The obtained solids were characterized from chemical analyses, X-ray energy-disperse spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR), Raman, UV–Vis, magnetic, thermogravimetric (TG), scanning electron microscopy (SEM) and CO_2 and H_2 adsorption data.

2. Experimental section

The materials under study were prepared in two stages. Firstly, the layered structure $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ is obtained, and then the pyrazine pillars between neighboring layers are incorporated. The starting layered solids, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, are obtained by mixing 0.1 M aqueous solutions of $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and TCl_2 ($T = \text{Mn, Cd}$) or ZnSO_4 under continuous stirring. The precipitated solid is then separated from the mother liqueur and washed several times with distilled water in order to remove all the accompanied ions. For the second stage, the formed layers are separated (detached) in a 0.3 M solution of citric acid followed by addition, drop by drop, of a diluted solution of ammonium hydroxide solution (20% v/v) until the precipitate disappearance. A solution of pyrazine (0.07 M) is then added under stirring and the formation of the pillared solid is achieved when the solution pH is adjusted to be in the 4–5 range, by adding the appropriate amount of diluted citric acid. The precipitate formed within the mother liqueur is then maintained for 12 h at 60°C in a sealed flask before the solid fraction separation by centrifugation at room temperature. The obtained product is washed several times with distilled water and then air dried until it had constant weight. From 5 mmol of both the complex anion and the involved metal, and 0.07 mmol of pyrazine, about 100 mg of dried solid were obtained. That amount of dried solid represents a yielding of 40%, 49%, and 58% for Mn, Zn and Cd, respectively. The samples prepared according to that synthetic route were characterized from chemical analyses, EDS, XRD, IR, Raman, UV–Vis, TG, SEM and adsorption data.

EDS spectra were recorded with a Noran analytical system coupled to a SEM microscope from Jeol (Japan). This microscope was also used to obtain the SEM images. The elemental analyses were carried out with a Fisons Elemental Analyzer Model EA1108, using He as carrier/reference gas at a flow rate of 120 mL/min, and a TCD detector. The TG curves were run using a high resolution TA Instrument (Hi-ResTM) thermo-gravimetric analyzer TGA 2950 and instrument control software thermal advantage version 1.1A. The TGA 2950 was used in dynamic rate mode where the heating rate is varied dynamically according to a ramp in response to the derivative of weight change (as derivative increases, heating rate is decreased and vice versa). The heating rates were constrained to be at the 0.001 to 5 K/min range with an instrumental resolution of 5. The furnace purge was nitrogen using flow rates of 100 mL/min. IR spectra were collected by the KBr pressed disk technique using an FT spectrophotometer (Spectrum One from Perkin–Elmer). Raman spectra were collected in the $3500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ frequency range, an Almaga XR dispersive Raman spectrometer equipped with an Olympus microscope (BX51) was used to obtain the Raman spectra. An Olympus $\times 50$ objective (N.A. = 0.80) was used both for focusing the laser on the sample and collecting the scattered light in a 180° backscattering configuration. The scattered light was detected by a charge coupled device (CCD)

detector, thermoelectrically cooling to -50°C . The spectrometer used a grating (675 lines/mm) to resolve the scattered radiation and a notch filter to block the Rayleigh light. Raman spectra were accumulated over 25 s with a resolution of $\sim 4\text{ cm}^{-1}$. The excitation source was 532 nm radiation from a Nd:YVO₄ laser (frequency-doubled) and the incident power at the sample was of $\sim 2.5\text{ mW}$. UV–Vis spectra were recorded with a Perkin–Elmer spectrometer using the integration sphere method.

The CO_2 and H_2 adsorption data were recorded using an ASAP 2020 analyzer (from Micromeritics). Sample tubes of known weight were loaded with an appropriate amount of sample, $\sim 40\text{ mg}$, and sealed using TranSeal. Previous to the CO_2 and H_2 adsorption, the samples were degassed on the ASAP analyzer at room temperature until a stable outgas rate below $1\text{ }\mu\text{m Hg}$ was obtained. The degassed sample and sample tube were weighed and then transferred back to the analyzer (with the TranSeal to prevent exposure of the sample to air). After volume measurement with He, the degassing was continued for 24 h at 60°C in the analysis port. Measurements were performed at 75 K in liquid N_2 for H_2 and at 273 K within an ice-water bath for CO_2 .

The XRD powder patterns were recorded in the Bragg–Brentano geometry using $\text{CuK}\alpha$ radiation and a D8 Advance (from

Table 1
Crystallographic data for the refined structures.

Data collection	D8 Advance (from Bruker)	
Diffractometer	Graphite	
Monochromator	$\text{CuK}\alpha = 1.54183$	
Wavelength (Å)	5–90	
2θ range (deg)	0.025	
Step size (deg)	15	
Time per step (s)		
	Zn[Ni(CN) ₄] · 2pyz	Mn[Ni(CN) ₄] · 2pyz
<i>Unit cell</i>		
Space group	Pnc2	Pnc2
Parameter (Å)	$a = 6.8199(2)$ $b = 13.9699(3)$ $c = 7.2927(2)$	$a = 6.7808(2)$ $b = 13.9571(4)$ $c = 7.2607(2)$
V (Å ³)	694.8(1)	687.1(2)
Z	2	2
<i>Refinement</i>		
Number of contributing reflections	318	312
Number of distance constraints	4	4
Number of refined parameters		
Structural parameters	41	41
Profile parameters	10	10
Rexp	2.50	3.28
Rwp	5.82	7.21
RB	4.59	7.35
S	2.32	2.19
	Cd[Ni(CN) ₄] · 2pyz	
<i>Unit cell</i>		
Space group	Pnc2	
Parameter (Å)	$a = 6.9776(2)$ $b = 14.1719(3)$ $c = 7.4717(2)$	
V (Å ³)	738.8(4)	
Z	2	
<i>Refinement</i>		
Number of contributing reflections	334	
Number of distance constraints	4	
Number of refined parameters		
Structural parameters	41	
Profile parameters	10	
Rexp	3.41	
Rwp	9.7	
RB	8.9	
S	2.8	

Bruker). Some XRD powder patterns were collected at the XPD-10B beamline at the LNLs synchrotron radiation facility (Campinas, Brazil), under vacuum (10^{-6} mmHg) at room temperature and at 50, 120 and 170 °C. The wavelength used was 1.549830 Å (7.9998 keV). All the patterns were collected from 5° to 100°/2θ with a step size of 0.025°. The experimental details are summarized in Table 1. The crystal structures were solved *ab initio*

by direct methods using the program SHELXS [14] from extracted intensities according to the Le Bail method [15]. Physical considerations and information from the remaining techniques were used in order to select the appropriate structural models to be refined, and then to check the obtained structure. The structural refinement from these XRD powder patterns was performed with the Rietveld method using the FullProf program [16] and pseudo-Voigt peak shape function. Peak profiles were calculated within 10 times the full width at half maximum (FWHM). The background was modeled by a third-order polynomial. The interatomic C–N and Ni–C distances were constrained to take values within certain limits considering results from single crystal studies of cyanometallates [17]. The materials framework 3D illustration and the available free spaces and slit size were calculated from the refined crystal structure.

3. Results and discussion

3.1. Nature of the solids under study

The obtained powders have characteristic colors: yellow-greenish for Mn and Zn, and yellow for Cd. These colors indicate the occurrence of a pronounced light absorption in the blue spectral region, probably related to photo-induced metal-to-ligands charge transfer processes. This was confirmed from the recorded UV-Vis spectra (Fig. 1). Transition metal cyanide complexes show intense metal-to-ligands charge transfer absorption bands in that region [18]. From EDS analyses atomic metal ratios close to 1:1 were obtained, corresponding to the expected formula unit $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ for the layered structures. IR spectra (discussed below) revealed that pyrazine was incorporated into the formed solids as a bridge ligand between metal centers. The coordination of pyrazine to a metal center leads to detectable

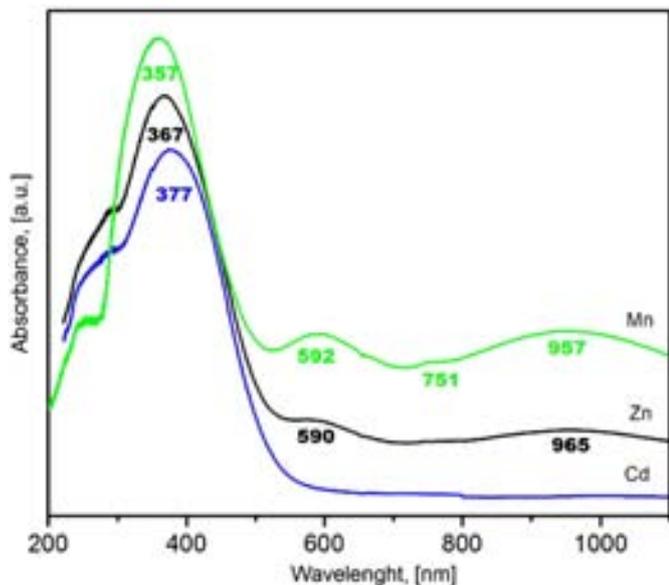


Fig. 1. UV-Vis spectra for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$. For Mn and Zn weak bands above 500 nm characteristic of the Ni(II) atom, d^8 ion, in a slightly distorted octahedral environment are observed. The strong bands below 500 nm were ascribed to metal-ligand charge transfers.

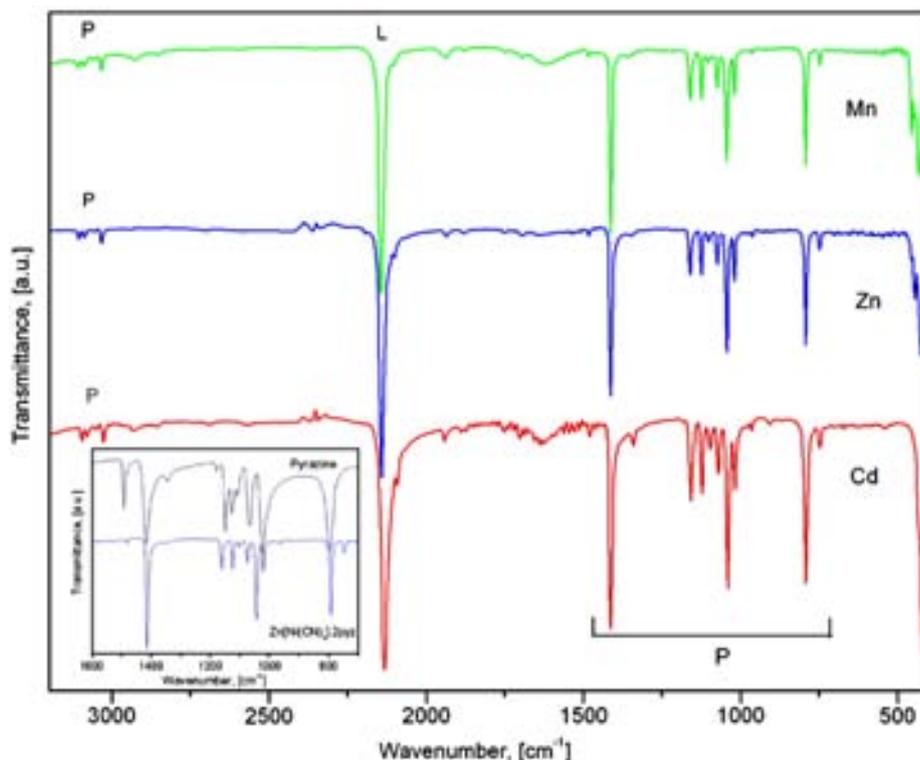
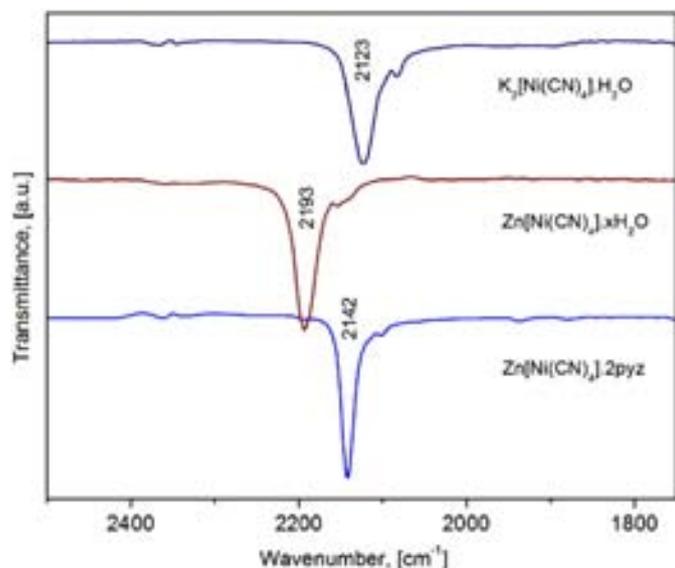
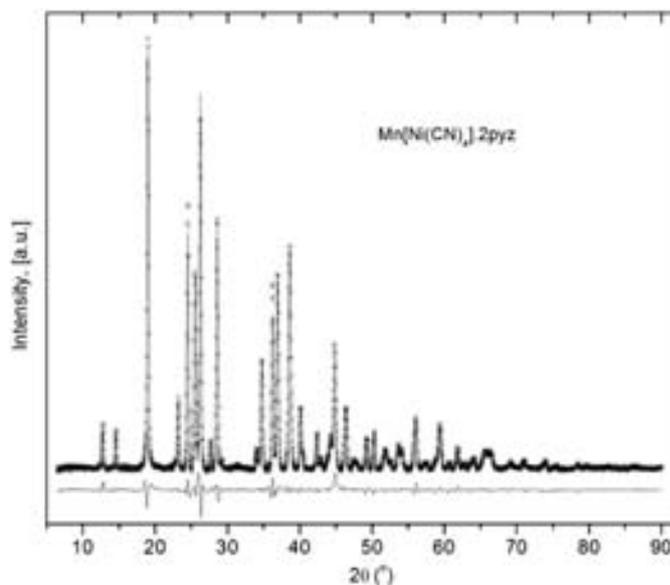


Fig. 2. IR spectra for $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$. These spectra can be considered as formed by the contributions from the layered structure ($T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$), and the pyrazine molecules (P). The intense band in the 2200–2100 spectral region (L) corresponds to the $\nu(\text{CN})$ vibration. Inset: IR spectra for pyrazine and $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. On the pyrazine coordination to the metal centers pronounced changes are observed for pyrazine ring vibrations accompanied of frequency shift for their absorption bands.

Table 2Frequencies in (cm^{-1}) for the IR absorption bands corresponding to the layers of the studied series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$.

Compound	[Ni(CN) ₄]			pyz ^a					
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NiC})$	$\delta(\text{NiCN})$	$\nu(\text{CH})$	ν_{ring}	γ_{ring}	δ_{ring}	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
K ₂ [Ni(CN) ₄] · H ₂ O	2123	457 ^b	418						
Mn[Ni(CN) ₄] · xH ₂ O	2156	479	439						
Zn[Ni(CN) ₄] · xH ₂ O	2193	572	459						
Cd[Ni(CN) ₄] · xH ₂ O	2140	549	433						
pyz	–	–	–	3083 3061 3011 2971	1492 1417	1150	1024	1125 1065	795
Mn[Ni(CN) ₄] · 2pyz	2144	546 ^c	434	3109 3090 3059 3034	1483 1414	1162 1020 749 458 ^b 447 ^b	1046	1125 1075	794
Zn[Ni(CN) ₄] · 2pyz	2142	543 ^c	424	3107 3088 3058 3034	1414	1161 1020 749 457 ^b 447 ^b	1044	1125 1075	793
Cd[Ni(CN) ₄] · 2pyz	2132	540 ^c	420	3097 3080 3050 3027	1415	1160 1020 749 435	1041	1124 1073	792

^a Ref. [19].^b Shoulder.^c Very weak band.**Fig. 3.** Frequency shift for the $\nu(\text{CN})$ stretching band on the Zn atom coordination to the N ends of the CN groups and then when the pyrazine molecule coordinates the metal centers on neighboring layers.**Fig. 4.** XRD powder patterns, experimental and fitted, and their difference for $\text{Mn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$.

frequency shifts for some absorption bands of its IR spectrum [19]. The chemical analyses, which are summarized as follow, in %: Mn (Calc.: C, 38.14; N, 29.63; H, 2.13; Exp.: C, 37.7; N, 29.03; H, 1.81); Zn (Calc.: C, 37.11; N, 28.85; H, 2.07; Exp.: C, 36.36; N, 27.08; H, 1.73); Cd (Calc.: C, 33.10; N, 25.73; H, 1.85; Exp.: C, 32.84; N, 24.38;

H, 1.50) indicated that two pyrazine molecules per formula unit of metal tetracyanonickelate are present in the solids. This is consistent with the TG data where the weight lost on heating, before the metal cyanide decomposition, corresponds to the evolution of two pyrazine molecules per formula unit (discussed

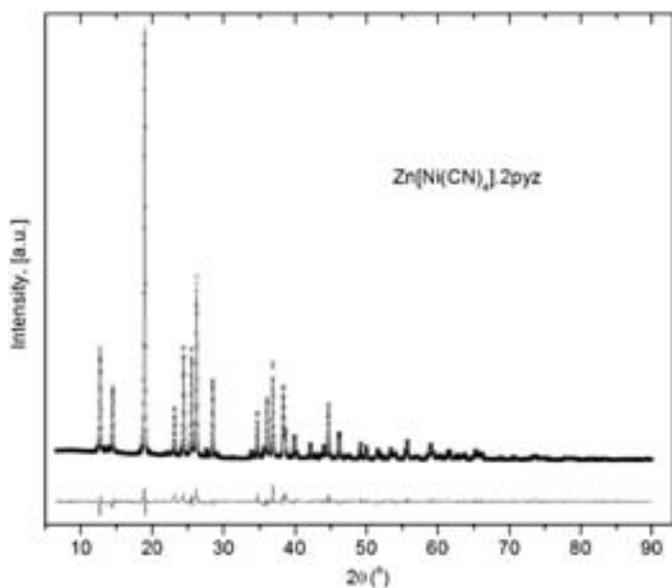


Fig. 5. XRD powder patterns, experimental and fitted, and their difference for $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$.

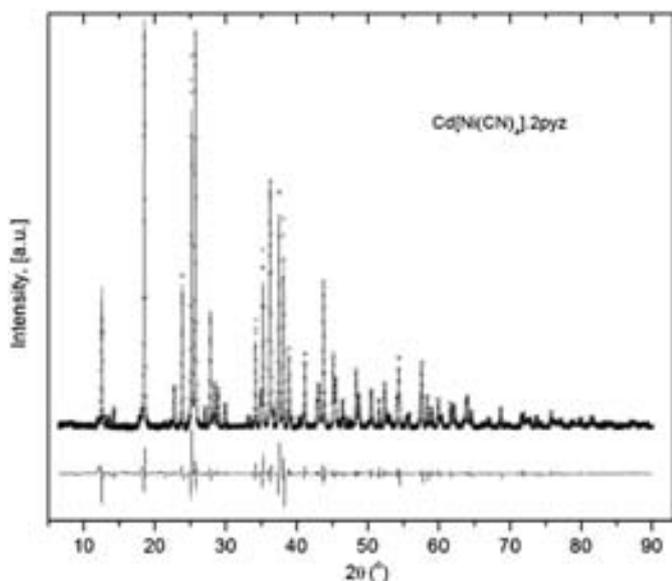


Fig. 6. XRD powder patterns, experimental and fitted, and their difference for $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$.

below). According to both TG and IR data, all the samples were found to be anhydrous solids, and the overall formula unit results $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. The morphology of the formed powders, as detected from SEM images (see Supplementary information), is typical of crystalline materials formed by single particles of well defined faces and edges, which was corroborated from XRD patterns (discussed below).

3.2. IR and Raman spectra

Fig. 2 shows the IR spectra for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. These spectra can be considered as the contributions from the two involved building units, the layered structure, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, and the pyrazine molecule as bridge ligand. The incorporation of pyrazine

Table 3

Atomic positions and temperature (Biso) and occupation (Occ) factors for the refined crystal structures.

Composition	Site	x	y	z	Biso	Occ
$\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$						
Zn	2a	0	0	0.391(3)	1.94(2)	1
Ni	2b	0.5	0	0.887(2)	2.05(2)	1
C1	4c	0.659(6)	0.036(2)	0.702(4)	2.5(1)	1
N1	4c	0.781(4)	0.055(1)	0.593(3)	2.5(1)	1
C2	4c	0.314(5)	-0.026(2)	1.059(4)	2.5(1)	1
N2	4c	0.206(3)	-0.036(1)	1.173(3)	2.5(1)	1
N3	4c	0.147(2)	0.154(1)	0.375(6)	3.1(2)	1
C3	4c	0.017(3)	0.227(1)	0.413(6)	3.1(2)	1
C4	4c	0.355(2)	0.157(1)	0.390(8)	3.1(2)	1
C5	4c	0.121(2)	0.310(1)	0.381(8)	3.1(2)	1
C6	4c	0.427(3)	0.251(1)	0.423(4)	3.1(2)	1
N4	4c	0.314(2)	0.320(1)	0.413(5)	3.1(2)	1
O1	4c	0.578(3)	0.228(1)	0.259(4)	6.2(3)	0.489(1)
$\text{Mn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$						
Mn	2a	0	0	0.389(3)	1.65(3)	1
Ni	2b	0.5	0	0.887(4)	1.82(2)	1
C1	4c	0.666(4)	0.040(7)	0.702(2)	2.7(1)	1
N1	4c	0.794(5)	0.057(4)	0.602(2)	2.7(1)	1
C2	4c	0.318(3)	-0.027(4)	1.069(3)	2.7(1)	1
N2	4c	0.192(3)	-0.034(2)	1.175(4)	2.7(1)	1
N3	4c	0.152(3)	0.150(2)	0.380(6)	3.4(2)	1
C3	4c	0.020(4)	0.236(6)	0.412(3)	3.4(2)	1
C4	4c	0.354(4)	0.156(2)	0.394(5)	3.4(2)	1
C5	4c	0.117(6)	0.312(4)	0.385(2)	3.4(2)	1
C6	4c	0.420(4)	0.246(7)	0.429(3)	3.4(2)	1
N4	4c	0.317(4)	0.321(2)	0.415(2)	3.4(2)	1
$\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$						
Cd	2a	0	0	0.399(2)	1.54(1)	1
Ni	2b	0.5	0	0.886(3)	1.96(2)	1
C1	4c	0.658(2)	0.035(3)	0.696(2)	2.5(2)	1
N1	4c	0.772(6)	0.054(3)	0.592(4)	2.5(2)	1
C2	4c	0.316(3)	-0.029(3)	1.060(2)	2.5(2)	1
N2	4c	0.203(4)	-0.040(4)	1.170(3)	2.5(2)	1
N3	4c	0.142(3)	0.158(2)	0.376(4)	3.0(1)	1
C3	4c	0.016(4)	0.225(6)	0.409(4)	3.0(1)	1
C4	4c	0.362(2)	0.157(1)	0.405(4)	3.0(1)	1
C5	4c	0.119(3)	0.309(4)	0.387(3)	3.0(1)	1
C6	4c	0.430(4)	0.252(2)	0.430(4)	3.0(1)	1
N4	4c	0.322(2)	0.312(3)	0.423(3)	3.0(1)	1

into the solids is detected by the presence of a set of sharp absorption bands in the $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ spectral region, ascribed to $\nu(\text{CH})$ vibrations, clearly shifted to upward frequencies in comparison with the free pyrazine. The coordination bond formation involves the charge donation to the metal centers, which is partially removed from the pyrazine ring. This is the reason for $\nu(\text{C-H})$ vibrations incremental frequency observed as weak absorption bands above 3000 cm^{-1} (Fig. 2). Vibrations involving the pyrazine ring display a pattern of bands below 1500 cm^{-1} (Fig. 2) in which practically all bands undergo noticeable shifts and large changes in the absorption bands intensity (Fig. 2, Inset). The same behavior was observed from the recorded Raman spectra (see Supplementary information).

Among pyrazine ring vibrational pattern, δ and γ modes are the most affected (Table 2), in total agreement with a classic harmonic oscillator model of IR vibrations, which explains the observed frequency shift as an increase on the strain as a consequence of (pyz) N-T bond formation. Worthy of note are a couple of bands (457 and 447 cm^{-1}) displayed as shoulders in the low frequency region of the spectra when $T = \text{Mn}$ and Zn . Their presence at these specific frequencies points out the possibility of an asymmetric N_{ring} coordination to the metal, i.e., although bridging, one of the

Table 4
Distances (Å) and bond angles (deg) for the refined structures.

	Bond distance (Å)	Angles (deg)	
Zn[Ni(CN) ₄] ₂ ·2pyz	Ni–C1 = 1.811(2)	C1–Ni–C2 = 172.3(2)	N2–Zn–N3' = 91.5(2)
	Ni–C2 = 1.822(4)	C1–Ni–C1' = 83.2(8)	Zn–N1–C1 = 146.9(6)
	Zn–N1 = 2.239(1)	C1–Ni–C2' = 92.6(6)	Zn–N2–C2 = 159.5(1)
	Zn–N2 = 2.182(4)	C2–Ni–C2' = 92.8(1)	Zn–N3–C3 = 112.8(1)
	Zn–N3 = 2.379(1)	Ni–C1–N1 = 171.9(8)	Zn–N3–C4 = 116.4(8)
	C1–N1 = 1.172(1)	Ni–C2–N2 = 173.9(3)	N3–C3–C5 = 104.9(1)
	C2–N2 = 1.115(3)	N1–Zn–N1' = 97.3(8)	C3–C5–N4 = 124.0(4)
	N3–C3 = 1.381(4)	N1–Zn–N2 = 172.4(7)	C5–N4–C6 = 122.4(6)
	C3–C5 = 1.383(7)	N1–Zn–N2' = 88.1(5)	N4–C6–C4 = 119.9(8)
	C5–N4 = 1.345(3)	N1–Zn–N3 = 90.1(1)	C6–C4–N3 = 112.5(1)
	N4–C6 = 1.238(6)	N1–Zn–N3' = 93.5(5)	C4–N3–C3 = 126.9(8)
	C6–C4 = 1.419(1)	N2–Zn–N2' = 86.8(1)	
	C4–N3 = 1.427(4)	N2–Zn–N3 = 84.4(4)	
	Mn[Ni(CN) ₄] ₂ ·2pyz	Ni–C1 = 1.839(2)	C1–Ni–C2 = 173.3(9)
Ni–C2 = 1.846(3)		C1–Ni–C1' = 86.2(6)	Mn–N1–C1 = 146.3(3)
Mn–N1 = 2.230(6)		C1–Ni–C2' = 92.9(6)	Mn–N2–C2 = 160.3(1)
Mn–N2 = 2.081(3)		C2–Ni–C2' = 88.6(3)	Mn–N3–C3 = 116.4(4)
Mn–N3 = 2.334(4)		Ni–C1–N1 = 168.6(2)	Mn–N3–C4 = 119.4(2)
C1–N1 = 1.156(2)		Ni–C2–N2 = 171.5(3)	N3–C3–C5 = 109.5(1)
C2–N2 = 1.154(1)		N1–Mn–N1' = 92.2(1)	C3–C5–N4 = 124.3(2)
N3–C3 = 1.515(2)		N1–Mn–N2 = 172.0(2)	C5–N4–C6 = 118.7(3)
C3–C5 = 1.263(4)		N1–Mn–N2' = 92.5(3)	N4–C6–C4 = 124.7(3)
C5–N4 = 1.379(3)		N1–Mn–N3 = 88.6(2)	C6–C4–N3 = 113.5(2)
N4–C6 = 1.262(5)		N1–Mn–N3' = 93.6(2)	C4–N3–C3 = 121.9(1)
C6–C4 = 1.357(5)		N2–Mn–N2' = 83.4(4)	
C4–N3 = 1.376(1)		N2–Mn–N3 = 84.7(1)	
Cd[Ni(CN) ₄] ₂ ·2pyz		Ni–C1 = 1.864(2)	C1–Ni–C2 = 172.8(4)
	Ni–C2 = 1.872(2)	C1–Ni–C1' = 80.8(3)	Cd–N1–C1 = 146.7(1)
	Cd–N1 = 2.279(4)	C1–Ni–C2' = 93.7(2)	Cd–N2–C2 = 157.5(1)
	Cd–N2 = 2.292(4)	C2–Ni–C2' = 92.1(3)	Cd–N3–C3 = 112.0(2)
	Cd–N3 = 2.454(3)	Ni–C1–N1 = 172.2(1)	Cd–N3–C4 = 112.4(3)
	C1–N1 = 1.144(2)	Ni–C2–N2 = 175.1(1)	N3–C3–C5 = 104.3(2)
	C2–N2 = 1.149(2)	N1–Cd–N1' = 101.5(1)	C3–C5–N4 = 120.4(2)
	N3–C3 = 1.317(3)	N1–Cd–N2 = 170.5(4)	C5–N4–C6 = 129.5(2)
	C3–C5 = 1.400(2)	N1–Cd–N2' = 87.5(3)	N4–C6–C4 = 118.3(3)
	C5–N4 = 1.442(3)	N1–Cd–N3 = 91.1(3)	C6–C4–N3 = 109.6(2)
	N4–C6 = 1.137(4)	N1–Cd–N3' = 93.9(4)	C4–N3–C3 = 129.8(2)
	C6–C4 = 1.439(6)	N2–Cd–N2' = 83.4(4)	
	C4–N3 = 1.550(3)	N2–Cd–N3 = 85.6(3)	

coordination interaction is a very weak one [20]. On the other hand, in the case of Cd there is just a weak shoulder at 435 cm⁻¹, and there are no bands in this region which can support a bridging mode [19].

Regarding the layered structure contribution to the IR spectra of the pillared compositions, it is convenient to follow the changes in the spectrum on the *T* metal coordination to the N ends of the starting [Ni(CN)₄]²⁻ building block during the layers preparation, and then on the pyrazine pillars incorporation between the layers. The formation of the layered structure from the solutions of [Ni(CN)₄]²⁻ and *T*²⁺ is detected as an upward shift for the ν(CN) vibration, which amounts 33 (Mn), 70 (Zn) and 17 (Cd) cm⁻¹ (Fig. 3, Table 2). The binding of the metal (*T*) to the N end involves charge donation from the 5σ orbital of the CN group which has certain anti-bonding character. From this fact, the ligand-to-metal charge donation is detected as a frequency increase for the IR allowed *E_u* ν(CN) vibration. The observed frequency shift depends on the ability of the involved *T* metal to subtract charge from the CN group. For Zn the highest ν(CN) frequency shift (70 cm⁻¹) was observed (Fig. 3). The 4s orbital of the Zn atom has a relatively low energy to be able the charge redistribution within the atom, receiving charge from its 3d orbitals, to allow the ligand-to-metal

charge donation in the resulting partially unoccupied metal 3d orbitals. The charge redistribution within the Zn atom results from an induced effect by the metal-ligand interaction. These 3d orbitals have a high ability to receive electron density from the 5σ orbital of the CN group to favor a 3d¹⁰ electronic configuration in the Zn atom. This could explain the large frequency shift, of 70 cm⁻¹, observed when the layered structure is formed from Zn atoms. For Cd, which has a larger ionic radius and a lesser polarizing power, the frequency shift is significantly less pronounced, of only 17 cm⁻¹. The low frequency IR allowed vibrations ν(NiC) (*E_u*) and δ(NiCN) (*E_u*) are also sensitive to the salt formation with the metal at the N end but with a smaller frequency shift (Table 2). The charge removal from the ligand at the N end induces a greater π-back donation at the C end and this strengthens the Ni–C bond and an increase for the ν(NiC) frequency is detected. This is a well-known induced effect in hexacyanometallates [21,22]. From Raman spectra the same behavior is observed (see Supplementary information).

The water-replacing ligands to the *T* metal have an inverse effect. The charge donated by the N donor ligand (pyrazine) in comparison with O donor ligand (water) reduces the metal ability to subtract charge from the CN group and this is detected as a

decrease for the $\nu(\text{CN})$ frequency in both IR and Raman spectra. The same evidence is obtained when IR spectra of anhydrous and hydrated layered solids are compared with the one to pyrazine containing composition (see Supplementary information). In the studied series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ that frequency decrease is 7 (Mn), 51 (Zn), 8 (Cd) cm^{-1} (see Fig. 3 and Table 2). The pyrazine coordination to the metal centers leads to a pronounced charge redistribution in the $T\text{-N-C-Ni}$ chain, particularly pronounced for Zn. The same behavior was observed from the Raman data. The pyrazine molecule interaction with the Ni atom takes place through the metal partially occupied $3d_z^2$ orbital, with probably a minor effect on the frequency for the $\nu(\text{CN})$ stretching vibration. This vibration mainly involves metal orbitals located on the layer plane.

3.3. Crystal structures

The materials under study are obtained as polycrystalline powders. From the recorded XRD powder patterns the unit cell of these powders were found to be orthorhombic. That unit cell agrees with the observed morphologies for the formed microcrystals. The recorded SEM images correspond to materials with an orthorhombic structure (see Supplementary information). A crystal model in the space group $Pnc2$, consistent with the above discussed spectroscopic information was derived from the extracted intensities using the Le Bail method [14]. Physical considerations were also used to restraint the variation limits for the Ni–C and C–N interatomic distances and C–Ni–C and Ni–C–N bond angles. Due to the nature of the bonding structure, for the Ni–C–N chain no large deviations from the linearity are expected. Figs. 4–6 show the experimental and fitted XRD powder patterns and their differences for the studied series of compounds. The obtained values for the figures of merits corresponding to these fitting are reported in Table 1. These values are not too low as those usually obtained from single crystals XRD structure refinements but are acceptable for structural studies from XRD powder patterns. In Table 3 the refined atomic positions and thermal and occupation factors are summarized. The calculated bond distances and angles are given in Table 4.

Fig. 7 shows the atomic packing within the unit cell for this series of materials. Both Ni and T metals are found with a pseudo-octahedral coordination, $\text{NiC}_4(\text{N}_2)_{\text{pyz}}$ and $T(\text{N}_4)\text{CN}(\text{N}_2)_{\text{pyz}}$, respectively. All the pyrazine molecules are forming bridges between Ni and T metals in the interlayers region, Ni–pyrazine–T. Along the c axis, the pyrazine molecules are found stacked according to a crossed configuration. In the 3D structure of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$, the layers of $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ appear are rippled sheets related to a deviation for the N–T–N chains from the linearity, $\angle \text{N-T-N} = 174.5^\circ$, quite different from the structural feature of a layered structure, like $T[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Carbon and N atoms in the CN groups are involved in a triple bond, and also Ni and the CN ligand due to the π -back bonding interaction with participation of two t_{2g} orbitals from the Ni atoms. In consequence, the Ni–C–N chain shows a relatively high rigidity. A higher flexibility and deviation from the linearity for the N–T–N angle are possible due to the nature of the involved T–N interaction, a single σ bond. To that deviation also a different bonding interaction of the pyrazine molecule with T and Ni atoms could be contributing.

The observed crystal structure found for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ is quite different from that proposed for $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{pyz}$ with $T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [7–12] where the pyrazine molecule only coordinates T metal centers on neighboring layers while the Ni atoms remain free of interaction with the pyrazine molecule. The crystal structure of this last series is based on a tetragonal unit cell, where the linearity for the T–N–C–Ni chains is

preserved. This suggests that the above mentioned rippled sheets structure for the studied series of orthorhombic solids is related to a different bonding interaction for the pyrazine molecule with both T and Ni atoms.

Conclusive evidence on the octahedral coordination for the Ni atom, at least for Mn and Zn is obtained from the UV–Vis spectra. Fig. 1 shows the diffuse reflectance spectra for the series of

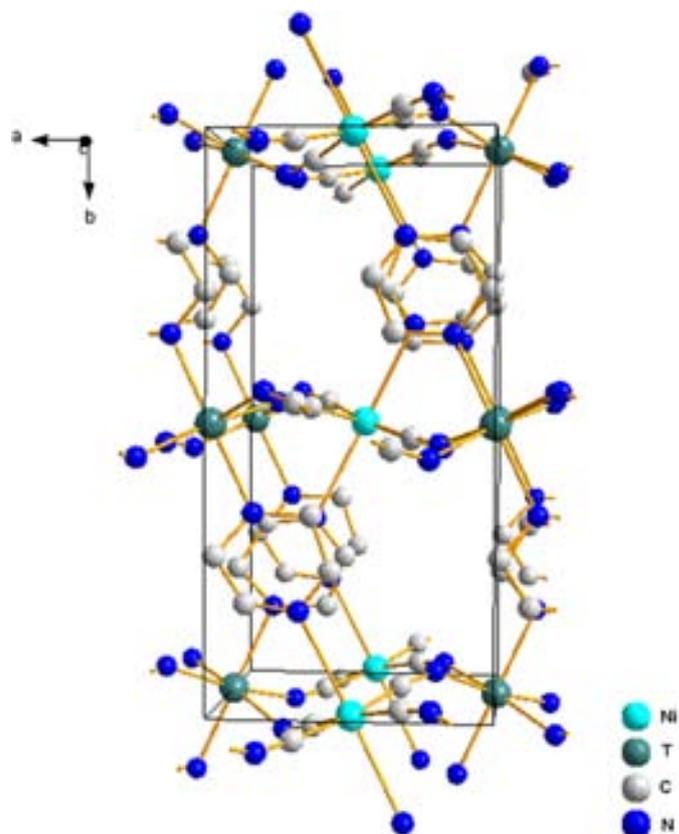


Fig. 7. Atomic packing within the orthorhombic unit cell for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$.

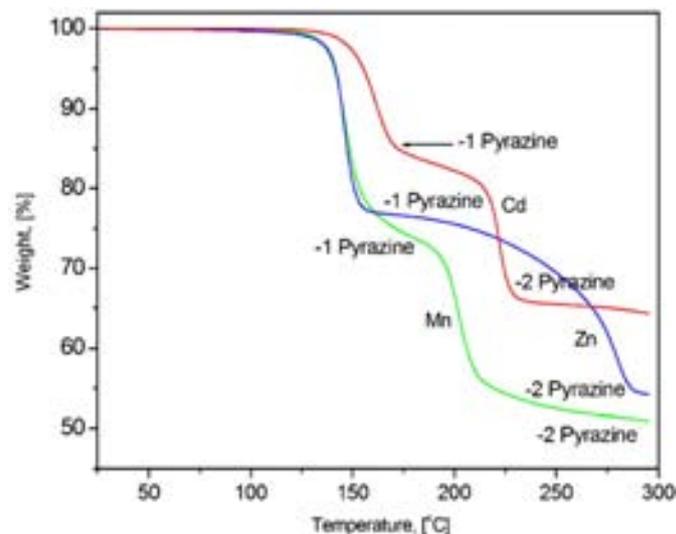


Fig. 8. TG curves for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. From about 130°C a first pyrazine molecule evolves to form a mono-pyrazine complex salt. The evolution of the second pyrazine molecule is detected for a heating of 160°C for Mn and at higher temperatures for Zn and Cd.

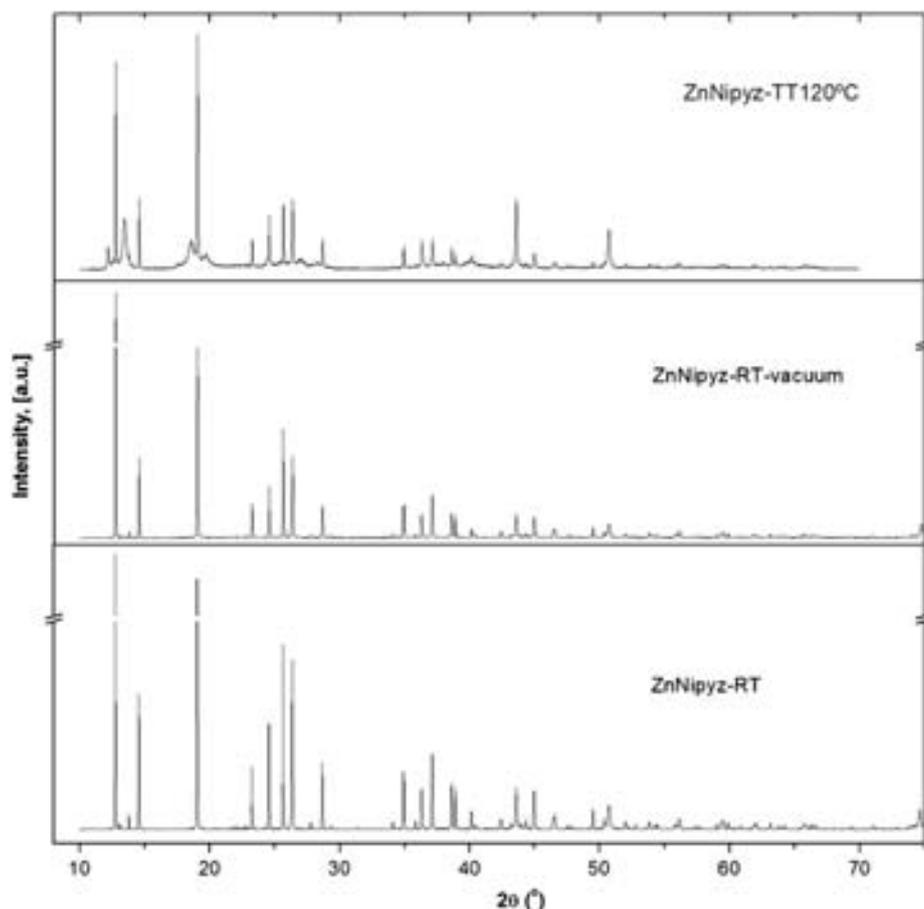


Fig. 9. XRD powder patterns for $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ recorded at room temperature for the initial sample in air, under vacuum, and after a heating of 120 °C also under vacuum. On the sample heating at 120 °C a pyrazine molecule evolves and a new structure appears. The pattern recorded for a heating of 170 °C (not shown) corresponds to a material amorphous to XRD.

studied solids. For Mn and Zn bands characteristic of $3d^8$ Ni (II) ion in a slightly distorted octahedral geometry are observed. For Cd such $d-d$ transitions do not appear or are very weak. The intense bands observed in the ultraviolet-blue region were ascribed to metal-to-ligand charge transfer (CT) transitions, usually observed in transition metal cyanides [18]. For $T = \text{Zn}$, only two of the three expected $d-d$ transitions are detected, at 965 and 590 nm, assigned to ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$, ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$. The third transition probably is obscured by the CT band. When $T = \text{Mn}$, besides the already mentioned bands, there is a weak transition at 751 nm assigned to ${}^1E_g(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}(\text{F})$ spin-orbit coupled transition.

The results obtained from the UV-Vis spectra are corroborated by the values for the room temperature magnetic moment in the studied series of solids, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. For $T = \text{Mn}$ and Zn net magnetic moment of 8.1 and 2.71 μB , respectively, were obtained, while to Cd practically a diamagnetic behavior results. This atypical feature for Cd could be attributed to a particularly weak interaction of the pyrazine molecule with the Ni atom for the Cd containing solid. According to the involved frequency shift in the IR spectra on the pyrazine molecule incorporation between neighboring layers, to Cd the weakest metal-ligand interaction corresponds (see Table 2).

3.4. Thermal stability

Fig. 8 shows the TG curves for the studied series of orthorhombic solids, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. The absence of weight lost

Table 5

Cell parameters (Å) calculated from XRD patterns recorded at room temperature under vacuum before and after a heating of 120 °C.

Compounds	Room temperature (RT)	RT—under vacuum	RT—vacuum after a heating of 120 °C
$\text{Mn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$	$a = 6.782$ $b = 13.952$ $c = 7.259$	$a = 6.780$ $b = 13.950$ $c = 7.258$	$a = 6.777$ $b = 13.950$ $c = 7.256$
$\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$	$a = 6.813$ $b = 13.958$ $c = 7.286$	$a = 6.815$ $b = 13.957$ $c = 7.284$	$a = 6.811$ $b = 13.951$ $c = 7.283$
$\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$	$a = 6.981$ $b = 14.178$ $c = 7.476$	$a = 6.980$ $b = 14.176$ $c = 7.475$	$a = 6.980$ $b = 14.177$ $c = 7.473$

below 100 °C confirms their anhydrous nature. The materials framework has no available coordination sites to allow a high stabilization of water molecules in their structure, and weakly bonded water molecules usually evolve for heating temperatures below 100 °C. From about 130 °C a pronounced weight lost is detected which ends above 140 °C for Mn and Zn, and close to 160 °C for Cd. That weight lost corresponds to the evolution of a pyrazine molecule per formula unit. The evolution of the second

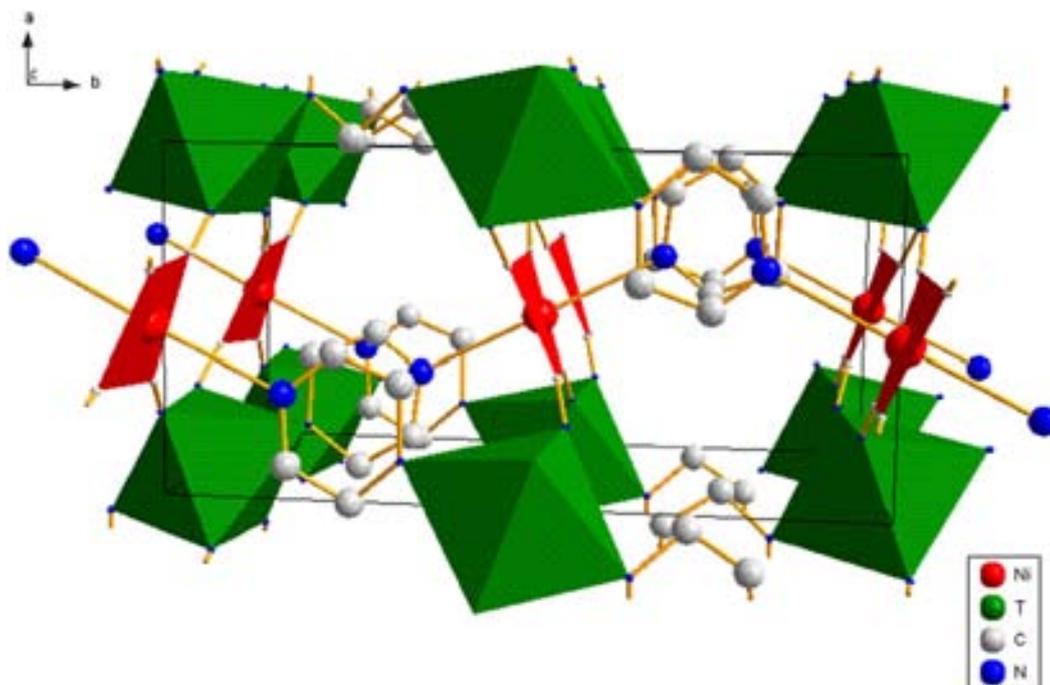


Fig. 10. Porous framework for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$. The available free volume is formed by relatively small cavities.

pyrazine molecule begins from about 190 °C for Mn and Zn and at slightly higher temperature for Cd.

XRD powder patterns recorded at room temperature under a vacuum of 10^{-6} mmHg for samples without previous heating and after heat treatments in vacuum at 120 °C are shown in Fig. 9 for $T = \text{Zn}$. The analog patterns for Mn and Cd are available from Supplementary information. In Table 5 the cell parameters calculated from these XRD patterns are summarized. The sample evacuation or its heating up to a moderate temperature, 50 °C, for instance, has no effect on the material framework. For samples heated at 120 °C a new phase appears, ascribed to the evolution of a pyrazine molecule to form the mono-pyrazine complex salt $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{pyz}$.

3.5. Framework, adsorption data and free volume accessibility

As already mentioned, the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{pyz}$ with $T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ has been evaluated for the hydrogen storage [8,9]. The porous framework of these pillared compounds result accessible for N_2 and H_2 . The distance between neighboring pyrazine pillars is close to 9 Å, sufficient to accommodate the N_2 and H_2 molecules with 2.9 and 2.4 Å of van der Waals diameters, respectively [8]. According to the refined crystal structures, the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ has a relatively compact framework (see Fig. 10). Three factors contribute to reduce the pore size for this framework: (a) the presence of pyrazine molecules as bridge group linking all the available metal centers on neighboring layers; (b) their sloped and crossed configuration which reduces the layer to layer distance; and (c) the rippled sheets form resulting for these layers. This last feature is also responsible for the formation of pores of irregular shape. The maximum slit width for the formed pores remains below 4 Å, for the region between neighboring pyrazine molecules, which, from preliminary adsorption studies, was found to be insufficient to allow the pore accessibility for the nitrogen molecule. From this fact, the pore accessibility study was also carried out for CO_2 and H_2 . Carbon dioxide, along the O–C–O axis, has a relatively small effective cross section, sufficient to

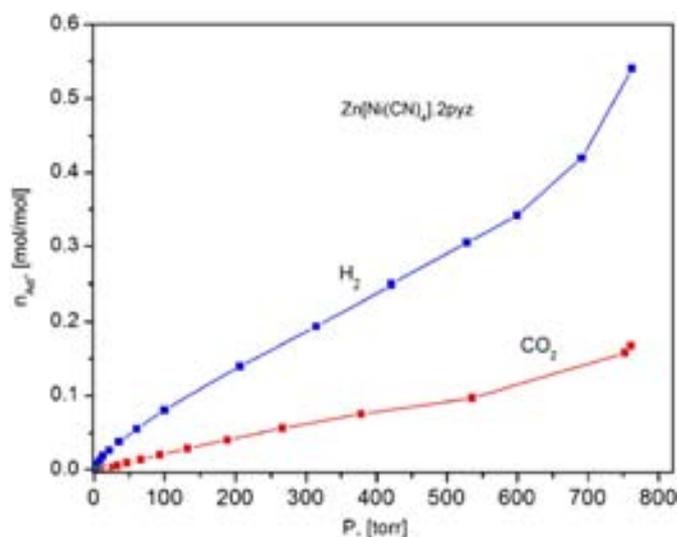


Fig. 11. H_2 and CO_2 adsorption curves for $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. The porous framework of this material results inaccessible to CO_2 , and practically also to H_2 . These adsorption curves were recorded at 75 and 273 K for H_2 and CO_2 , respectively, and with a large equilibrium time (60 s) but due to a low diffusion rate for the adsorbate in the material framework, evidence of kinetic effects are appreciated. An analogue behavior was observed for $\text{Mn}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ and $\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$.

allow its adsorption in narrow cavities [23]. Fig. 11 shows the recorded H_2 and CO_2 adsorption curves for Zn as representative of the studied series of orthorhombic solids, $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$. The free space available in the materials framework appears to be practically inaccessible to these two probe molecules. For H_2 the adsorption curve shows an increasing slope indicating the presence of pronounced kinetic effects, even for large equilibrium times, related to a very low H_2 diffusion rate through the narrow channels system. These H_2 and CO_2 adsorption data support the refined crystal structures for the materials under study. The non-availability of free metal coordination sites on the layers and the

relatively large electron charge density on the cavities surface formed by the CN and pyrazine bridges are probably responsible for the anhydrous nature of this series of compounds. That negative charge density generates certain repulsive interaction for the water molecule within the cavity. The water molecule has a kinetic diameter of about 2.65 Å, enough small to be possible its accommodation within the cavities of these materials.

4. Conclusions

Samples for the series $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{pyz}$ with $T = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$ were prepared and characterized. According to the refined crystal structures, the pyrazine molecule was found to be with a unique coordination mode, as bridge ligand between T and Ni atoms of neighboring layers. The incorporation of the pyrazine bridges between both metal centers leads to formation of rippled layers configuration, suggesting that the pyrazine molecule bonding interaction is stronger with the metal linked at the N end of the CN group. The resulting framework is relatively compact with a pore size below 4 Å. The H_2 adsorption in that framework shows pronounced kinetic effects and a low cavity filling related to a low H_2 diffusion rate in the system of narrow and irregular channel system. All these structural features were corroborated from IR and Raman spectra, and TG data. These solids remain stable on heating up to 130 °C and its decomposition proceeds by the lost of a pyrazine molecule to form the mono-pyrazine complex salt, which has a crystalline structure, and then about 160 °C the evolution of the second pyrazine molecule is detected.

Supplementary information

Structural information derived from the crystal structures refinement has also been deposited at ICSD Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) (E-mail: crysdatafiz-karlsruhe.de) with CSD file numbers: 419941:Mn[Ni(CN)₄]·2pyz; 419943:Zn[Ni(CN)₄]·2pyz; 419942:Cd[Ni(CN)₄]·2pyz. Additional supplementary information is available free of charge via the Internet at doi:10.1016/j.jssc.2008.12.028.

Acknowledgments

A.L. acknowledges the support provided by CONACyT (Mexico) for her PhD studies. The help of C.P. Krap, R.Y. Sato-Berrú and J. Ocotlan-Flores for the CO_2 and H_2 adsorption, Raman and IR data collection, respectively, is highly appreciated. The authors thank Dr. N. Barba-Behrens for the experimental facility for UV-Vis and

magnetic data collection. This research was partially supported by the Projects SEP-2004-C01-47070, SEP-CONACyT-2007-61-541 and PAPIIT IN-119606. The authors thank E. Fregoso-Israel from IIM-UNAM for the DSC and TG data collection. Access to the LNLS synchrotron radiation facility (at Campinas, Brazil) is also acknowledged.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2008.12.028.

References

- [1] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Handbook of Layered Materials, Routledge Publishing, Taylor & Francis Group, USA, 2004.
- [2] F. Bergaya, B.K. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006.
- [3] D.S. Kim, P.M. Forster, G. Díaz de Delgado, S.-E. Park, A.K. Cheetham, Dalton Trans. (2004) 3365.
- [4] R. Ishii, Y. Shinohara, J. Mater. Chem. 15 (2005) 551.
- [5] S.M. Thomas, M.L. Occelli, Clays Clay Miner. 48 (2000) 304.
- [6] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, J. Mater. Chem. 6 (1996) 119.
- [7] V. Niel, J.M. Martínez-Agudo, M.C. Muñoz, A.B. Gaspar, J.A. Real, Inorg. Chem. 40 (2001) 3838.
- [8] Y. Li, Y. Liu, Y. Wang, Y. Leng, L. Xie, X. Li, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 3411.
- [9] J.T. Culp, S. Natesakhawat, M.R. Smith, E. Bittner, C. Matranga, B. Bockrath, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 7079.
- [10] G. Molnár, V. Niel, A.B. Gaspar, J.-A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J.J. McGarvey, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9701.
- [11] G. Molnár, V. Niel, J.-A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J.J. McGarvey, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 3149.
- [12] T. Tayagaki, A. Galet, G. Molnár, M.C. Muñoz, K. Tanaka, J.-A. Real, A. Bousseksou, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14859.
- [13] S.-I. Nishikiori, H. Yoshikawa, Y. Sano, T. Iwamoto, Acc. Chem. Res. 38 (2005) 227 and references therein.
- [14] G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination, Institute für Anorg. Chemie, Göttingen, Germany, 1997.
- [15] A.L. Le Bail, ESPOIR: A program for solving structures by Monte Carlo from powder diffraction data, in EPDIC-7, Barcelona, 2000 <<http://www.cristal.org/sdpc/espoir/S>>.
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, FullProf 2005 Program, Institute Louis Brillouin, Saclay, France, 2005.
- [17] T. Hasegawa, T. Iwamoto, J. Incl. Phenom. 6 (1988) 549.
- [18] E. Reguera, E. Marín, A. Calderón, J. Rodríguez-Hernández, Spectrochim. Acta A 68 (2007) 191.
- [19] T. Akyuz, S. Akyuz, J.E.D. Davies, J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem. 9 (1990) 349.
- [20] T. Otieno, S.J. Retting, R.C. Thompson, J. Trotter, Can. J. Chem. 67 (1989) 1964.
- [21] J. Balmaseda, E. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, M. Autie, Micropor. Mesopor. Mater. 96 (2006) 222.
- [22] J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, L.F. del Castillo, Micropor. Mesopor. Mater. 103 (2007) 57.
- [23] R.V.R.A. Ríos, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 3803.