



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE ENREJADOS METAL-ORGÁNICOS DE
1,4-BENCENODICARBOXILATOS DE COBALTO(II)**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. ELÍ SÁNCHEZ GONZÁLEZ

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

México, D. F. JUNIO 2015



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Martha Elena Sosa Torres

Vocal: Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Vocal: Dr. Ivan Castillo Pérez

Vocal: Dra. Ana Adela Lemus Santana

Secretario: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Balmaseda Era

Agradecimientos

Al CONACYT por la beca asignada 289042 para la realización de mis estudios de maestría.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IG100315 “Propiedades de líquidos sobreenfriados y sólidos de coordinación”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida para culminar este proyecto.

A los proyectos CONACYT 154626, CONACYT-CNPq 174247, CONACYT-SENER/Hidrocarburos 117333 y PAPIIT IN11813 por el financiamiento parcial en el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Jorge Balmaseda Era, por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto.

A la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino encargada del laboratorio de análisis térmicos del IIM.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez encargado del laboratorio de análisis de materiales del IIM.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz encargada del laboratorio de rayos X del IIM.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández por compartirnos su experiencia en el procesamiento y refinamiento de patrones de difracción de rayos X.

A la Q. Paulina Carmona Monroy por su colaboración en la síntesis de los TACos.

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

VII Congreso Nacional de Cristalografía, con el trabajo intitulado “**Análisis cuantitativo de fases en los productos de la reacción de formación de policarboxilatos metálicos**”. El cual tuvo lugar del 4 al 9 de mayo del 2014, en el Centro Internacional de Vinculación y Enseñanza de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco en Villahermosa, Tabasco, México.

XXIII International Materials Research Congress, con el trabajo intitulado “**Synthesis of a family of cobalt(II) 1,4-benzenedicarboxylates**”. El cual tuvo lugar del 17 al 21 de agosto del 2014, en Cancún, Quintana Roo, México.

The International Congress on Applications of Nanotechnology 2014, con el trabajo intitulado “**Equilibrium thermodynamics in the synthesis of a cobalt(II) porous coordination polymers family**”. El cual tuvo lugar del 29 de septiembre al 2 de octubre del 2014, en la Ciudad de México, México.

Contenido

1	Resumen.....	9
2	Introducción.....	10
3	Objetivos e hipótesis	11
3.1	Objetivo general	11
3.2	Objetivos particulares.....	11
3.3	Hipótesis	11
4	Antecedentes	12
4.1	Enrejados metal-orgánicos.....	12
4.1.1	Almacenamiento de gases	13
4.1.2	Separación	13
4.1.3	Catálisis	13
4.2	Síntesis de MOFs.....	14
4.3	Equilibrio químico en la síntesis de MOFs	15
4.4	Tereftalatos de cobalto.....	17
5	Desarrollo experimental	19
5.1	Síntesis solvotermal	19
5.1.1	Reactivos y materiales.....	19
5.1.2	Metodología de síntesis.....	20
5.2	Caracterización	22
5.2.1	Difracción de rayos X en polvos	22
5.2.2	Espectroscopia en el infrarrojo	22
5.2.3	Análisis termogravimétrico.....	22
5.2.4	Potenciometría.....	23
5.2.5	Voltamperometría	25
6	Resultados y discusión.....	28
6.1	Experimentos preliminares	28
6.2	Identificación de las fases	30
6.3	Composición de fases	38
6.4	Análisis del medio de reacción	41
6.5	Modelo de reacción	43

6.5.1	Estimación de constantes de formación	45
7	Conclusiones.....	50
8	Referencias	51
9	Anexos	55
9.1	Determinación de los componentes independientes del sistema	55
9.2	Esbozo termodinámico de la constante de equilibrio	57

Abreviaturas

A	dimetilamina	I	Corriente eléctrica [A]
AcO	acetato	ILAG	<i>Ion- and Liquid-Assisted Grinding</i> , molienda asistida por iones y líquidos
adp	adipato	i_p	Corriente de pico [A]
BDC	1,4-benzenodicarboxilato, tereftalato	IR	<i>infrared</i> , infrarrojo
BPy	bis-4,4-bipiridina	ISE	<i>Ion Selective Electrode</i> , Electrodo de ión selectivo
BTC	1,3,5-benzenotricarboxilato, trimesiato	K_a	Constante de disociación ácida
C	Componentes del sistema	K_d	Constante de descomposición
C_i	Concentración de la iésima especie [mol/L]	K_{eq}	Constante de equilibrio
Co	cobalto	K_{exp}	Constante de equilibrio experimental
D	Diámetro [mm]	K_h	Constante de hidrólisis
DEF	<i>N,N</i> -dietilformamida	K_{SH}	Constante de autoprotólisis del disolvente
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida	K_β	Línea de absorción característica secundaria
E	Potencial eléctrico [V]	l	Longitud [mm]
EA	Electrodo Auxiliar	M	Molaridad [mol/L]
E_{fin}	Potencial eléctrico final en VDP [V]	M:L	Relación molar metal-ligante
E_H	Potencial eléctrico alto en VC [V]	MIL	<i>Matériaux de l'Institut Lavoisier</i>
E_i	Potencial eléctrico de inversión en VC [V]	MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> , enrejado metal-orgánico
E_{in}	Potencial eléctrico inicial en VDP [V]	n	Número de moles
E_L	Potencial eléctrico bajo en VC [V]	NU	<i>Northwestern University</i>
ER	Electrodo de Referencia	Oxl	oxalato
ET	Electrodo de Trabajo	P	Fases del sistema
EUA	Estados Unidos de América	pH	Logaritmo negativo de la concentración de hidronio
F	Grados de libertad del sistema	PM	Peso molecular [g/mol]
h	Altura [m]	POST	<i>Pohang University of Science and Technology</i>
H ₂ BDC	ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido tereftálico	PTFE	Politetrafluoroetileno
HIm	imidazol	Q.P.	Reactivo químicamente puro
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>	R.A.	Reactivo grado analítico

Abreviaturas

SDA	<i>Structure-Directing Agent</i> , agente director estructural	VDP	Voltamperometría diferencial de pulsos
TACo	<i>Terephthalic Acid-Cobalt</i> , 1,4-benzenodicarboxilato de cobalto, tereftalato de cobalto	XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , difracción de rayos X
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> , análisis termogravimétrico	ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i> , enrejado zeolítico de imidazolio
t_{rxn}	Tiempo de reacción [h]	$\alpha_{i(H)}$	Coefficiente de reacción condicional de pH de la iésima especie
T_{rxn}	Temperatura de reacción [°C]	ΔV	Incremento de potencial eléctrico en VDP [V]
UV-Vis	Ultravioleta y visible	Δv	Diferencia de números de onda [cm ⁻¹]
V	Volumen [L]	ϵ	Fracción formada del producto
v	Velocidad de barrido [V/s]	ξ	Avance de reacción
VC	Voltamperometría cíclica		

Simbología de magnitudes utilizadas

°	Unidad de ángulo plano, grado [$\pi \cdot \text{rad}/180$]	m	Unidad de longitud, metro
°C	Unidad de temperatura, grado Celsius [$t = T - 273,15 \text{ K}$]	M	Unidad de concentración, molaridad [mol/L]
A	Unidad de corriente eléctrica, amperio	min	Minutos [1 min = 60 s]
Å	Angstrom [10^{-10} m]	mol	Unidad de cantidad de sustancia, mol
bar	Unidad de presión, bar [100 kPa]	Pa	Unidad de presión, pascal
cm ⁻¹	Número de onda	rad	Unidad de ángulo plano, radián
g	Unidad de masa, gramo	rpm	Revoluciones por minuto [$\pi \cdot \text{rad}/30\text{s}$]
h	Horas [1 h = 3600 s]	S	Unidad de conductancia eléctrica, siemens
Hz	Unidad de frecuencia, hercio [1/s]	s	Unidad de tiempo, segundo
K	Unidad de temperatura, kelvin	V	Unidad potencial eléctrico, volt
L	Unidad de volumen, litro		

1 Resumen

En este trabajo se aborda la síntesis de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II) con el objetivo de determinar sus constantes de formación en *N,N*-dimetilformamida. El medio de reacción se estudió desde el punto de vista termodinámico para determinar el número de grados de libertad y con ello reducir al máximo los experimentos requeridos para la determinación de las constantes.

Se realizaron experimentos preliminares replicando las síntesis solvotermiales reportadas para esta familia de compuestos, ya que existen ciertas discrepancias en cuanto las fases reportadas. Se determinó que los grados de libertad del sistema son seis, por lo que se decidió fijar dos de ellos y medir experimentalmente los demás. Se fijaron la temperatura (130°C) y el volumen de síntesis (100 mL), además se realizó un diseño factorial para otras tres variables asociadas a la concentración. El diseño factorial consta de dos variables continuas: el tiempo de reacción (15, 30, 45, 72 y 114 h) y la relación molar metal-ligante (2:1, 1:1, 4:5, 1:2 y 1:3), y la sal metálica precursora como una variable categórica (nitratos y acetatos).

Se construyó un diagrama de composición de fase para la familia de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II), donde encontramos cuatro fases $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Co}_3(\text{BDC})_4] \cdot 2\text{DMF}$ (TACo- α), $\text{Co}(\text{BDC}) \cdot \text{DMF}$ (TACo- β), $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ (TACo- γ) y $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}$ (TACo- δ), donde BDC: 1,4-bencenodicarboxilato y DMF: *N,N*-dimetilformamida. Se observó el efecto de las variables sobre el rendimiento de la síntesis, a tiempos cortos (15 h) de reacción se ve favorecido el TACo- α , mientras que para el TACo- β son tiempos largos (144 h). A menor relación molar metal-ligante (1:3) se tienen mayores rendimientos para el TACo- α y a valores medios (1:1) para el TACo- β . Respecto a la sal precursora, también tiene un gran impacto en rendimiento, los acetatos favorecen la formación del TACo- α y para el TACo- β los nitratos.

Se determinaron concentración de cobalto(II) y de pH en el medio de reacción, las cuales se utilizaron para el cálculo de las constantes de formación de los compuestos mediante un tratamiento termodinámico. Dicho tratamiento nos permitió la estimación de las constantes de formación con tan solo cuatro variables de concentración.

En este trabajo se reporta por primera vez la constante de formación de: TACo- α $\text{pK}_\alpha=124(46)$, TACo- β $\text{pK}_\beta=29,9(30)$, TACo- γ $\text{pK}_\gamma=59,2(12)$ y TACo- δ $\text{pK}_\delta=28,1$ (donde $\text{pK}=-\log K$). La información fisicoquímica obtenida permitirá el escalado y optimización de los rendimientos y pureza de los compuestos objeto de estudio.

2 Introducción

Los carboxilatos forman una amplia familia de compuestos al combinarse con metales de transición. Ellos han encontrado un gran número de aplicaciones entre las que destacan: medicamentos, óptica no lineal, catálisis, adsorción y separación de fluidos. En particular, el interés en las aplicaciones relacionadas con la retención y separación de fluidos ha motivado la preparación de un gran número de enrejados metal-orgánicos abiertos (MOF¹) compuestos por la combinación de carboxilatos y unidades de construcción inorgánicas.

El diseño de enrejados basado en la combinación de unidades de construcción orgánica e inorgánica ha permitido el diseño de materiales con topologías de poro y distribuciones de entalpías molares de adsorción nunca antes vistas. Tal flexibilidad de diseño ofrece grandes potencialidades como adsorbentes, tamices y catalizadores.

El equilibrio termodinámico de las disoluciones precursoras de los MOFs depende de un gran número de variables, por lo que el proceso de escalamiento industrial de estos compuestos típicamente implica el uso de métodos de gran desempeño, los cuales conllevan una inversión considerable de tiempo y recursos. Una alternativa a estos métodos es el uso de un método secuencial. Los métodos secuenciales utilizan la información fisicoquímica de los precursores y productos de la síntesis para llegar a las condiciones óptimas de trabajo economizando recursos y tiempo.

La falta de información fisicoquímica sobre los MOFs es un obstáculo para el método secuencial de optimización. Pese a que han pasado más de dos décadas desde la aparición del primer MOF la información fisicoquímica es escasa. Lo anterior deja ver un nicho de oportunidad para la investigación de estos aspectos.

En este trabajo pretendemos proporcionar una metodología de estudio para la estimación de constantes de formación de los MOFs. Lo cual logramos ejemplificar con la familia de tereftalatos de cobalto(II) en una síntesis solvotermal con DMF. Desarrollamos una metodología para la determinación de las constantes de formación y proponemos mejores condiciones de síntesis en base a la teoría termodinámica del equilibrio.

¹ *Metal-Organic Framework*

3 Objetivos e hipótesis

3.1 Objetivo general

Estimar las constantes de formación y proponer condiciones óptimas de síntesis para una familia de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II) en *N,N*-dimetilformamida.

3.2 Objetivos particulares

- Obtener un diagrama de composición de fases para una colección de condiciones de reacción de la familia de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II) en *N,N*-dimetilformamida.
- Proponer modelo de reacción para estimar la constante de formación de cada uno de los compuestos de la familia de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II) en *N,N*-dimetilformamida.
- Establecer condiciones óptimas de síntesis para cada uno de los compuestos de la familia de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II) en *N,N*-dimetilformamida.

3.3 Hipótesis

La determinación de la constante de formación de los MOFs permite implementar una metodología secuencial de optimización de la pureza y el rendimiento en la síntesis de estos compuestos.

4 Antecedentes

En la última década, la ciencia de materiales se ha enfocado en el diseño de nuevos materiales porosos que enfrenten diversos problemas tecnológicos. Los cuales van desde la captura de gases de efecto invernadero, el almacenamiento seguro de gases combustibles y la dosificación de fármacos *in vivo*. Ha surgido así una familia de nuevos materiales, los enrejados metal-orgánicos, que si bien no resuelven todos estos problemas han dado un pequeño paso hacia su solución.

4.1 Enrejados metal-orgánicos

Los enrejados metal-orgánicos, MOFs por sus siglas en inglés, se definen como redes abiertas de coordinación de ligantes orgánicos.¹ El interés en estos materiales se debe su versatilidad en topología, composición y tamaños de poro, dando lugar a un sinnúmero de aplicaciones.^{2,3} Entre las aplicaciones más destacadas están la catálisis, almacenamiento y la separación de fluidos, y como tamices moleculares.⁴

Los enrejados metal-orgánico se construyen a partir de dos tipos de unidades básicas de construcción: una orgánica y otra inorgánica.^{5,6} Además de las unidades de construcción, las estructuras pueden contener moléculas de disolvente ocluidas, contraiones u otras moléculas hospedadas en los poros. Las unidades de construcción orgánicas son moléculas orgánicas que tienen pares electrónicos que pueden donar, y las inorgánicas son los iones de los metales de transición o algunos poliedros organometálicos.⁷ Dependiendo de las características de dichas unidades de construcción podemos obtener diversos motivos estructurales que pueden ser 1D, 2D, o 3D,⁸ y considerando el número de ligantes orgánicos y centros metálicos podemos imaginar un sinnúmero de posibles estructuras. El proceso de ensamblado por medio de enlaces de coordinación permite reducir las temperaturas de trabajo, hasta llegar al punto de trabajar a temperatura ambiente.^{9,10}

Típicamente se utilizan iones, aglomerados de metales de transición o de tierras raras como unidades de construcción inorgánicas para conectar ligantes orgánicos. De ahí que se conozca también a las inorgánicas como conectores y las orgánicas como ligantes. Entre los ligantes más utilizados se encuentran los carboxilatos. Ellos ofrecen la ventaja de producir polímeros con una estabilidad térmica suficiente como para ser utilizados en la mayoría de los procesos de adsorción, separación e incluso, algunos procesos catalíticos. Además, han sido reportadas estructuras utilizando estos ligantes con dos, tres, cuatro y seis sitios funcionales. Esta característica, combinada con los sitios funcionales que ofrecen los conectores, favorece la formación de una gran variedad de arreglos con diferentes topologías de poros. Sin embargo, al crecer el número de sitios funcionales en los ligantes, se incrementa el número de parámetros que determinan el equilibrio durante la reacción. Esta correlación, compromete la obtención de los productos finales esperados y/o la

pureza de los mismos. Su aplicación práctica también se ve comprometida debido a la necesidad de lograr compuestos de gran pureza que realicen cierta función específica. Estas dificultades en la síntesis de compuestos a partir de ligantes con múltiples sitios funcionales, ha favorecido las investigaciones y el desarrollo de aplicaciones en los di- y tri-carboxilatos.

Algunas de las aplicaciones que han encontrado estos materiales se describen a continuación.

4.1.1 Almacenamiento de gases

Los MOFs presentan una gran capacidad de retención de gases.³ Ante la presente crisis energética, han surgido alternativas a los combustibles fósiles, dentro de las que destaca el uso de hidrógeno. Sin embargo, las tecnologías actuales para el almacenamiento de hidrógeno implican el uso de alta presión o temperaturas criogénicas.¹¹ Los MOFs proveen una alternativa para disminuir la presión o aumentar las temperaturas de trabajo de los tanques para almacenamiento de hidrógeno.

Los MOFs hacen del futuro una realidad. El departamento de energía de EUA, ha fijado objetivos estratégicos para el almacenamiento de hidrógeno. Se prevé que para el 2017 se logró una capacidad de almacenamiento de 5.5% en peso o 40 g/L, trabajando en un intervalo de temperatura de -40 a 85°C y de presión de 5 a 12 bar.¹² Este año se han cumplido e incluso superado algunos de estos objetivos,^{13,14} como el almacenamiento de hidrógeno cuyo record actual es para el NU-100 con una capacidad del 9%.^{3,15} Lo cual deja ver que aún queda lugar para la mejora y diseño de nuevos materiales.

4.1.2 Separación

Los MOFs presentan gran poder de separación.¹⁶ El diseño de tamices moleculares a partir de MOFs ha permitido la purificación de moléculas con diámetros similares y mezclas racémicas.^{17,18} Esta capacidad de separación reside en el tamaño y topología de los poros, que puede diseñarse a placer modificando las unidades de construcción orgánica e inorgánica, brindando una capacidad de adsorción específica, propiedad inasequible para otros materiales porosos.¹⁹

4.1.3 Catálisis

Los MOFs sirven como laboratorios moleculares. El primer reporte del uso de MOFs como catalizadores fue en 1994, en la cianosilación de aldehídos con nitrato de *bis*-4,4-bipiridina de cadmio(II) $[\text{Cd}(\text{BPY})_2(\text{NO}_3)_2]$.²⁰ A diferencia de las zeolitas podemos

introducir sitios con actividad redox, acidez de Brønsted o Lewis, además de poder diseñar topología y tamaño de los poros, lo cual da una ventaja a los MOFs.²¹ Podemos distinguir tres tipos de catálisis con MOFs: con sitios metálicos activos, grupos funcionales reactivos y cavidades nanométricas de reacción.

4.2 Síntesis de MOFs

Desde su aparición, la síntesis de MOFs se lleva a cabo típicamente por vía solvotermal. En 1995 Yaghi *et al.* popularizaron la síntesis hidrottermal de MOFs.²² Sin embargo, existen diferentes tipos de síntesis: solvotermal, asistida por microondas, electroquímica, sonoquímica y mecanoquímica.

La síntesis solvotermal se considera como aquella que tiene lugar en un recipiente cerrado con presión autogenerada a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente en cuestión.² Por lo tanto se consideran no-solvotermales aquellas reacciones que tienen lugar en el punto de ebullición o por debajo de este a presión ambiental.

También podemos clasificarlas de acuerdo al disolvente en el cual tiene lugar: hidrottermal en disolución acuosa, solvotermal aquellas en disolventes orgánicos o mezclas de disolventes, e ionotermal en líquidos iónicos.²³ El uso de diferentes disolventes se debe a su capacidad para solubilizar el ligante orgánico, como agente director estructural (SDA) o evitar la formación de subproductos no deseados.

La síntesis asistida por microondas se basa en la interacción de radiación electromagnética con las moléculas polares o iones en disolución.²⁴ El primer MOF obtenido por síntesis asistida por microondas fue el MIL-100.²⁵ La mayor parte de los sistemas de microondas incluye un control de temperatura y medición de presión, lo que permite un mejor control de la síntesis.

La síntesis electroquímica nos permite la formación de cationes metálicos *in situ* evitando la presencia de los aniones típicos en la síntesis solvotermal. En 2005, la compañía alemana BASF fue la primera en reportar la síntesis electroquímica de ciertos carboxilatos metálicos (Zn, Cu, Mg y Co con BDC y BTC).²⁶ Donde proponen la disolución anódica de electrodos metálicos para formar el catión correspondiente en un medio con el ligante para formar el MOF.²⁷ La posibilidad de realizar un proceso continuo es una mejora sobre los métodos clásicos de síntesis.

La síntesis sonoquímica consiste en aplicar energía en forma de ultrasonido a la mezcla de reacción. El rango de frecuencias utilizadas va de 20 kHz a 10 MHz, el cual genera pequeñas zonas de alta y baja presión que forman pequeñas burbujas, las cuales liberan la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción. Se han sintetizado algunos MOFs representativos a temperatura ambiente como el MOF-5 [Zn₄O(BDC)₃] y el HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂·xH₂O].

La síntesis mecanoquímica nos permite una reacción libre de disolvente. En el 2006 se reportó la primera mecanosíntesis, un isonicotinato de cobre(II).²⁸ La técnica consiste en una molienda mecánica de los precursores adecuados como acetatos

o carbonatos, que pueden ser removidos fácilmente con un tratamiento térmico. Existe una variante llamada ILAG, la cual hace uso de pequeñas porciones de disolvente en la molienda, un ejemplo de esta es el uso de DMF en una mezcla de imidazol (HIm) y óxido de zinc(II) para obtener un enrejado zeolítico de imidazolio (ZIF).

En esta sección hemos tratado de mostrar las aplicaciones y rutas de síntesis de los MOFs, resta entonces el proceso de escalado industrial de los MOFs, siendo la síntesis solvotermal y electroquímica las más utilizadas.^{4,29} La optimización de las síntesis se lleva a cabo típicamente por métodos de gran desempeño.

Banerjee *et al.* implementaron métodos de gran desempeño para optimizar la síntesis de una familia de ZIFs,³⁰ variaron el disolvente, ligante, metal, relación metal:ligante, temperatura y tiempo de reacción; con tan solo 9600 experimentos obtuvieron veinticinco diferentes ZIFs, de los cuales dieciséis no habían sido reportados.

En un trabajo similar, Biemmi *et al.* utilizaron el mismo método para optimizar la síntesis del MOF-5 y el HKUST-1,³¹ ensayaron diferentes codisolventes, sales metálicas, relación metal:ligante, pH, temperatura y tiempo de reacción. Este estudio se centra en el rendimiento y pureza de los productos de síntesis, como un paso previo al escalado.

4.3 Equilibrio químico en la síntesis de MOFs

A pesar de las bondades de los métodos de gran desempeño, estos no siempre son asequibles a todos los laboratorios.³⁰ Esto se debe a la infraestructura necesaria para el montaje y análisis automatizado de los productos. Además de estos métodos existe el método secuencial. Este se basa en un experimento semilla, del cual se obtiene información útil para el próximo experimento y así subsecuentemente hasta lograr el objetivo de la síntesis.

El método secuencial podría ser de gran utilidad para reducir el número de experimentos necesarios para optimizar la síntesis de los MOFs. El diseño de síntesis racionales podría lograrse de conocerse la información del equilibrio químico de cada uno de los reactivos y productos.

La información referente a la formación de complejos, constantes de acidez y potenciales redox para disoluciones acuosas está disponible para casi cualquiera de los metales y ligantes más comunes.^{32,33} Por el contrario, para la mayoría de los disolventes no-acuosos esta información es limitada. Por lo cual surge la necesidad de obtener esta información termodinámica para la optimización de estos sistemas.

El estudio del equilibrio químico de la síntesis de MOF aún no ha sido aprovechado. Hausdorf *et al.* comenzaron con la descripción de la síntesis del MOF-5 en el 2007, proponiendo un esquema de síntesis que contempla todas las posibles reacciones secundarias que ocurren en el medio.³⁴ Un año después, plantean el problema de la falta de información termodinámica de las reacciones involucradas en la síntesis

de MOFs, donde muestran el primer intento para la determinación de la constante de formación del MOF-5.³⁵

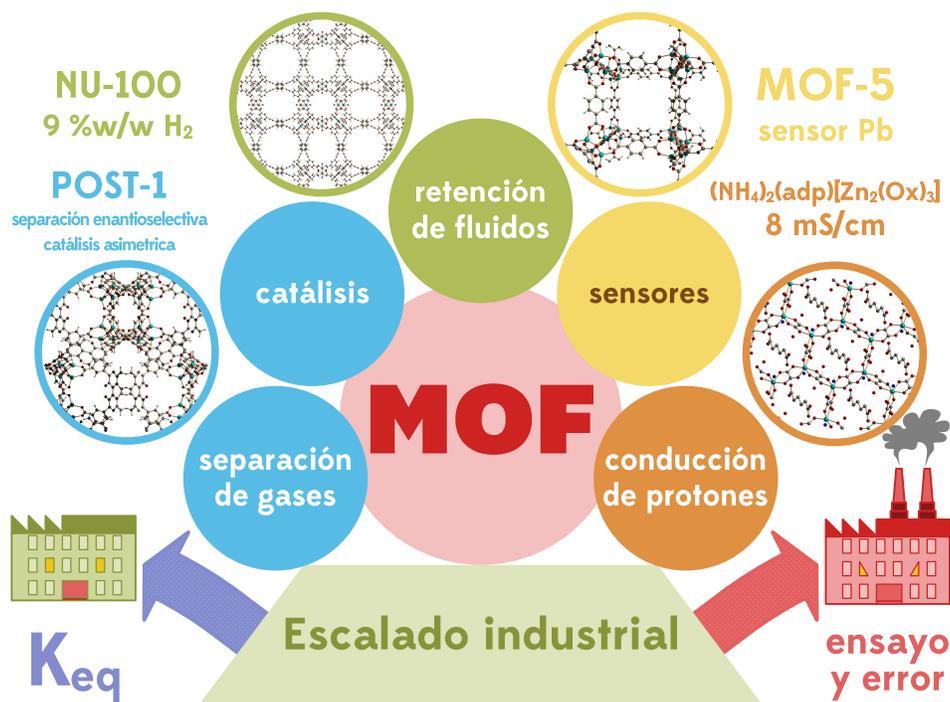


Figura 4.1 Algunas aplicaciones de los MOFs con ejemplos específicos, mostrando dos vías para el escalado industrial.

Hausdorf *et al.* proponen una estrategia para determinar las constantes de disociación del ácido tereftálico en *N,N*-dietilformamida (DEF). Primero buscaron un indicador para determinar su constante de disociación en DEF (por espectrofotometría UV-Vis) y así preparar disoluciones de HDEF⁺ con concentración conocida. Proponen una semicelda estándar contra la cual compara disoluciones de HDEF⁺ para obtener su actividad por diferencia de potencial eléctrico. Dicha disolución amortiguadora de HDEF⁺ se utiliza para calibrar un electrodo de pH_{DEF}. Entonces realizan valoraciones con seguimiento potenciométrico para determinar la constante de disociación del ácido tereftálico en DEF. Lamentablemente, concluyen que la complejidad y las reacciones de descomposición del medio impiden la determinación de la constante de formación del MOF-5.

En el 2010, Tonigold y Volkmer trabajando con compuestos de cobre(II) y biftalatos funcionalizados, encuentran nanoesferas que son estables en medio orgánico pero que se disocian en agua.³⁶ Realizan experimentos comparativos entre complejos de hidroxobenzoato de cobre(II) y sus nanoesferas en medio acuoso para evaluar su estabilidad. Determinan las constantes de formación de las nanoesferas por espectrofotometría de UV-Vis.

En el 2011 Soleimannejad *et al.* reportaron la constante de formación de una familia de complejos de ácido 2,6-piridindicarboxílico y 4,4'-bipiridina con níquel(II).³⁷

Realizan un exhaustivo estudio de las constantes de protonación de los ligantes y las diferentes combinaciones metal-ligante.

Siguiendo la misma línea de trabajo, Sheshmani *et al.* determinan la constante de formación de una familia de MOFs.³⁸ Sintetizan una familia de compuestos a base de metales alcalinotérreos, ácido 2,6-piridindicarboxílico y 2-aminopiridina. Mediante valoraciones con seguimiento potenciométrico, determinan las constantes de disociación ácida de los ligantes, y las constantes de formación de los compuestos.

Podemos decir que todavía existe un nicho de investigación que espera ser llenado. Una vez que se conozca la información termodinámica de los equilibrios químicos involucrados en la síntesis de los MOFs, podríamos usar esa información y algunas herramientas termodinámicas para diseñar nuevas rutas de síntesis racionalizadas.

4.4 Tereftalatos de cobalto

En este trabajo tratamos de ejemplificar la síntesis de un MOF mediante el método secuencial haciendo uso de la termodinámica para su optimización. Elegimos una familia de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II), los cuales llamamos TACos por las siglas en inglés de: *Terephthalic Acid and Cobalt*. Esta familia se escogió debido a que contiene varias fases porosas con potenciales aplicaciones en adsorción, y que algunos trabajos previos dejan ver que podrían encontrarse aún más fases.⁸

El primer reporte de TACos fue en 1970, cuando Sherif trata describir la síntesis de varios tereftalatos metálicos que contaminan el ácido tereftálico usado para la producción de polímeros dando colores indeseados.³⁹ En este trabajo se describe la síntesis de dos TACos: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BDC}$ (TACo- δ) y $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}$ (TACo- γ), donde BDC: 1,4-bencenodicarboxilato (tereftalato).

En 1999 Kurmoo describe dos TACos: $\text{Co}_5(\text{OH})_8\text{BDC}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.2) con comportamiento ferrimagnético y $\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{BDC})_3\cdot (\text{NH}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ metamagnético.⁴⁰ Siguiendo las propiedades magnéticas de estos materiales, Kurmoo *et al.* demuestran que el TACo- γ es un metamagneto molecular,⁴¹ y el TACo- δ es un paramagneto.⁴² Es en estos trabajos que se describe la estructura cristalina de estos TACos, que forman láminas con los centros metálicos unidas por pilares orgánicos de BDC (tereftalato).

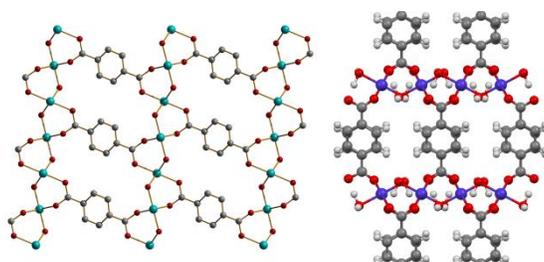


Figura 4.2 Estructura cristalina del TACo- γ (izquierda) y TACo- δ (derecha).

En el 2004, Fu *et al.* describen el primer TACo poroso, el aducto $\text{Co}(\text{BDC})\cdot\text{DMF}$ ($\text{TACo-}\beta$)⁴³ (**Figura 4.3**). Este TACo presenta canales unidimensionales donde se encuentra el disolvente ocluido. Un año más tarde, Rosi *et al.* reportan una síntesis similar, observaron la formación de cristales rosas y morados, los primeros corresponden al $\text{TACo-}\beta$, el cual llaman MOF-71.⁸ Sin embargo, no logran caracterizar los cristales morados.

En el 2009, Luo *et al.* reportan otro TACo poroso, esta vez con un catión dentro de los poros $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{Co}_3(\text{BDC})_4]\cdot 2\text{DMF}$ ($\text{TACo-}\alpha$).⁴⁴ El compuesto se obtiene por vía solvotermal, de manera similar al $\text{TACo-}\beta$, lo cual sugiere que el $\text{TACo-}\alpha$ es aquella no identificada por Rosi *et al.* Este TACo presenta una topología más compleja que los anteriores y una porosidad potencial de 2486.2 \AA^3 por unidad de celda.

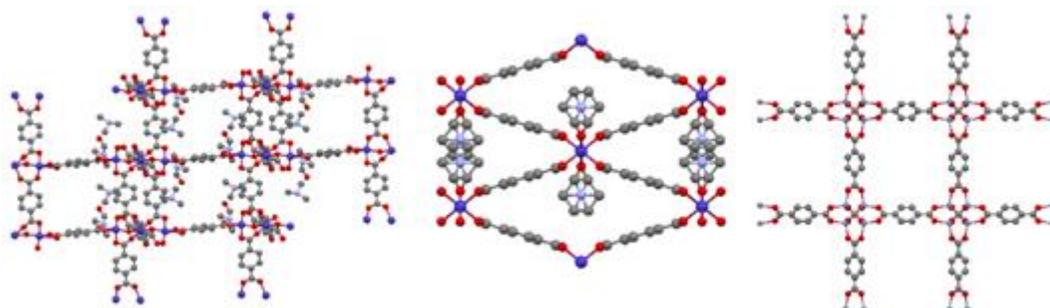


Figura 4.3 Estructuras cristalinas de los $\text{TACo-}\alpha$, $\text{TACo-}\beta$ y $\text{TACo-}\epsilon$, de izquierda a derecha.

En el 2010, Hausdorf *et al.* reportan la síntesis y estructura de un TACo isoretilar con el MOF-5, $\text{MOF-5}(\text{Co}) [\text{Co}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ ($\text{TACo-}\epsilon$).⁴⁵ Este compuesto de color azul presenta una estructura tridimensional con poros de $1.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, pero se descompone con la humedad del aire a un compuesto rosa.

Conocemos hasta este momento cinco fases reportadas de TACos, de las cuales dos son de interés para aplicaciones magnéticas ($\text{TACo-}\delta$ y $\text{TACo-}\gamma$) y tres pertenecen a la familia de los MOFs ($\text{TACo-}\alpha$, $\text{TACo-}\beta$ y $\text{TACo-}\epsilon$). Sin embargo, el $\text{TACo-}\epsilon$ no es de gran interés, debido a su baja estabilidad en presencia de agua.

5 Desarrollo experimental

El ensayo de la síntesis de la familia de TACos se llevó a cabo mediante un diseño factorial. Primero se llevaron a cabo experimentos preliminares para la identificación de las variables de control. Una vez caracterizado el sistema de estudio, se propuso un modelo de reacción y se obtuvieron los grados de libertad del sistema. Con los grados de libertad del sistema definimos las variables de control para el diseño factorial.

A partir de los datos obtenidos, se desarrolló una estrategia para la estimación de las constantes de formación de los TACos. Se realizó el seguimiento de la reacción de formación de algunos TACos para estimar la constante de formación de los mismos.

5.1 Síntesis solvotermal

Los TACos se sintetizaron por vía solvotermal. La sección de experimentos preliminares consta de replicar las síntesis reportadas y determinar los compuestos presentes. Se seleccionaron los TACos con redes abiertas y estables: TACo- α y TACo- β (ver sección 4.4), ambos reportados por síntesis solvotermal.

5.1.1 Reactivos y materiales

La síntesis solvotermal se realizó con reactivos grado analítico (**Tabla 5.1**) sin proceso de purificación extra. La *N,N*-dimetilformamida se secó con malla molecular de 4 Å (Sigma-Aldrich, MKBN9604V) antes de utilizarla en la síntesis y al momento de almacenarla.

Tabla 5.1 Reactivos utilizados para la síntesis de los TACos.

Reactivo	Fórmula molecular	P.M. [g/mol]	Pureza [%]	Marca / lote
ácido tereftálico	C ₈ H ₆ O ₄	166,13	98	Sigma-Aldrich MKAA3866
nitrate de cobalto(II)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291,03	98 – 102	Meyer M0313116
acetato de cobalto(II)	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·4H ₂ O	249,08	R.A.	Sigma-Aldrich 04027KH
cloruro de cobalto(II)	CoCl ₂ ·6H ₂ O	237,93	R.A.	Sigma-Aldrich 04003KH
sulfato de cobalto(II)	CoSO ₄ ·7H ₂ O	281,1	-	Sigma-Aldrich 04117CC
<i>N,N</i> -dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	73,1	99,8	Sigma-Aldrich 03051KD

Se utilizaron dos tipos de montaje experimental de síntesis, en autoclaves de acero inoxidable revestidas de teflón (100 mL) y en reactores de vidrio (20 mL). Se utilizan dos tipos de horno, un horno de reacción con convección natural y un horno de secado con vacío (**Tabla 5.2**). En la preparación de las mezclas se utilizó la balanza analítica descrita en la **Tabla 5.2**.

Los reactores de vidrio (National Scientific/C4020-20) 23x20x75 mm ($D_{ext} \times D_{int} \times h$) tienen un volumen total de 21,5 mL. Se sellan con un septum de PTFE/hule (National Scientific/C4020-36) y se encasquillan con tapas de aluminio (National Scientific/C4020-3A) para asegurar su sello hermético. La temperatura y el tiempo de reacción se controlaron utilizando un sistema de calentamiento con control de tiempo diseñado bajo pedido por la empresa JMIndustrial Technology S.A. de C.V. El sistema cuenta con un control de temperatura Autonics modelo TC4S que permite controlar la temperatura desde ambiente hasta 245°C con una fluctuación de temperatura de 2.5°C. Además, el tiempo de calentamiento puede ser programado mediante un control de tiempo Autonics modelo LE7M-2.

Tabla 5.2 Equipos e instrumentos utilizados para la síntesis de los TACos.

Equipo	Marca	Modelo	Magnitud	Rango	Error
Balanza analítica	Mettler Toledo	MS105 DU	Masa [mg]	0,1 mg – 180 g	0,02
Balanza granataria	Ohaus	Harvard Trip 1400/1500	Masa [g]	0,1 g – 2 kg	0,1
Horno reacción	Binder	ED-23 UL	Temperatura [°C]	5 – 300	2,5
Horno secado	MRC	1410-D	Temperatura [°C]	35 – 245	3,5
Centrifuga	Thermo Scientific	Sorvall Primo	Velocidad angular [rpm]	300 – 15000	10

5.1.2 Metodología de síntesis

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable revestidas de teflón con un volumen de 100 mL (**Figura 5.1**). Dentro se colocaron los precursores de la síntesis y el disolvente (7 mL), se sellaron y llevaron al horno para el tratamiento térmico. Al término de la reacción se recuperaron 4 mL del sobrenadante para su posterior análisis, el precipitado se centrifugó y lavó por triplicado con el mismo disolvente. El producto recuperado se secó a 60°C por un día, se pesó y almacenó para su posterior caracterización.

Los experimentos preliminares arrojaron que el número de variables de control es cinco (ver sección 6.1). Se escogieron: la temperatura, el volumen y tres variables de concentración (pH, concentración del ácido tereftálico y dimetilamina). Las variables de concentración se controlaron indirectamente a través de las variables que se exponen en la **Tabla 5.3**. Los valores mostrados en dicha tabla se obtuvieron de un diseño factorial mixto 5², mientras que los de la temperatura y volumen del sistema se mantuvieron constantes.

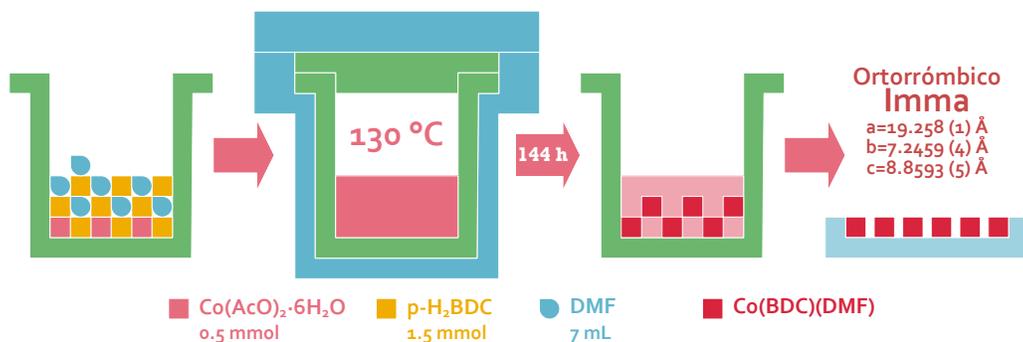


Figura 5.1 Esquema de síntesis solvotermal, condiciones de Fu.⁴³

Tabla 5.3 Diseño factorial para la síntesis de los TACos. Variables: t_{rxn} , tiempo de reacción; M:L, relación molar metal-ligante y sal metálica precursora.

Factor	Niveles
t_{rxn} [h]	15, 30, 45, 72, 144
M:L	1:3, 1:2, 4:5, 1:1, 2:1
[mmol]	(0,5:1,5, 0,5:1,0, 1,0:1,25, 0,5:0,5, 1,0:0,5)
sal	acetatos, nitratos

El modelo factorial nos permitió construir un diagrama de predominio de especies (ver sección 6.3). En el diagrama se seleccionaron algunos puntos para replicar una síntesis con seguimiento potenciométrico. Dicha síntesis se realizó en reactores de vidrio de 20 mL con un septum que permite la inclusión de un sistema de medición del pH_{DMF} (Figura 5.2). Se utilizó la misma metodología que con las autoclaves, a diferencia del equipo de calentamiento. El sistema de calentamiento que deja libre la tapa para las conexiones de los electrodos.

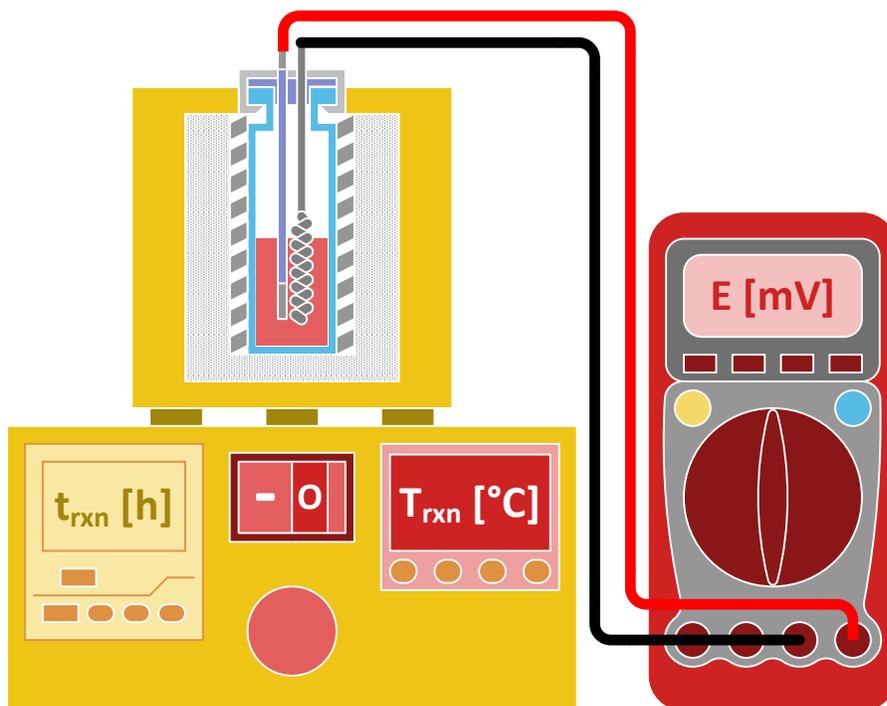


Figura 5.2 Montaje experimental de la síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico.

5.2 Caracterización

Cada muestra se caracterizó por tres técnicas: difracción de rayos X en polvos, espectroscopia en el infrarrojo y análisis termogravimétrico. Además, se caracterizó el sobrenadante de cada síntesis, se determinó el pH y la concentración de cobalto(II) remanente por potenciometría y voltamperometría respectivamente.

5.2.1 Difracción de rayos X en polvos

La muestra se muele suavemente en el mortero de ágata hasta obtener un polvo sin granos. Se coloca una porción en el portamuestras de vidrio y se deja la muestra al ras del portamuestras. Una vez lista la muestra, se verifica que ésta no se caiga al girar el portamuestras. Todas las muestras se midieron en un difractómetro Siemens/D-5000 con lámpara de ánodo de cobalto, un filtro para K_{β} con monocromador, en un intervalo de 4° a 60° en 2θ , con un paso de $0,02^{\circ}$ y 2,3 s de medición.

La identificación de las fases se hizo con el método de Hanawalt,⁴⁶ comparando los máximos de difracción del patrón experimental con los del patrón reportado. Dicho análisis se hizo con el programa CELREF/V3, para ver patrones de difracción y verificar máximos de difracción a partir de los parámetros cristalográficos.

5.2.2 Espectroscopia en el infrarrojo

Se prepara una mezcla muestra-KBr seco en una proporción 5:100. Se muele suavemente la mezcla en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Se colocan ~50 mg de la mezcla en el centro del dado y se lleva a una prensa manual para formar la pastilla. Al sacar el disco del dado con la pastilla, se verifica que ésta sea homogénea y transparente. El disco se monta en el portamuestras para realizar la medición. Los espectros IR se registraron en un Espectrofotómetro Thermo Scientific/Nicolet iS5 con aditamento para transmisión iD1. El intervalo de números de ondas fue de 400 a 4000 cm^{-1} con 32 barridos por corrida. La determinación de la línea base con bromuro de potasio se realizó diariamente. Los espectros se procesaron con el programa OMNIC versión 9.2.106.

5.2.3 Análisis termogravimétrico

La muestra se muele suavemente en el mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Se colocan aproximadamente 10 mg del polvo en el portamuestras del analizador termogravimétrico modelo Q5000 IR de la firma TA Instruments. Todas las muestras se midieron de temperatura ambiente a 700°C

en una atmósfera de aire con un flujo de 10 mL/min, en modo Hi-Res™ dinámico con sensibilidad 1.

El procesamiento de los termogramas se hizo con el programa Universal Analysis 2000/4.3A, con el que se identifican y cuantifican las pérdidas de peso asociadas a la descomposición de cada fase. La composición de fases se determinó resolviendo el sistema de ecuaciones que relaciona las pérdidas con el peso molecular de cada fase.

5.2.4 Potenciometría

Para el análisis del sobrenadante de la síntesis se determinó el pH en DMF. Se fabricó un electrodo de referencia de plata/yoduro de plata y se usó una barra de tungsteno como electrodo sensor. Con un multímetro digital (**Tabla 5.5**), se midió la diferencia del potencial eléctrico entre ambos electrodos. Dichas mediciones se asociaron al pH de la disolución mediante una curva de calibración. Para realizar estas mediciones se utilizaron los reactivos expuestos en la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4 Reactivos y disolventes utilizados para los experimentos potenciométricos.

Reactivo	Fórmula molecular	P.M. [g/mol]	Pureza [%]	Marca / lote
acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	técnica	Reasol 18561
ácido benzoico	(C ₆ H ₅)CH ₂ OH	122,12	99,5	Fluka 1340297
ácido clorhídrico	HCl	36,46	37	Sigma-Aldrich 49996PK
ácido nítrico	HNO ₃	63,01	68 – 70	Sigma-Aldrich SHBD9358V
ácido perclórico	HClO ₄	100,46	70	Sigma-Aldrich 5HBB5060V
ácido p-toluensulfónico	CH ₃ (C ₆ H ₄)SO ₃ H·H ₂ O	190,22	-	Monterrey 0053.03
difenilamina	(C ₆ H ₅) ₂ NH	169,24	-	J.T.Baker M-33193
etanol	C ₂ H ₆ O	46,068	96°	El Crisol A.V.04025
hidróxido de sodio	NaOH	40,00	98,8	J.T.Baker C51C64
metóxido de sodio	CH ₃ ONa	59,02	95	Sigma-Aldrich BCBG9426V
<i>N,N</i> -dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	73,1	99,8	Sigma-Aldrich 03051KD
plata	Ag	107,87	99,9	Sigma-Aldrich MKB1127V

Tabla 5.5 Especificaciones del multímetro utilizado para los experimentos potenciométricos.

Equipo	Marca	Modelo	Magnitud	Rango	Error
Multímetro	STEREN	MUL-600	Potencial eléctrico [V]	0 – 10	0,1 mV

5.2.4.1 Electroodos de referencia

Se fabricaron tres electroodos de referencia, uno en medio acuoso y dos en DMF. Se hicieron a partir de alambre de plata ($D=0,5$ mm), 5 cm para el electrodo en medio acuoso y 15 cm en forma de espiral para los electroodos en DMF (Tabla 5.6). Se limpiaron con etanol y acetona para retirar cualquier residuo orgánico, además se sumergieron en la disolución de ácido nítrico 1 M para activar la superficie (Tabla 5.6). Se electrodepositó un halogenuro de plata en la superficie a partir de una disolución de halogenuro de potasio, para el electrodo en medio acuoso se utilizó cloruro, yoduro y sin depósito para los otros.^{47,48}

Tabla 5.6 Materiales y disoluciones para preparar los electroodos de referencia.

Materiales	Alambre de plata 0,5 mm (Sigma-Aldrich,) Cinta de teflón Capilar de vidrio 7x6x100 mm ($D_{ext} \times D_{int} \times h$) Algodón Batería 9 V
Disoluciones	ácido nítrico 1 M en agua destilada ácido clorhídrico 0,1 M en agua destilada cloruro de potasio 0,1 M en agua destilada yoduro de potasio 0,1 M en DMF

Se prepararon dos capilares colocando algodón bien empacado como membrana compartimentalizadora. Se rellenaron con la disolución del halogenuro de potasio respectiva, cloruro en medio acuoso y yoduro en DMF. Los electroodos se colocaron dentro del capilar, evitando la formación de burbujas dentro del mismo, y se sellaron con cinta de teflón. Cuando no se encontraban en uso se guardaron en las disoluciones de relleno y alejados de la luz.

5.2.4.2 Electrodo sensor de pH

Se utilizó una barra de tungsteno como electrodo de pH⁴⁹ (Tabla 5.7). Este se calibró con tres disoluciones amortiguadoras en DMF. Cada una de las disoluciones de calibración se preparó a partir de la solución del ácido correspondiente y la cantidad necesaria de la disolución de metóxido de sodio para formar el par ácido-base. Se midió la diferencia de potencial eléctrico respecto a la referencia de plata/yoduro de plata en DMF.

Tabla 5.7 Materiales y disoluciones para la medición y calibración del pH en DMF.

Materiales	barra de tungsteno 0,24x9 cm (Infra, 5095) multímetro digital (Steren/MUL-600)
Disoluciones	ácido p-toluensulfónico 0,1 M en DMF ($pK_a=3,5$) ácido benzoico 0,1 M en DMF ($pK_a=13,3$) difenilamina 0,1 M en DMF ($pK_a=25,5$) metóxido de sodio 0,5 M en metanol

5.2.5 Voltamperometría

Se analizó el cobalto(II) remanente en el sobrenadante de cada síntesis. La determinación de metales pesados en disolución es una tarea típicamente resuelta por la espectrofotometría de absorción atómica, pero el procesamiento, gases de operación y estándares implica un costo superior a las técnicas electroquímicas. En este trabajo se eligió la voltamperometría para su determinación, debido a la rapidez y simplicidad del análisis. Para realizar estas mediciones se utilizaron los reactivos expuestos en la **Tabla 5.8**.

Tabla 5.8 Reactivos y disolventes utilizados para los experimentos voltamperométricos.

Reactivo	Fórmula molecular	P.M. [g/mol]	Pureza [%]	Marca / lote
ácido nítrico	HNO ₃	63,01	68 – 70	Sigma-Aldrich SHBD9358V
cloruro de amonio	NH ₄ Cl	53,497	R.A.	J.T.Baker M-26919
hidróxido de sodio	NaOH	40,00	98,8	J.T.Baker C51C64
nitrate de cobalto(II)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291,03	98 – 102	Meyer M0313116
nitrate de potasio	KNO ₃	101,103	Q.P.	Reactivos y Productos Químicos Finos 9461-R
<i>N,N</i> -dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	73,1	99,8	Sigma-Aldrich 03051KD

5.2.5.1 Voltamperometría cíclica

Se realizó un estudio exploratorio por voltamperometría cíclica (VC) para encontrar los picos de oxidación y reducción del cobalto(II) (**Figura 5.3**). La baja estabilidad del acuocomplejo de cobalto(II) complica su determinación, por lo que se propone el uso de agentes quelantes para mejorar la sensibilidad de su determinación por métodos polarográficos.⁵⁰ Se eligió la disolución amortiguadora de amonio-amoníaco para la determinación de cobalto(II) por VC (**Tabla 5.9**).

Tabla 5.9 Materiales y disoluciones para la determinación de cobalto(II).

Material	Electrodo de referencia Ag ^o AgI KI/DMF Electrodo de disco de carbón vítreo 3 mm (D) Electrodo auxiliar de platino 0,5x32 mm (DxI)
Disoluciones	amortiguadora de NH ₃ /NH ₄ ⁺ ácido nítrico 1 M en agua destilada nitrate de potasio 0,1 M en agua destilada estándar de cobalto(II) 0,1 M en agua destilada estándar de cobalto(II) 1 mM en DMF

Se utilizó una configuración tradicional de tres electrodos: trabajo (ET), auxiliar (EA) y referencia (ER). Elegimos un electrodo de disco de carbón vítreo como ET, platino como EA y un ER de plata/cloruro de plata en medio acuoso (descrito en la sección

anterior). Se hizo un barrido catódico de 1,0 a -1,2 V comenzando en 0 V a una velocidad de 0,1 V/s.

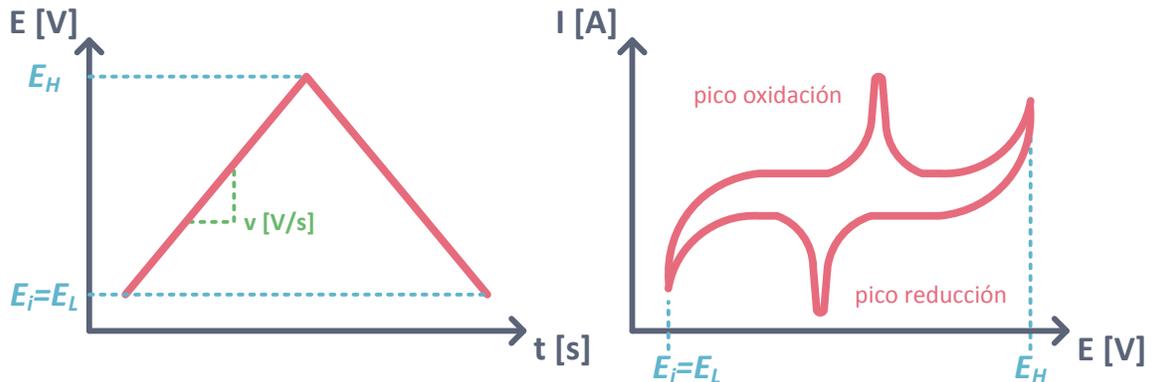


Figura 5.3 Programa de perturbación y respuesta de la voltamperometría cíclica.

Se construyó una curva de calibración con un estándar de cobalto(II) 0,1 M. Se utilizó una celda de 10 mL, donde se colocaron 2,0 mL de la disolución amortiguadora y se hicieron adiciones de 100 μ L del estándar hasta llegar a 500 μ L.

5.2.5.2 Voltamperometría diferencial de pulsos

Dado que esperábamos que la reacción de síntesis fuese cuantitativa, redujimos el límite de detección utilizando voltamperometría diferencial de pulsos (VDP) (Figura 5.4). Se hizo el análisis sobre los dos picos de oxidación y reducción del cobalto(II) en la disolución amortiguadora de amonio-amoniaco.

Se utilizó la misma configuración de electrodos y la misma celda. Se hizo un barrido catódico para el pico de reducción de -0,5 a -1,2 V con un pulso de 50 mV y 50 ms, en incrementos de 5 mV y 0,5 s. Para el pico de oxidación se hizo un barrido anódico de 0,1 a 0,6 V con un pulso de las mismas características que el anterior.

Se construyó una curva de calibración para cada pico con un estándar de cobalto(II) 1 mM. Se colocaron 2,0 mL de la disolución amortiguadora y se hicieron adiciones de 100 μ L del estándar hasta llegar a 500 μ L.

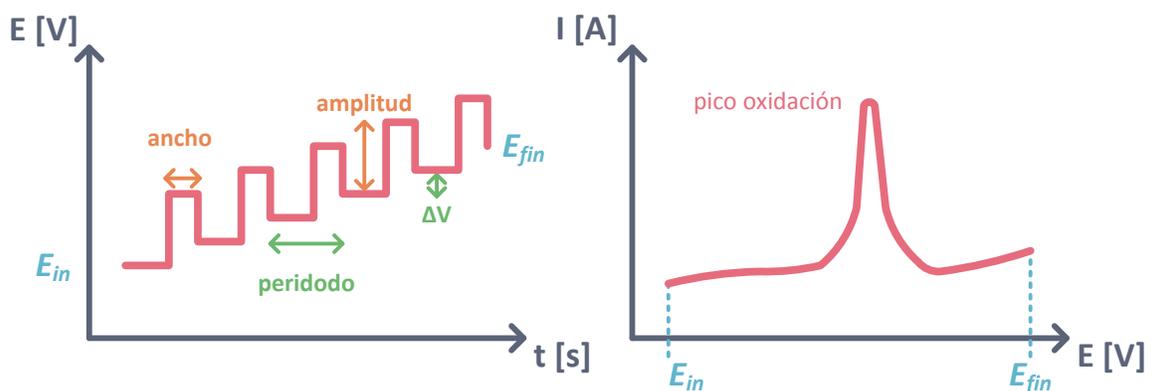


Figura 5.4 Programa de perturbación y respuesta de la voltamperometría diferencial de pulsos.

Cada muestra se analizó por VDP en el pico catódico usando la metodología anterior. Se colocaron 2,0 mL de la disolución amortiguadora y se agregaron 0,5 mL de la muestra.

6 Resultados y discusión

La síntesis de la familia de los 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II) (TACos) se realizó por vía solvotermal. En este trabajo proponemos una metodología de estudio de la síntesis de los TACos, la cual describiremos a cada paso. Como ya lo hemos mencionado, el primer paso son los experimentos preliminares.

6.1 Experimentos preliminares

Se replicaron las síntesis de Luo⁴⁴ y Fu⁴³ para obtener los TACo- α y TACo- β . Se usaron las mismas condiciones experimentales y se analizaron los productos de síntesis. Se obtuvieron cristales de color morado para la síntesis de Luo y color rosa para Fu, los cuales concuerdan con lo reportado.

Se realizó un análisis cualitativo de fases por el método de Hanawalt utilizando los patrones de difracción de rayos X en polvos. Encontramos el TACo- α en la síntesis de Luo, pero aparece un máximo de difracción (**Figura 6.1**) que no corresponde a ninguno de los TaCos ni los precursores, el cual asignaremos a una fase desconocida, la cual llamaremos TACo-x de ahora en adelante. En la síntesis de Fu encontramos el TACo- β como ha sido reportado, y el TACo- α como lo ha descrito Rosi.⁸

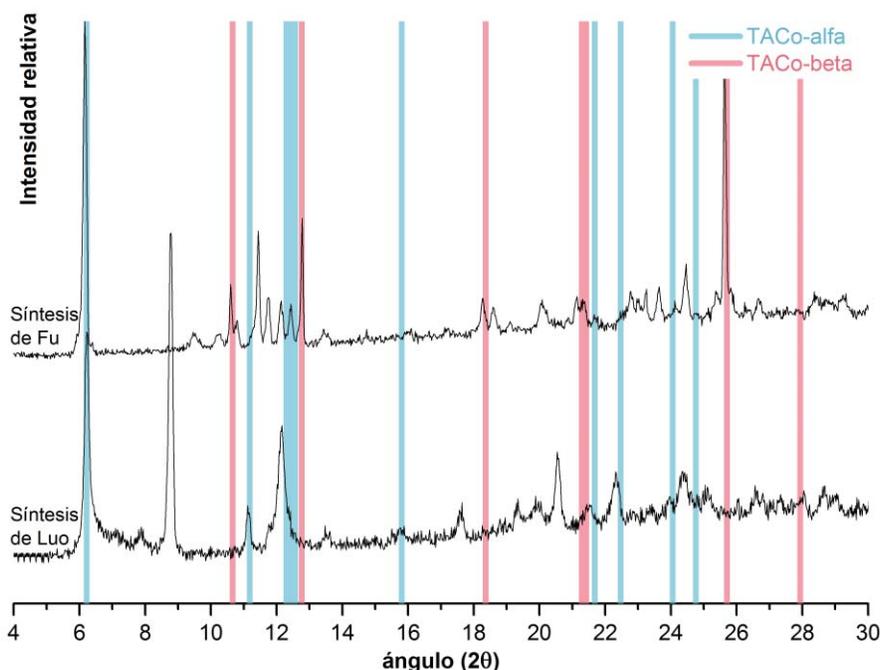


Figura 6.1 Difractogramas correspondientes a las réplicas de las síntesis de Luo y Fu, se marcan las reflexiones correspondientes a las fases esperadas.

Tabla 6.1 Datos cristalográficos de los TACos.

	TACo- α ⁴⁴	TACo- β ⁴³	TACo- γ ⁴²	TACo- δ ⁴²	TACo- ϵ ⁴⁵
Fórmula	[HA] ₂ [Co ₃ L ₄](S) ₂ *	CoL·S	Co ₂ (OH) ₂ L	Co(H ₂ O) ₂ L	Co ₄ OL ₃
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico	Monoclínico	Monoclínico	Cúbico
Grupo espacial	C2/c	Imma	C2/m	C2/c	Fm-3m
a [Å]	32,997(7)	19,258(1)	19,9520(15)	18,274(3)	25,83(1)
b [Å]	9,7187(19)	7,4259(4)	3,2862(3)	6,5438(9)	-
c [Å]	18,392(4)	8,8593(5)	6,2952(4)	7,296(1)	-
β [°]	92,25(3)	-	95,84(1)	98,6(3)	-
Z	4	4	2	4	8

*A: HN(CH₃)₂, L: BDC, S: DMF.

Este resultado no contradice a Fu *et al.*, ya que ellos determinaron la estructura por difracción de rayos X en monocristal a diferencia de nosotros que tomamos el total del producto obtenido e hicimos el análisis en polvos. Nuestro resultado concuerda con la síntesis que reporta Rosi *et al.* Ellos separaron dos tipos de cristales obtenidos y resolvieron la estructura para el TACo- β , nuestra mezcla de fases contiene los TACo- α y TACo- β que concuerdan con la descripción física de los cristales obtenidos por Rosi *et al.* (morado y rosa).

Propusimos un diseño factorial para encontrar el TACo-x basado en la información de los experimentos preliminares. Por lo general este tipo de experimentos exploratorios hacen uso de métodos de gran desempeño, variando la mayor cantidad de parámetros de síntesis posibles. En este trabajo decidimos seleccionar el número de parámetros de control de una forma menos arbitraria, haciendo uso de la regla de las fases de Gibbs^{51,52} (**Ecuación 6.1**) para calcular el número de grados de libertad del sistema.

Hicimos la descripción termodinámica de la síntesis de los TACos. Usando la regla de las fases de Gibbs identificamos el número mínimo de variables que describen el sistema, de tal suerte que economizamos en el número de experimentos a realizar. Entonces el primer paso es encontrar el número de fases y componentes del sistema.

$$F = C + P - 2$$

Ecuación 6.1

El número de fases solidas lo sabemos del patrón de difracción de rayos X. A estas debemos sumarle la disolución donde tuvo lugar la síntesis y una fase en estado gaseoso. La fase en estado gaseoso la describen Hausdorf *et al.* para la síntesis del MOF-5 en DEF como una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono.³⁴ En nuestra síntesis tenemos la misma mezcla de gases que proviene de la hidrólisis y descomposición de la DMF en presencia de agua.⁵³

Determinamos el número de componentes independientes del sistema, C en la **Ecuación 6.2** con un método matricial (descrito en el **Anexo 9.1**). En este momento conocemos sólo los reactivos y los productos formados, más adelante propondremos un modelo de reacción completo. El número de componentes del sistema es seis para la reacción de formación de un TACo.

$$F = C - P + 2 = 6 - 3 + 2 = 5 \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Los grados de libertad del sistema son cinco, por lo que necesitábamos seleccionar cinco variables para describir al sistema. De acuerdo al tipo de síntesis que tenemos controlamos dos variables a priori, el volumen y la temperatura del sistema. Las tres variables restantes deberán ser entonces variables de concentración. Seleccionamos la relación molar metal-ligante inicial, grado de descomposición de la DMF y pH inicial de la reacción (**Tabla 6.2**).

Tabla 6.2 Diseño factorial para la síntesis de los TACos.

Factor	Niveles
t_{rxn} [h]	15, 30, 45, 72, 144
M:L	1:3, 1:2, 4:5, 1:1, 2:1
Sal	acetatos, nitratos

El diseño experimental nos permite explorar de manera sistemática las condiciones de síntesis de los TACos. Presentamos a continuación análisis de los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

6.2 Identificación de las fases

La identificación de las fases obtenidas en cada síntesis se hizo por difracción de rayos X en polvos. Utilizamos el método de Hanawalt para identificar los TACos conocidos. Se identificaron los máximos característicos de los TACos y se comparó la posición de los mismos con unos simulados a partir de los parámetros de celda reportados en cada caso.

La relación molar metal-ligante 2:1 presentó como fase predominante el TACo- γ . Para la síntesis con acetatos obtenemos subproductos no deseados en todas las síntesis, solamente en la síntesis de 144 h observamos únicamente los máximos del TACo- γ (**Figura 6.2**). En el caso de la síntesis con nitratos vemos que se obtuvo el TACo- γ predominantemente.

En la síntesis con nitratos de 144 h se observa un máximo en $7,39^\circ$ ($12,832 \text{ \AA}$), el cual no corresponde a ningún TACo reportado y no está acompañado de otras reflexiones para poder identificar de lo que se trata. En la síntesis de 45 h se observa una colección de máximos que no corresponden al TACo- γ : $20,54^\circ$ ($5,021 \text{ \AA}$), $23,10^\circ$ ($4,471 \text{ \AA}$), $29,26^\circ$ ($3,544 \text{ \AA}$) y $29,53^\circ$ ($3,512 \text{ \AA}$) (**Figura 6.3**) las cuales podemos asociar a la formación del tereftalato de amonio.⁵⁴

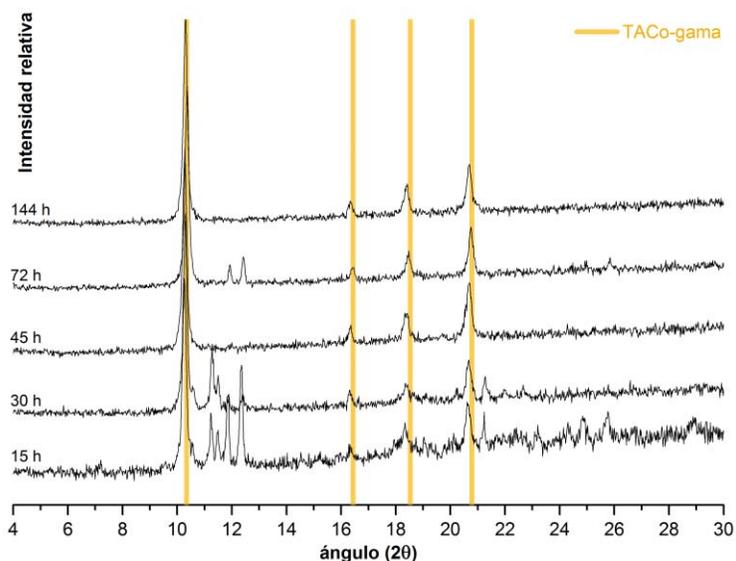


Figura 6.2 Difractogramas de la síntesis con acetatos con una relación molar 2:1 a 130°C.

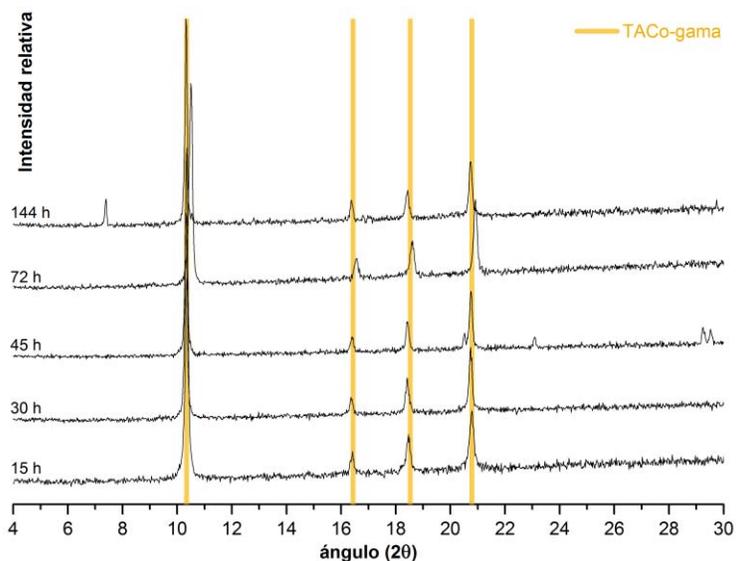


Figura 6.3 Difractogramas de la síntesis con nitratos con una relación molar 2:1 a 130°C.

La relación molar metal-ligante 1:1 no presentó una fase predominante. Para la síntesis con acetatos obtenemos subproductos no deseados en todas las síntesis, aparece de nuevo un máximo desconocido en $7,22^\circ$ ($14,216 \text{ \AA}$) en todos los patrones. La mezcla de fases es del TACo- α , TACo- γ y residuo del ácido tereftálico (Figura 6.4). En la síntesis con nitratos se mantiene la misma mezcla de fases más el TACo- δ . Además aparece un grupo de máximos desconocidos $8,36^\circ$ ($12,281 \text{ \AA}$) y $9,54^\circ$ ($12,764 \text{ \AA}$) (Figura 6.5) que podemos asociar al TACo- β desolvatado, el cual llamaremos TACo- β d. Estos dos máximos son similares a los que reportan Carson *et al.* en un compuesto isorecticular al TACo- β de cobre(II).⁵⁵

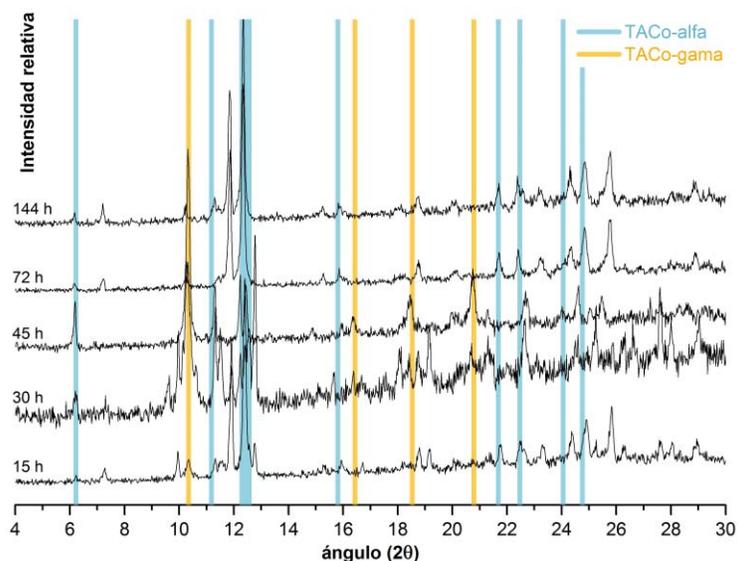


Figura 6.4 Difractogramas de la síntesis con acetatos con una relación molar 1:1 a 130°C.

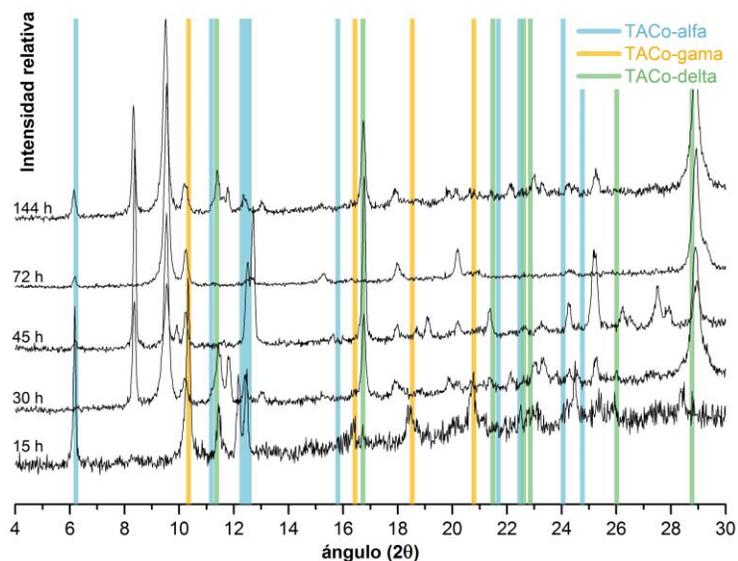


Figura 6.5 Difractogramas de la síntesis con nitratos con una relación molar 1:1 a 130°C.

La relación molar metal-ligante 4:5 tiene el TCo- α como fase predominante. La síntesis con acetatos muestra los máximos del TCo- β , TCo- γ y el máximo desconocido en 7,29° (14,080 Å) a tiempos cortos de reacción. A tiempos largos aparece el TCo- δ y en todos un residuo del ácido tereftálico (Figura 6.6). En el caso de 144 h encontramos un máximo al TCo- β d.

La síntesis con nitratos muestra un predominio del TCo- α y el máximo desconocido en 8,39° (12,237 Å) del TCo- β d a tiempos cortos. Para 15 y 30 h también tenemos el máximo de 9,59° (10,708 Å) del TCo- β d y el TCo- γ . La mezcla más compleja es 15 h donde encontramos los cuatro TCos y la más sencilla es 144 h donde sólo encontramos el TCo- δ , este último presente en todas las mezclas (Figura 6.7).

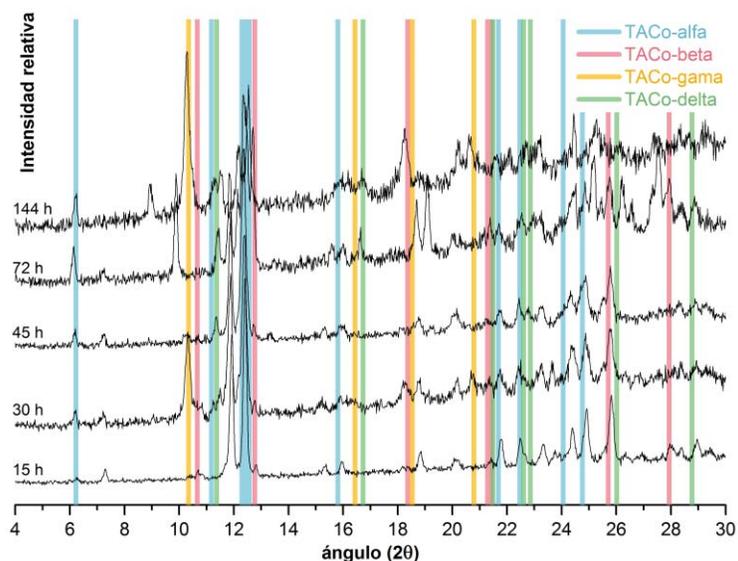


Figura 6.6 Difractogramas de la síntesis con acetatos con una relación molar 4:5 a 130°C.

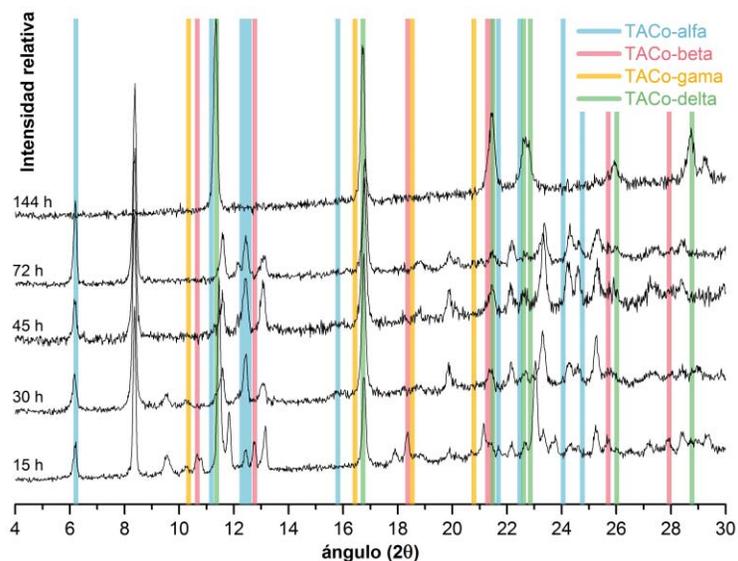


Figura 6.7 Difractogramas de la síntesis con nitratos con una relación molar 4:5 a 130°C.

La relación molar metal-ligante 1:2 tiene el TACo- α como fase predominante. A tiempos cortos se presentan dos máximos desconocidos $11,80^\circ$ (8,708 Å) y $23,72^\circ$ (4,355 Å) con los acetatos. En todas hay evidencia del acetato de cobalto(II) y una colección de máximos desconocidos entre $10,8^\circ$ (9,512 Å) y $12,5^\circ$ (8,222 Å).

En el caso de los nitratos predomina el TACo- α y TACo- β . En 45 y 144 h el TACo- β d. En tiempos largos encontramos los máximos $10,27^\circ$ (10,001 Å), $20,19^\circ$ (5,107 Å) y $32,45^\circ$ (3,204 Å). Para 15 h se presenta una colección de picos desconocidos $10,93^\circ$ (9,399 Å), $11,48^\circ$ (8,950 Å) y $12,21^\circ$ (8,417 Å).

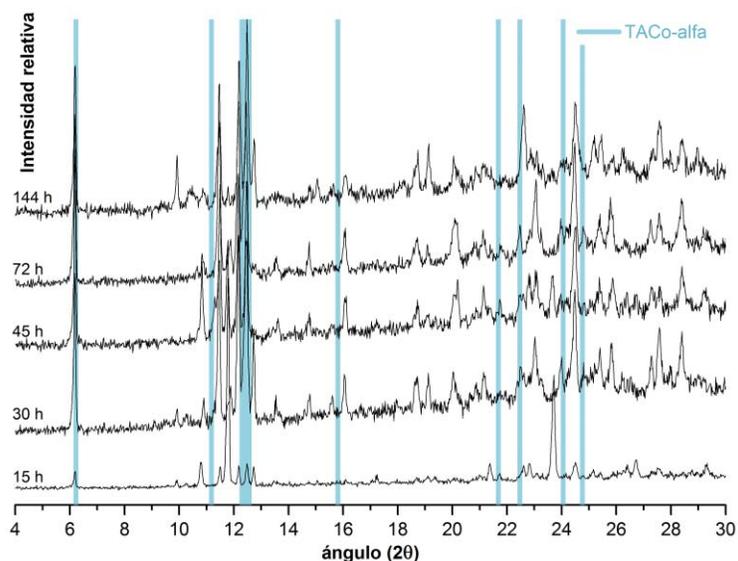


Figura 6.8 Difractogramas de la síntesis con acetatos con una relación molar 1:2 a 130°C.

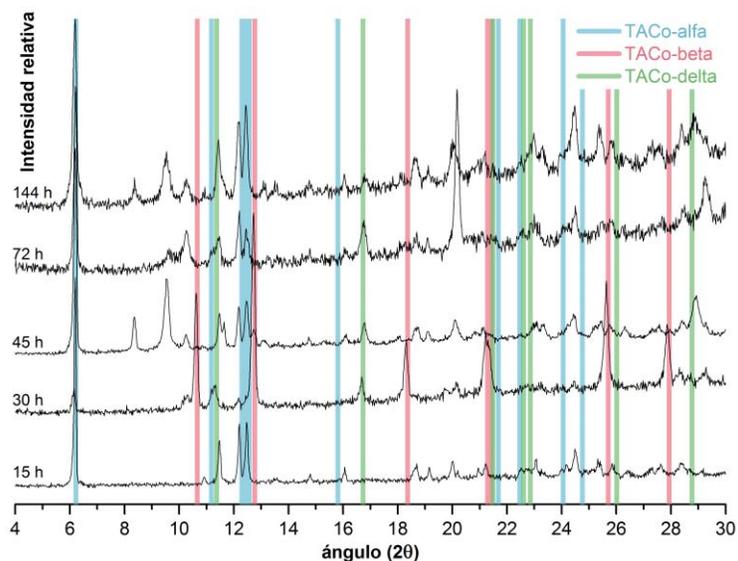


Figura 6.9 Difractogramas de la síntesis con nitratos con una relación molar 1:2 a 130°C.

La relación molar metal-ligante 1:3 tiene el TACo- α como fase predominante. Los acetatos presentan el TACo- β , TACo- β d, TACo- δ y los máximos $10,82^\circ$ (9,494 Å), $11,76^\circ$ (8,738 Å) y $12,15^\circ$ (8,458 Å) a tiempos cortos. Con 45 h desaparece el TACo- β pero permanecen los máximos $11,46^\circ$ (8,966 Å) y $12,27^\circ$ (8,376 Å).

Los nitratos en 15 h muestran el TACo- α con los máximos $11,50^\circ$ (8,934 Å) y $12,22^\circ$ (8,458 Å). A 30 h solo se forman el TACo- β y el TACo- γ . Aumentando el tiempo a 45 h desaparece el TACo- γ y se observa el máximo $12,57^\circ$ (8,177 Å). Con 72 h tenemos una mezcla de TACo- α , TACo- γ y TACo- δ con los máximos $11,87^\circ$ (8,657 Å) y $12,14^\circ$ (8,934 Å). La reacción por 144 h arroja una mezcla de TACo- α , TACo- β , TACo- β d y TACo- γ con los máximos $10,81^\circ$ (9,503 Å), $11,45^\circ$ (8,973 Å), $11,77^\circ$ (8,730 Å) y $12,15^\circ$ (8,458 Å).

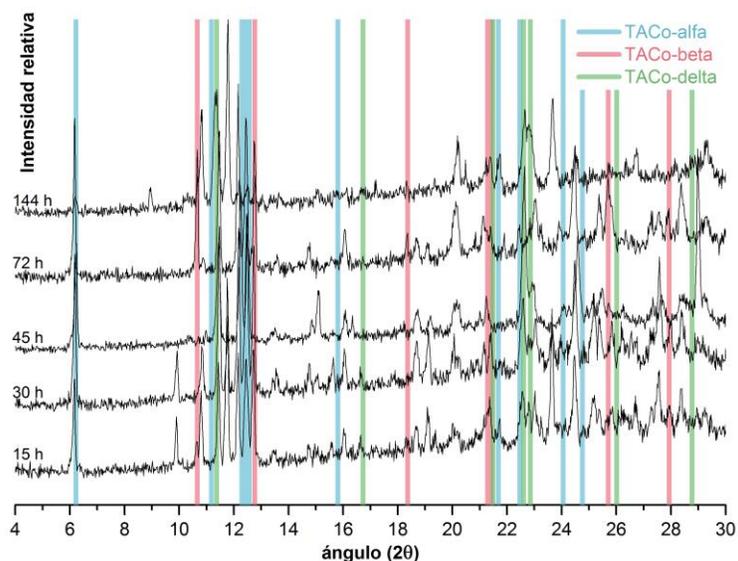


Figura 6.10 Difractogramas de la síntesis con acetatos con una relación molar 1:3 a 130°C.

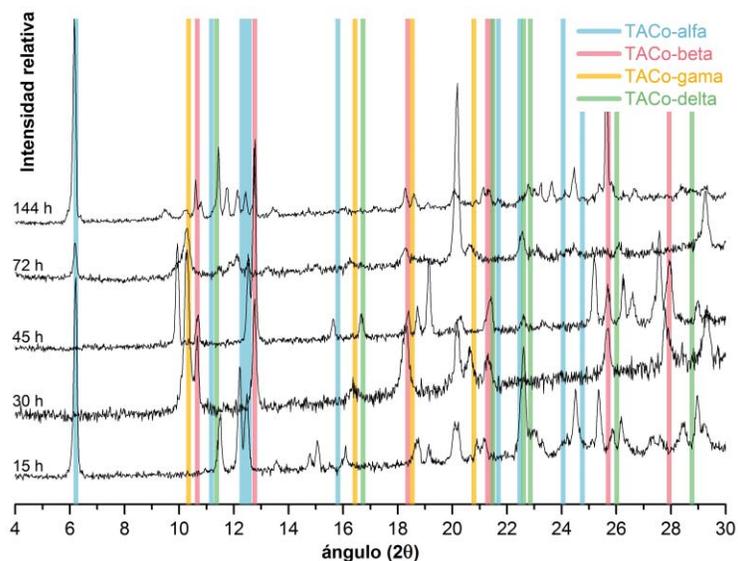


Figura 6.11 Difractogramas de la síntesis con nitratos con una relación molar 1:3 a 130°C.

En la **Figura 6.12** presentamos un análisis cualitativo de fases para los TACos en nuestro experimento exploratorio. Podemos decir que la relación molar donde predomina el cobalto(II) sobre el tereftalato favorece la formación del TACo- γ , y la situación contraria el TACo- β . Resta identificar los máximos de difracción desconocidos a las cuales llamamos TACo-x.

Los máximos de difracción asociados al TACo-x corresponden a fases desolvatadas del TACo- α y TACo- β . No se lograron obtener puras estas fases por lo que no se pudieron indexar sus patrones. Sin embargo, tenemos evidencia que al someter a tratamiento térmico el TACo- α el máximo de difracción correspondiente al plano 200 (6,225 Å) se desplaza hacia ángulos mayores o distancias menores (**Figura 6.13**).

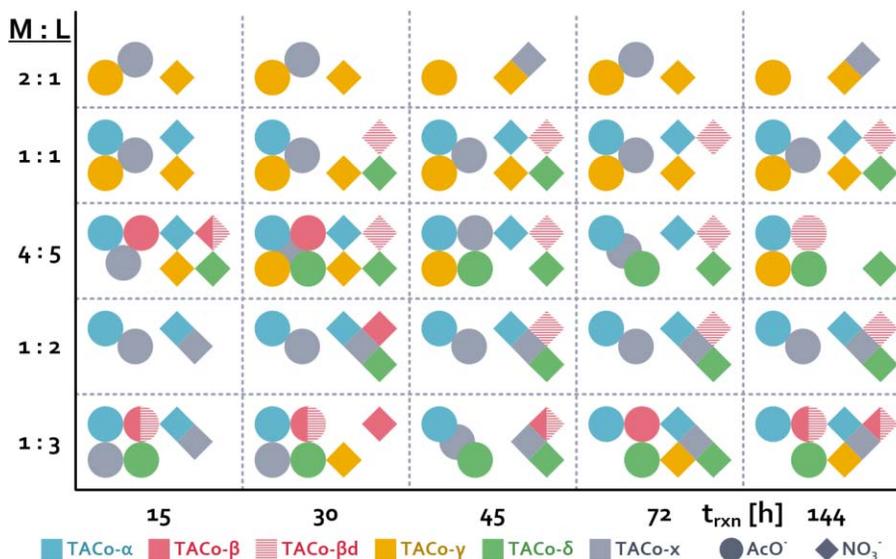


Figura 6.12 Diagrama cualitativo de composición de fases para la síntesis de los TACos.

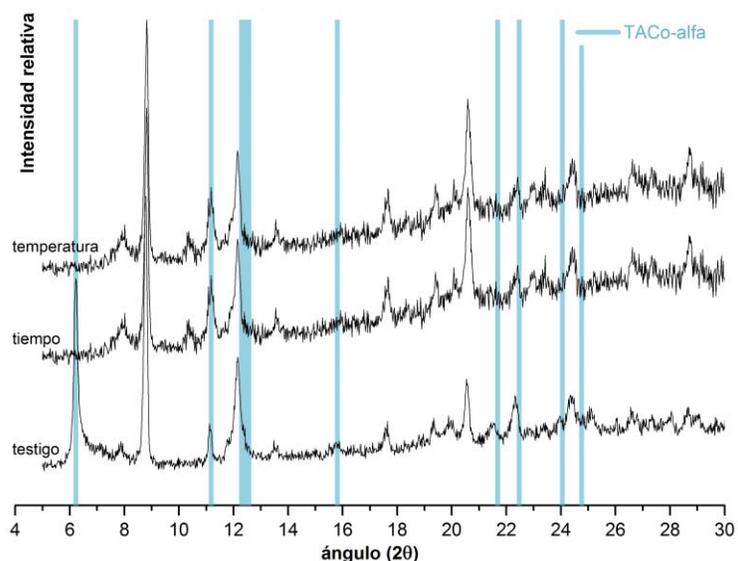


Figura 6.13 Difractogramas de una mezcla del TACo- α y TACo- β d, al envejecer y contratamiento térmico donde se aprecia el TACo-x.

En los espectros de IR vemos claramente la coordinación del grupo carboxilato con el cobalto, dos bandas de vibración, una asimétrica (COO a) y otra simétrica (COO s) (Figura 6.14). En los carboxilatos podemos diferenciar tres tipos de coordinación: monodentada, puente y bidentada;⁵⁶ se utiliza la diferencia entre los números de onda de las bandas de vibración asimétrica y simétrica. Usando como referencia una sal iónica del tereftalato ($\Delta\nu=174\text{ cm}^{-1}$), comparamos los valores de $\Delta\nu$ para los compuestos sintetizados para corroborar los modos de coordinación. Para $\Delta\nu$ mayores a la referencia estamos en presencia del tipo monodentado, cuando $\Delta\nu$ es similar al iónico tenemos enlaces tipo puente, y para $\Delta\nu$ significativamente menores se atribuyen al tipo bidentado.

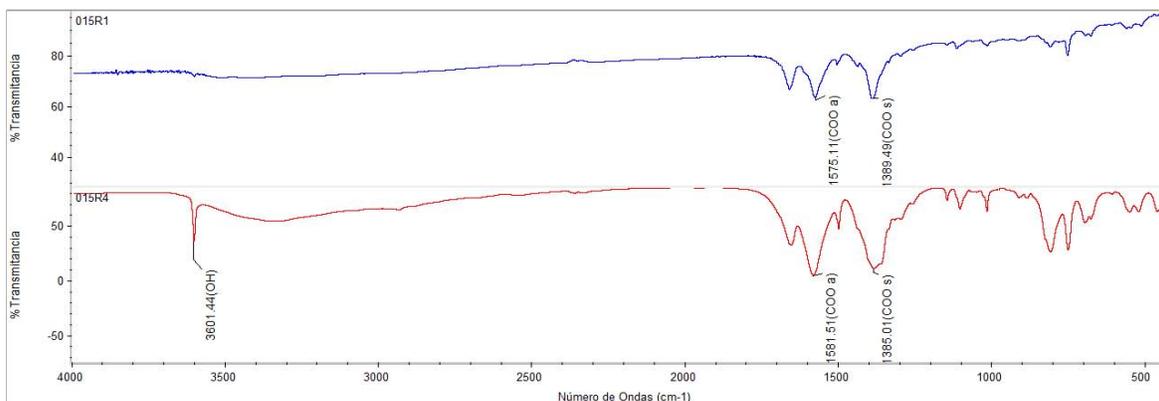


Figura 6.14 Espectros en el infrarrojo del TACo-β (arriba) y TACo-γ (abajo).

En todos los TACos encontramos la coordinación tipo puente (Tabla 6.3), con excepción del TACo-α, que presenta dos bandas de vibración asimétrica una asociada a enlace tipo puente y la otra monodentado. Al presentarse el modo de coordinación del tipo puente todas las fases sólo podemos diferenciar la presencia del TACo-α. Además, el TACo-γ se puede diferenciar gracias a la vibración del OH que aparece cerca de 3600 cm^{-1} (Figura 6.14).

Tabla 6.3 Comparación $\Delta\nu$ de las bandas de vibración asimétrica y simétrica para determinar modos de coordinación

Compuesto	COO ⁻ Na ⁺	TACo-α	TACo-β	TACo-γ	TACo-δ
$\Delta\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	174	175 210	186	196	197
Coordinación	Iónico	Puente Monodentado	Puente	Puente	Puente

Respecto a la solvatación de las fases, en los espectros de IR observamos una banda ancha en $656,5\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la tensión C-O de la DMF. Además se verifica con las señales de $1437,8$ y $1258,1\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al metileno y la tensión C-N de la DMF (Figura 5.15).

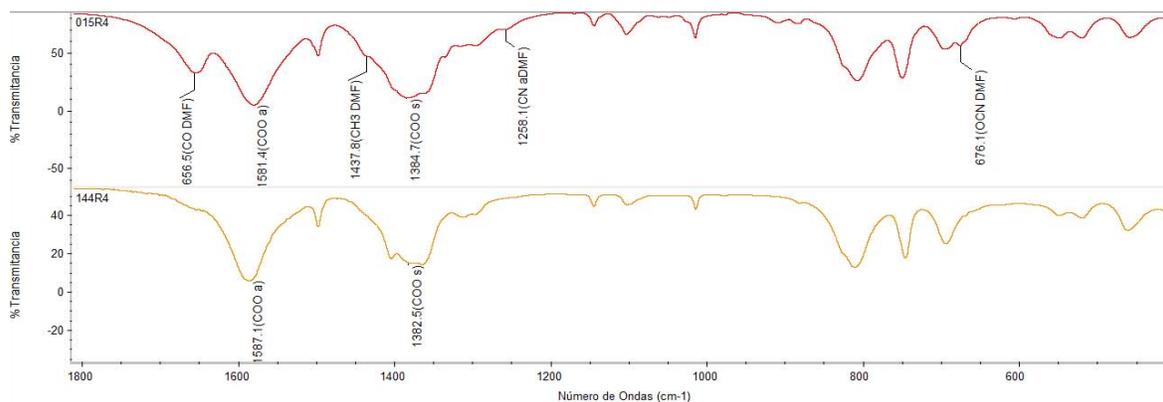


Figura 6.15 Espectros en el infrarrojo del TACo-γ solvatado (arriba) y desolvado (abajo).

En el caso de las mezclas de fases, sólo logramos ver diferencias en la banda de tensión asimétrica del carboxilato debido a los diferentes modos de coordinación, como ya lo hemos mencionado. El TACo- α presenta una banda en $1558,8\text{ cm}^{-1}$ del tipo puente ($\Delta\nu=175\text{ cm}^{-1}$) y en $1593,3\text{ cm}^{-1}$ del tipo monodnetado ($\Delta\nu=210\text{ cm}^{-1}$). Los tres TACOs restantes presentan únicamente la banda asociada a la coordinación tipo puente entre 1569 y 1587 cm^{-1} (**Figura 5.16**).

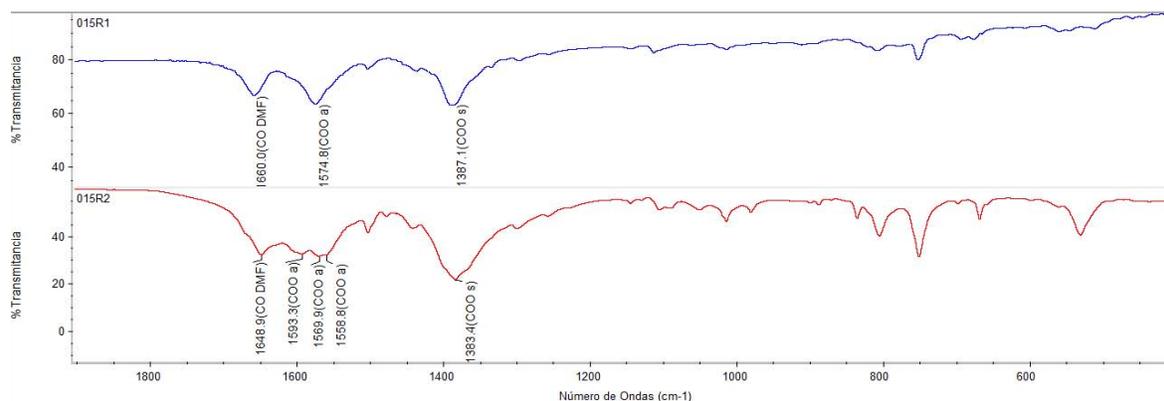


Figura 6.16 Espectros en el infrarrojo TACo- γ (arriba), mezcla TACo- α y TACo- β (abajo).

6.3 Composición de fases

Cuantificamos la composición de fases para cada muestra mediante análisis termogravimétrico. Ya que conocemos la composición de fases necesitamos la composición exacta de cada uno de los TACOs por reacción. Antes de determinar la composición de las muestras, se propuso un modelo de descomposición para cada fase (**Tabla 6.4**).

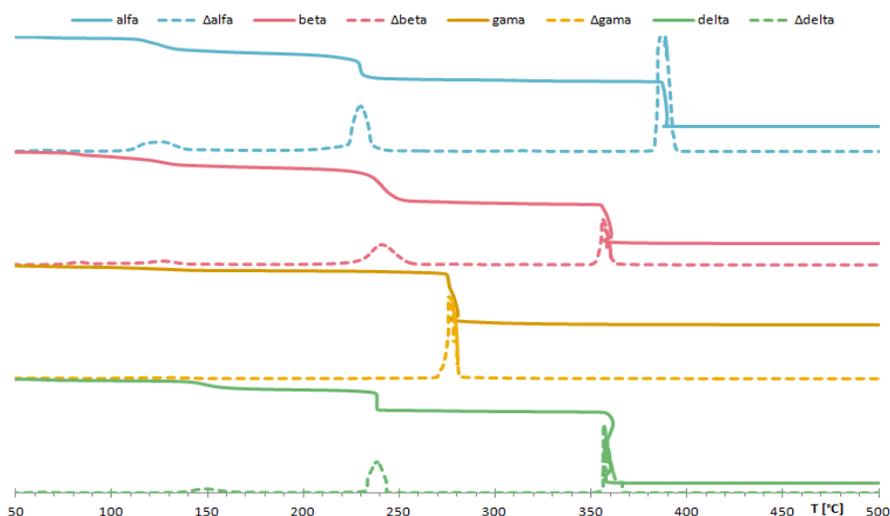


Figura 6.17 Termogramas de las fases puras de los TACOs obtenidos en aire en un intervalo de 50 a 500°C .

Identificamos la presencia del TACo- γ en un termograma por un evento térmico alrededor de 280°C (Figura 6.17). Este proceso de descomposición consta de la pérdida de una molécula de ligante y dos de agua, dejando como residuo el óxido de cobalto Co_3O_4 .

El TACo- α , TACo- β y TACo- δ constan de dos eventos térmicos cada uno, traslapándose entre ellos. Las fases restantes no son tan fáciles de identificar en un termograma, ya que el proceso de desolvatación de los tres se desplaza entre los 200 y 260°C. La segunda pérdida corresponde a la pérdida del ligante y descomposición de la estructura entre los 300 y 360°C. Cuando encontramos los tres TACos se descomponen en el siguiente orden: TACo- δ , TACo- β y TACo- α .

Tabla 6.4 Modelo de descomposición térmica de los TACos.

Fase	Evento térmico
TACo- α	$[H_2N(CH_3)_2]_2[Co_3(BDC)_4] \rightarrow [H]_2[Co_3(BDC)_4] + 2HN(CH_3)_2 \uparrow$ $[H]_2[Co_3(BDC)_4] + 2O_2 \rightarrow Co_3O_4 + H_2(BDC)_4 \uparrow$
TACo- β	$Co(BDC) \cdot DMF \rightarrow Co(BDC) + DMF \uparrow$ $Co(BDC) + \frac{2}{3}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Co_3O_4 + BDC \uparrow$
TACo- γ	$Co_2(OH)_2BDC + \frac{4}{3}O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Co_3O_4 + BDC \uparrow + 2H_2O \uparrow$
TACo- δ	$Co(H_2O)_2BDC \rightarrow Co(H_2O)BDC + H_2O \uparrow$ $Co(H_2O)BDC + \frac{2}{3}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}Co_3O_4 + BDC \uparrow + H_2O \uparrow$

Se asignaron las pérdidas a cada TACo de acuerdo a la temperatura del evento térmico y la información obtenida por difracción de rayos X en polvos. Se encontraron pérdidas en un intervalo de 60°C a 150°C, las cuales asociamos a la pérdida de disolvente no evaporado en el proceso de secado. El cálculo de la composición nos permite construir un diagrama de composición de fases para los TACos sintetizados por vía solvotermal (Figura 6.18).

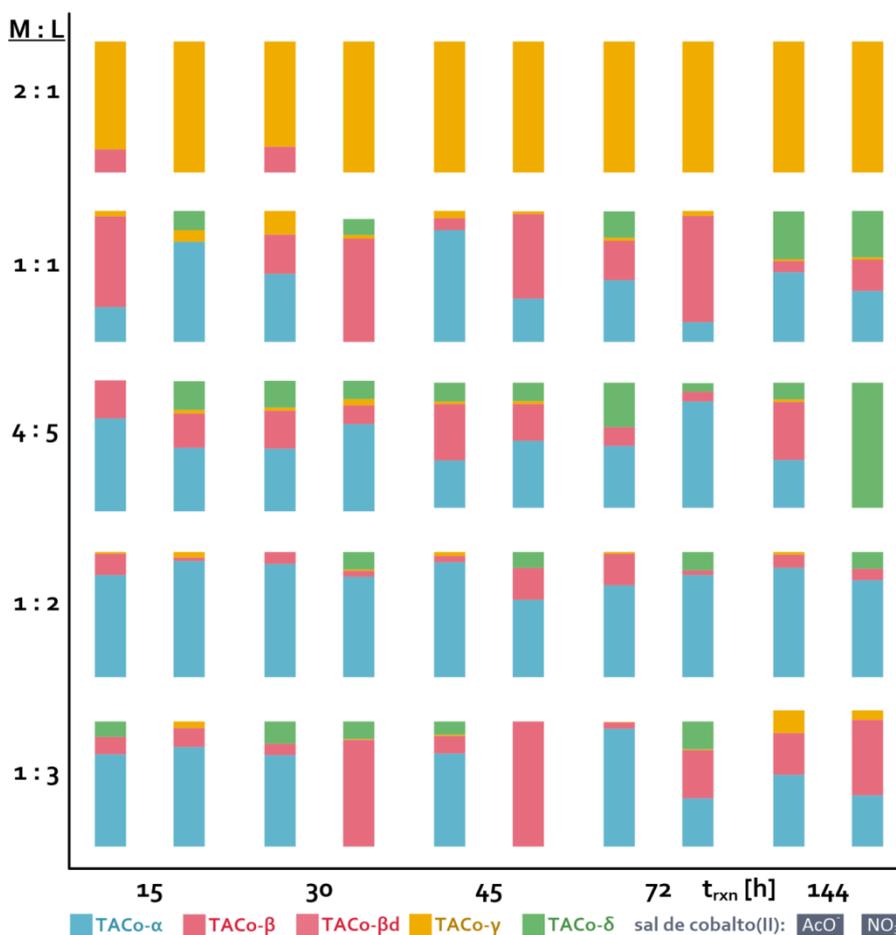


Figura 6.18 Diagrama de composición de fases para la síntesis de los TACos a 130°C por vía solvotermal.

Calculamos el rendimiento para las dos fases de interés. El rendimiento se calculó con base en la cantidad de TACo que se formaría con el reactivo limitante correspondiente (Tabla 6.5).

Tabla 6.5 Reactivo limitante para cada TACo en relación con las condiciones iniciales.

M:L	TACo-α	TACo-β	TACo-γ	TACo-δ
2:1	H ₂ BDC	H ₂ BDC	Estequiométrico	H ₂ BDC
1:1	H ₂ BDC	Estequiométrico	Co ²⁺	Estequiométrico
4:5	H ₂ BDC	Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺
1:2	Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺
1:3	Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺

Observamos el efecto de cada factor en la síntesis de los TACos. Realizamos los gráficos de contorno para el TACo-α y TACo-β (Figura 6.19). Existe una interacción entre los factores temperatura y tiempo de reacción, esto se hace evidente por la orientación diagonal de los óvalos en el gráfico de contorno.

El TACo-α se ve favorecido con la sal de acetatos, por el contrario el TACo-β con la sal de nitratos. El TACo-α por lo general se ve favorecido por tiempos cortos de reacción, el TACo-β a tiempos cortos necesita una relación molar grande y viceversa.

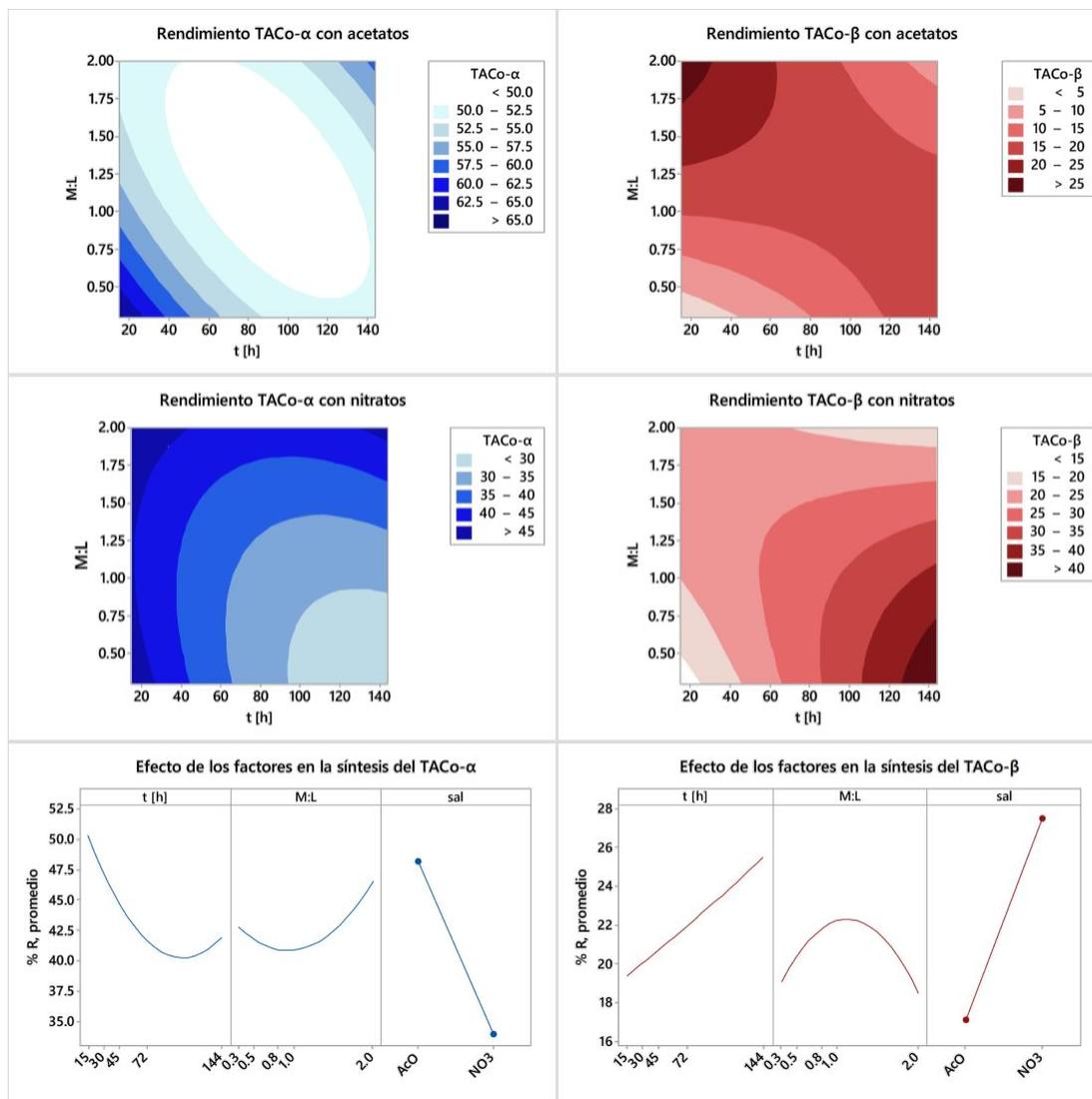


Figura 6.19 Análisis gráfico del efecto de los factores en el rendimiento de la síntesis del TACo- α (izquierda) y TACo- β (derecha). Gráficos de contornos para acetatos (arriba) y nitratos (en medio).

6.4 Análisis del medio de reacción

La disolución madre es excluida de la caracterización en una síntesis inorgánica típica. Sin embargo, el conocer las especies en disolución, de la misma forma en que conocemos los productos sólidos, es crucial para identificar el equilibrio químico del sistema.

Se determinó el pH inicial y final de cada síntesis. El pH es uno de los grados de libertad que hemos mencionado al inicio de este capítulo, el cual decidimos no fijar debido a la formación de complejos con el cobalto(II) que podrían complicar la descripción del sistema. A pesar de no fijar el pH, hemos determinado su valor al inicio y al final de la reacción.

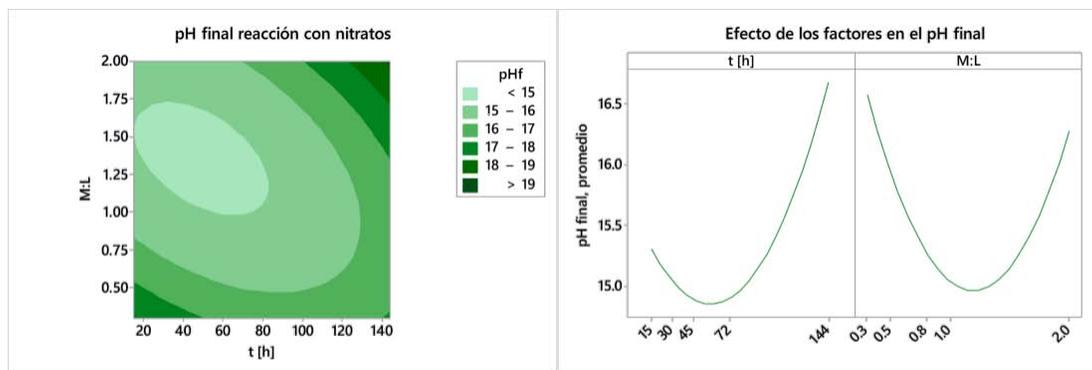


Figura 6.20 Análisis gráfico del efecto de los factores en el pH final en la síntesis de los TACOs con nitratos.

Realizamos un gráfico de contorno para el pH final. Podemos observar que existe una interacción entre los factores relación molar metal-ligante y tiempo de reacción (**Figura 6.20**). El aumento del pH a medida que aumenta el tiempo lo podemos atribuir a la descomposición de la DMF. En el caso de la relación molar metal-ligante la formación del TACo- α genera una cantidad superior de protones por fórmula molecular con respecto a las demás fases, si lo comparamos con el TACo- γ que se ve favorecido a grandes relaciones molares este genera menos protones y presenta un pH más básico.

Se determinó el cobalto(II) en el sobrenadante de cada reacción. Seleccionamos el contenido de cobalto como otro grado de libertad asociado a la concentración de especies en la disolución. El cobalto(II) se determinó por voltamperometría diferencial de pulsos en una disolución amortiguadora de amonio/amoniaco. Evaluamos el uso del pico de oxidación tanto como la reducción del cobalto(II) para su determinación.

Elegimos el pico de reducción para la determinación de cobalto(II) en la muestras. A pesar de que el pico de reducción presenta la evolución de algunos acuocomplejos en el intervalo de potencial, la corriente asociada al pico de oxidación es diez veces menor (**Figura 6.21**).

Se determinó la cantidad de cobalto(II) en el sobrenadante con 500 μL en 2,0 mL de la disolución amortiguadora. Se construyó un gráfico de contorno para ver el efecto de los factores en el cobalto(II) remanente (**Figura 6.22**). En este caso no se compararon los valores de concentración medidos sino el porcentaje de cobalto(II) remanente, ya que la concentración inicial de cobalto(II) difiere entre los niveles de relación molar metal-ligante.

El gráfico de contorno del remanente de cobalto(II) muestra que la relación molar metal-ligante y el tiempo de reacción tienen efectos opuestos. De los valores podemos decir que la reacción global es cuantitativa, ya que no alcanzamos el 1% de cobalto(II) en el sobrenadante.

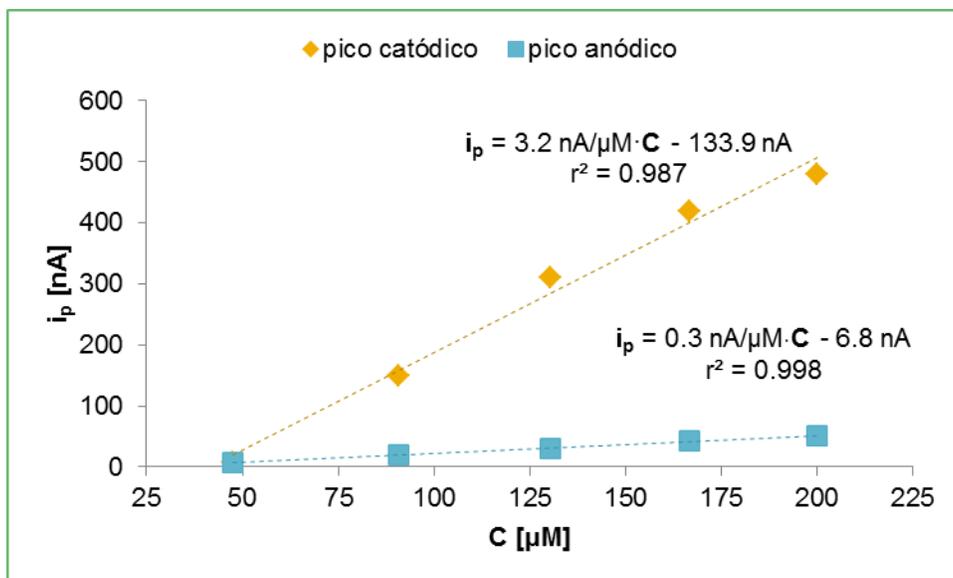


Figura 6.21 Comparación de los picos de oxidación y reducción de una curva de calibración de cobalto(II) por VDP en disolución amortiguadora de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

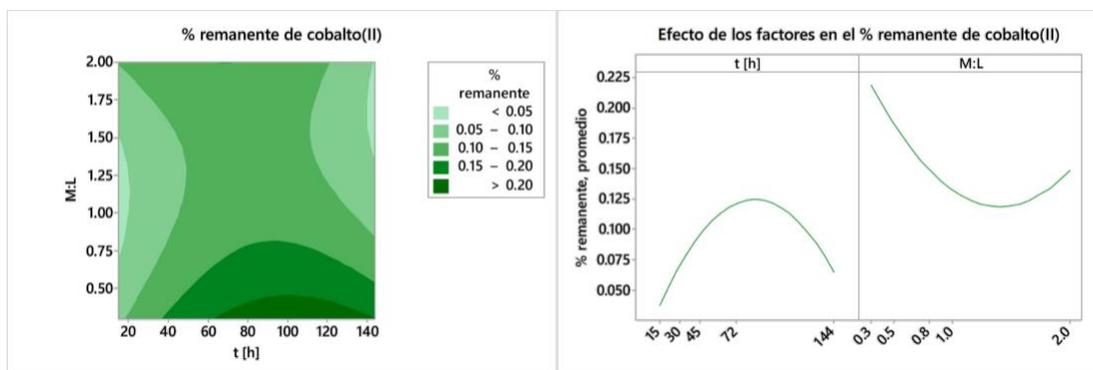


Figura 6.22 Análisis gráfico del efecto de los factores en la concentración final de cobalto(II) en la síntesis de los TACos con nitratos.

6.5 Modelo de reacción

Una vez descrito el medio de reacción y la composición de fases del producto, conocemos en general el sistema. La siguiente etapa es proponer un modelo de reacción para la síntesis de los TACos. Partiendo de la fórmula molecular de cada TACO proponemos la reacción de formación con las unidades orgánica e inorgánica libres (Tabla 6.6).

Completamos el modelo de reacción con los equilibrios correspondientes a cada especie química. El tereftalato presenta dos protonaciones (K_{a1} y K_{a2}), por lo que el grado de protonación depende del pH del medio. Como ya hemos mencionado el disolvente sufre una hidrólisis para formar el par dimetilamonio formiato (K_h), el cual se descompone en dimetilamina, dióxido de carbono e hidrógeno (K_d). El agua de

hidratación de la sal de cobalto(II) permite la formación de iones hidróxido y protones en el medio.

La regla de las fases de Gibbs nos dice que debemos tener seis ecuaciones independientes que describan el sistema, o seis componentes. En la tabla mostramos cada una de las reacciones de formación de los TACos y las cinco reacciones independientes que definen el sistema.

Tabla 6.6 Reacción químicas independientes en el sistema.

Fase	Equilibrio químico	Constante
TACo- α	$3\text{Co}^{2+} + 4\text{L}^{2-} + 2\text{S} + 2\text{HA}^+ \rightarrow [\text{HA}]_2[\text{Co}_3\text{L}_4] \cdot \text{S}_2$	k_α
TACo- β	$\text{Co}^{2+} + \text{L}^{2-} + \text{S} \rightarrow \text{CoL} \cdot \text{S}$	k_β
TACo- γ	$2\text{Co}^{2+} + \text{L}^{2-} + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}$	k_γ
TACo- δ	$\text{Co}^{2+} + \text{L}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}$	k_δ
disolución	$\text{H}_2\text{L} \rightarrow \text{HL}^- + \text{H}^+$	K_{a1}
	$\text{HL}^- \rightarrow \text{L}^{2-} + \text{H}^+$	K_{a2}
	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{HA}^+$	K_h
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^-$	K_{aw}
gas	$\text{HCOO}^- + \text{HA}^+ \rightarrow \text{A} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$	K_d

*A: $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, L: BDC, S: DMF.

Proponemos un modelo de reacción para cada TACo (Tabla 6.7). Describimos el ácido tereftálico completamente protonado, sin embargo conforme avanza la reacción este debe desprotonarse para poder coordinarse al cobalto(II). Contemplamos la hidrólisis de la DMF y la descomposición para formar dióxido de carbono e hidrógeno. Esta descomposición es el origen del exceso de presión al término de la reacción.

Tabla 6.7 Modelo de reacción de síntesis para cada TACo de acuerdo a las condiciones iniciales.

Fase	Modelo de reacción
TACo- α	$3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{L} + (n+4)\text{S} + (n+2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HA}]_2[\text{Co}_3\text{L}_4] \cdot \text{S}_2 + 2\text{HCOO}^- + 8\text{H}^+ + n\text{A} + n\text{H}_2 \uparrow + n\text{CO}_2 \uparrow$
TACo- β	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + (n+1)\text{S} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoL} \cdot \text{S} + 2\text{H}^+ + n\text{A} + n\text{H}_2 \uparrow + n\text{CO}_2 \uparrow$
TACo- γ	$2\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + n\text{S} + (n+2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L} + 4\text{H}^+ + n\text{A} + n\text{H}_2 \uparrow + n\text{CO}_2 \uparrow$
TACo- δ	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + n\text{S} + (n+2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L} + 2\text{H}^+ + n\text{A} + n\text{H}_2 \uparrow + n\text{CO}_2 \uparrow$

*A: $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, L: BDC, S: DMF.

Con el modelo de reacción proponemos una primera estimación de la constante de formación de los TACos. Usamos los valores de pH y cobalto(II) finales determinados en el sobrenadante, con esto cubrimos dos de los grados de libertad asociados a la concentración de una especie. El tercer parámetro de concentración será el grado de descomposición de la DMF. Dicho grado de descomposición se ve reflejado en la concentración de dimetilamina en el medio.

Diseñamos una síntesis con seguimiento del pH para evaluar el grado de descomposición de la DMF. Consideramos que los TACos son productos termodinámicos, como ya hemos mostrado, por lo que el tiempo de reacción no debería de ser una variable que afecte la reacción. La descomposición de la DMF

por el contrario se ve favorecida por la temperatura, por lo que el tiempo que mantengamos la temperatura de descomposición influye en el grado de descomposición.

Repetimos algunas síntesis para ver el cambio en el pH durante la reacción. El seguimiento potenciométrico se hizo en reactores de vidrio que nos permitieron colocar los electrodos para medir el pH. Se utilizó un electrodo de tungsteno como electrodo indicador y un electrodo de plata como referencia. En estos experimentos se observaron los cambios de pH esperados y una tendencia lineal al fin de la reacción (**Figura 6.23**).

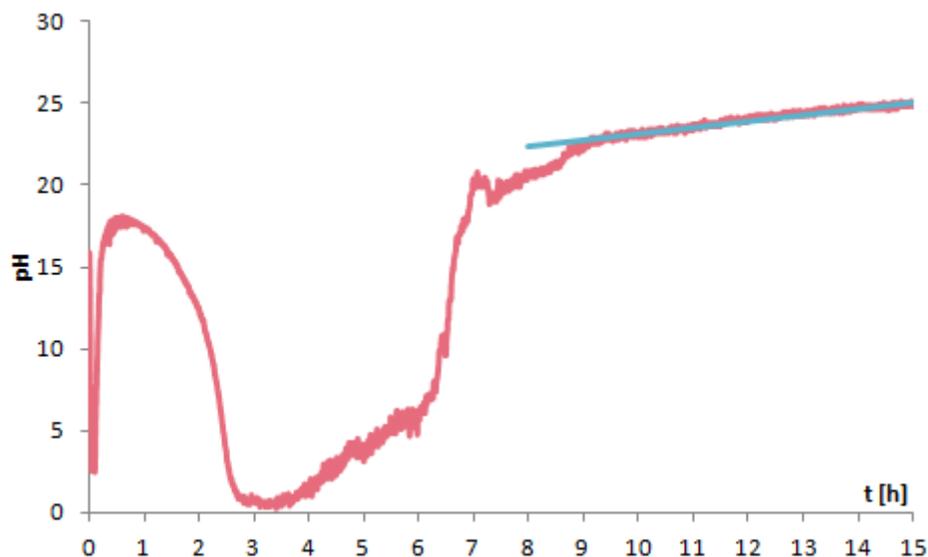
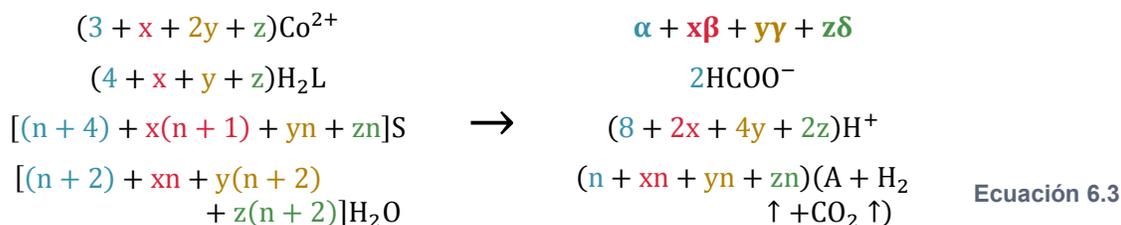


Figura 6.23 Perfil del pH en una síntesis solvotermal con seguimiento potenciométrico, con nitratos y una relación molar 4:5 a 130°C.

Esperamos que el disolvente por su naturaleza básica desprotona el ligante, el principio de utilizar este tipo de disolvente. La desprotonación se observa como un cambio dramático del pH hacia valores cercanos a cero. Después de la desprotonación vemos el efecto que tiene la hidrólisis y la descomposición de la DMF aumentando el pH. La base de la figura muestra lo que podría ser el aumento del pH en un medio donde se formó dimetilamonio y esta impone el pH del medio. A medida que avanza la descomposición se forma dimetilamina e impone el pH final.

6.5.1 Estimación de constantes de formación

Probamos el modelo de reacción con la estimación de las constantes de formación de los TACos. El cálculo implica la combinación lineal de varias reacciones, ya que no en todos los casos se obtuvo una fase pura. La composición de fases obtenida por análisis termogravimétrico nos da la relación molar entre los productos. A continuación presentamos la reacción general del sistema con la expresión de su constante de equilibrio (**Ecuación 6.3**).



$$K_{exp} = \frac{[\text{H}^+]^{8+2x+4y+2z}[\text{HCOO}^-]^2[\text{A}]^{n(1+x+y+z)}}{[\text{Co}^{2+}]^{3+x+2y+z}[\text{H}_2\text{L}]^{4+x+y+z}[\text{H}_2\text{O}]^{(1+x+y+z)n+2(1+y+z)}} = K_\alpha K_\beta^x K_\gamma^y K_\delta^z$$

*A: HN(CH₃)₂, L: BDC, S: DMF.

La estimación de la constante de formación implica la determinación experimental de todas las especies en el medio. De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs el sistema tiene tres grados de libertad asociados a concentración de especies, en este trabajo cubrimos la composición de la mezcla, concentración de cobalto(II) y grado de descomposición de la DMF.

Planteamos la reacción de formación del TACo-γ con los valores de concentración inicial conocidos (Tabla 6.8) y así obtener una función de ε para la constante de formación (Ecuación 6.4).

Tabla 6.8 Análisis de la reacción de formación del TACo-γ para una síntesis con una relación molar 2:1.

n [mmol]	2Co ²⁺	+H ₂ L	+2H ₂ O	→ Co ₂ (OH) ₂ L	+4H ⁺
inicio	1	0,5	6		
rxn	2ε	ε	2ε		
fin	1-2ε	0,5-ε	6-2ε	ε	4ε

$$K_\gamma = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Co}^{2+}]^2[\text{H}_2\text{L}][\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{[4\varepsilon]^4}{[1 - 2\varepsilon]^2[0,5 - \varepsilon][6 - 2\varepsilon]^2}
 \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Estimamos el ε de la reacción a partir de la concentración de cobalto(II). Para lo cual necesitamos el volumen del disolvente, la concentración inicial y final del cobalto(II) (Ecuación 6.5).

$$C_{Co,f} = \frac{1 - 2\varepsilon}{V} = C_{Co,0} - \frac{2\varepsilon}{V} \quad \varepsilon = \frac{V(C_{Co,0} - C_{Co,f})}{2}
 \quad \text{Ecuación 6.5}$$

Sin embargo, no tomamos en cuenta la hidrólisis del disolvente (Ecuación 6.6), el cual implica la formación de dimetilamina y la descomposición del mismo (Ecuación 6.7) a dos gases que aumentan la presión del sistema (Tabla 6.9).

Tabla 6.9 Análisis de las reacciones de hidrólisis y descomposición de la DMF.

n [mmol]	S	+H ₂ O	→ CHOO ⁻	+HA ⁺	n [mmol]	CHOO ⁻	+HA ⁺	→ A	+H ₂ +CO ₂
inicio	-	6-2ε			inicio	ε ₂	ε ₂		
rxn	-	ε ₂			rxn	ε ₃	ε ₃		
fin	-	6-2ε-ε ₂	ε ₂	ε ₂	fin	ε ₂ -ε ₃	ε ₂ -ε ₃	ε ₃	ε ₃

$$K_h = \frac{[CHOO^-][HA^+]}{[H_2O]} = \frac{[\varepsilon_2][\varepsilon_2]}{[6 - 2\varepsilon - \varepsilon_2]} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

$$K_d = \frac{[A]}{[CHOO^-][HA^+]} = \frac{[\varepsilon_3]}{[\varepsilon_2 - \varepsilon_3][\varepsilon_2 - \varepsilon_3]} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

Tenemos así dos equilibrios adicionales a la síntesis del TACo- γ , aumentando el número de especies en equilibrio a determinar. Definimos el avance de reacción (**Ecuación 6.8**) para disminuir el número de experimentos al número de grados de libertad del sistema asociados a la concentración.

$$\xi = \frac{C_{i,f} - C_{i,0}}{\nu_i} V \quad C_{i,f} = C_{i,0} + \frac{\nu_i \xi}{V} \quad \text{Ecuación 6.8}$$

$$\xi_1 = \frac{C_{Co,f} - C_{Co,0}}{-2} V \quad \text{Ecuación 6.9}$$

$$\xi_2 = C_{CHOO^-,f} V \quad \text{Ecuación 6.10}$$

$$\xi_3 = C_{A,f} V \quad \text{Ecuación 6.11}$$

El avance de reacción dos (**Ecuación 6.10**) y tres (**Ecuación 6.11**) dependen de dos especies que no determinamos experimentalmente, a diferencia del avance de reacción uno que depende de la concentración del cobalto(II) (**Ecuación 6.9**). Una forma de aproximar estos valores es el uso del pH final del sistema y el pK_a del par dimetilamina-dimetilamonio ($\sim 9,3$) (**Ecuación 6.12**). Ya que los valores de pH finales son grandes, mayores a 9,3, suponemos que el pH está dado por un exceso en la concentración de dimetilamina. Al equilibrio tenderemos entonces la misma concentración de dimetilamonio y liato del disolvente (S) (**Ecuación 6.13**).



$$\log C_A = \log[HA^+] + \log \alpha_{HA^+(H^+)} \quad \log[S] = pH - pK_{SH} \quad \text{Ecuación 6.13}$$

$$\log C_A = pH - pK_{SH} + \log(1 + 10^{pH-pK_a})$$

Estimamos la concentración de la dimetilamina bajo la suposición de que la concentración del dimetilamonio es despreciable, por lo que no se forma el par ácido-base. Evidencia de que esto ocurre es el que en ningún sobrenadante medimos valores cercanos al pK_a , lo que debería ocurrir en el caso de tener una disolución amortiguadora dimetilamina-dimetilamonio.

El contenido de agua se determina mediante la diferencia de concentraciones iniciales y el valor estimado por la cantidad de dimetilamina (**Ecuación 6.14**). La concentración final del dimetilamonio y formiato se puede estimar a partir del valor de pH como la **Ecuación 6.13**.

$$[H_2O] = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{V} - (C_{Co,0} - C_{Co,f}) - [HA^+] \quad \text{Ecuación 6.14}$$

Estimamos de esta forma la constante de formación del TACo- γ . Se utilizaron los valores de avance de reacción y las concentraciones determinadas experimentalmente.

$$K_{exp} = \frac{[H^+]^4[A]^n}{[Co^{2+}]^2[H_2L][H_2O]^{2+n}} = \frac{(10^{-pH})^4(10^{pH-pK_{SH}+\log(1+10^{pH-pK_a})})^n}{(C_{Co,f})^2 \left(C_{H_2L,0} - \frac{\xi_1 \cdot 10^{-3}}{V} \right) \left(\frac{6 \cdot 10^{-3}}{V} - (C_{Co,0} - C_{Co,f}) - 10^{pH-pK_{SH}+\log(1+10^{pH-pK_a})} \right)^{2+n}} \quad \text{Ecuación 6.15}$$

En este caso el valor de n es el coeficiente estequiométrico del agua, el cual asociamos al grado de hidratación de la sal de cobalto(II). El valor obtenido del pK_γ fue 59,2(12).

Estimamos el valor de las constantes del TACo- β y TACo- δ de la misma forma. Tomando en cuenta que la fase se obtiene pura en cada caso. Se repitió casi por igual el cálculo anterior con algunos ajustes en los coeficientes estequiométricos, en condiciones de exceso del ligante, donde el pH es impuesto por el ligante. Los valores obtenidos fueron 29,9(30) y 28,9, para pK_β (Ecuación 6.16) y pK_δ (Ecuación 6.17), respectivamente. Para el caso del TACo- α se utilizaron los valores de las demás constantes para estimar esta (Ecuación 6.18), se obtuvo un valor de pK_α de 124(46).

$$K_{\beta,exp} = \frac{[H^+]^2[A]^n}{[Co^{2+}][H_2L][H_2O]^n} = \frac{(10^{-pH})^2(10^{pH-pK_{SH}+\log(1+10^{pH-pK_a})})^n}{(C_{Co,f}) \left(C_{H_2L,0} - \frac{\xi_1}{V} \right) \left(\frac{6}{V} - (C_{Co,0} - C_{Co,f}) - 10^{pH-pK_{SH}+\log(1+10^{pH-pK_a})} \right)^n} \quad \text{Ecuación 6.16}$$

$$K_{\delta,exp} = \frac{[H^+]^2[A]^n}{[Co^{2+}][H_2L][H_2O]^{2+n}} = \frac{(10^{-pH})^2 \left(10^{pH-pK_{SH}+\log(10^{-pH+pK_{a1}+1+10^{pH-pK_{a2}})} \right)^n}{(C_{Co,f}) \left(C_{H_2L,0} - \frac{\xi_1}{V} \right) \left(\frac{6}{V} - (C_{Co,0} - C_{Co,f}) - 10^{pH-pK_{SH}+\log(10^{-pH+pK_{a1}+1+10^{pH-pK_{a2}})} \right)^{2+n}} \quad \text{Ecuación 6.17}$$

$$K_{exp} = \frac{[H^+]^{8+2x+4y} [HCOO^-]^2 [A]^{n(1+x+y)}}{[Co^{2+}]^{3+x+2y} [H_2L]^{4+x+y} [H_2O]^{(1+x+y)n+2(1+y)}} =$$

$$\frac{(10^{-pH})^{8+2x+4y} \left(2 \frac{\xi_2}{V}\right)^2 (10^{pH-pK_{SH}+\log(1+10^{pH-pK_a})})^{n(1+x+y)}}{(C_{Co,f})^{3+x+2y} \left(C_{H_2L,0} - (4+x+y) \frac{\xi_1}{V}\right)^{4+x+y}}$$

Ecuación 6.18

$$pK_{exp} = pK_\alpha + x pK_\beta + y pK_\gamma$$

Los valores estimados pueden ser mejorados controlando la fuerza iónica del medio y realizando replicas. La incertidumbre en la determinación las constantes del TACo- α y TACo- β evidencia lo expuesto anteriormente. Sin embargo, en este trabajo se propone una estrategia no convencional para la estimación de las constantes de formación en un sistema solvotermal que permite una estimación adecuada de las constantes. Como resultado secundario queda dicha estrategia de trabajo que se describe en la **Figura 6.24**.

Tabla 6.10 Resumen resultados de estimación de constantes de formación de los TACos.

Fase	TACo- α	TACo- β	TACo- γ	TACo- δ
pK _i	122	29,9	59,2	28,9
s	46	3,0	1,2	-

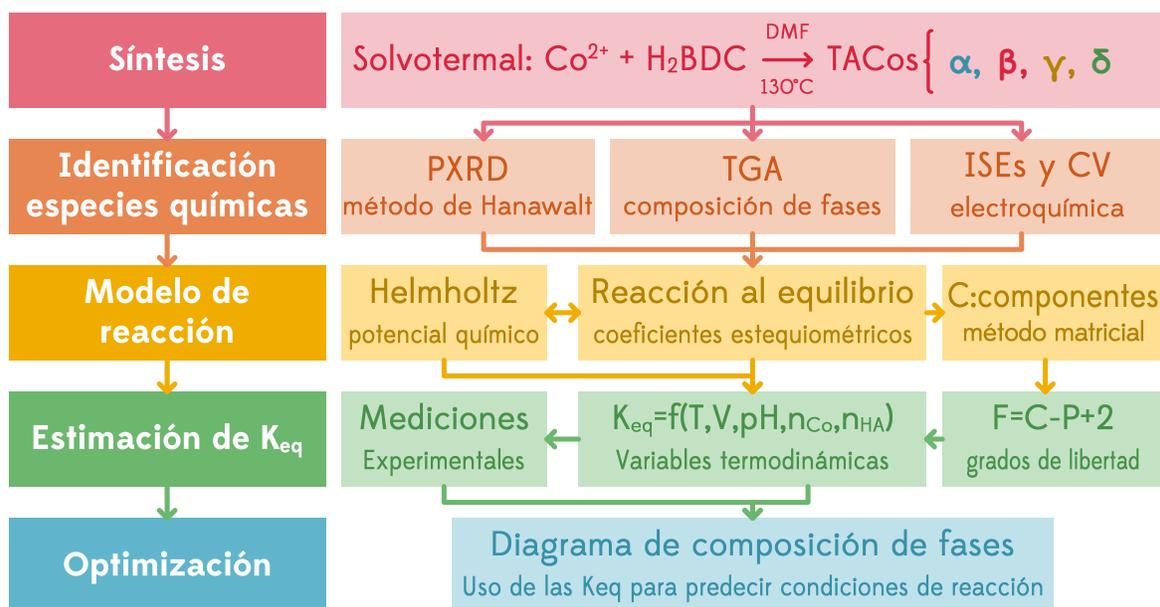


Figura 6.24 Metodología experimental para el estudio de la síntesis de enrejados metal-orgánicos por vía solvotermal.

7 Conclusiones

En el proceso de obtención de las constantes de formación se obtuvo un diagrama de composición de fases en una superficie amplia que contiene las condiciones de reacción reportadas en la literatura.

Se proponen algunas condiciones de síntesis óptimas para la obtención de cada fase pura (**Tabla 7.1**). Lo cual fue posible con el diagrama de composición de fases determinado.

Se estimaron las constantes de formación de los TACos, sentado un precedente en el estudio de estos equilibrios en reacciones de síntesis solvotermiales.

Tabla 7.1 Resumen de resultados de la síntesis de los TACos.

Fase	pK _i	Condiciones óptimas		
		M:L	t _{rxn} [h]	Sal metálica
TACo- α	122(46)	1:2	15	nitratos
TACo- β	29,9(30)	1:3	45	nitratos
TACo- γ	59,2(12)	2:1	15	nitratos
TACo- δ	28,1	4:5	144	nitratos

Se esclareció la discrepancia entre los reportes previos de los TACos. Aunque no se logró encontrar una nueva topología, hay evidencia de la presencia de fases desolvatadas estables de los TACos conocidos que aún no han sido reportadas.

8 Referencias

1. Batten, S. R. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **85**, 1715–1724 (2013).
2. Stock, N. & Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **112**, 933–69 (2012).
3. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science (80-.)*. **341**, 1230444 (2013).
4. Czaja, A. U., Trukhan, N. & Müller, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1284–1293 (2009).
5. Eddaoudi, M. *et al.* Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **34**, 319–330 (2001).
6. Janiak, C. Engineering coordination polymers towards applications.pdf. *Dalt. Trans.* 2781–2804 (2003). doi:10.1039/ b305705b
7. Albelo, L. M. R. *et al.* Zeolitic Polyoxometalate-Based Metal-Organic Frameworks.pdf. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16078–16087 (2009).
8. Rosi, N. L. *et al.* Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1504–1518 (2005).
9. Díaz-García, M., Mayoral, Á., Díaz, I. & Sánchez-Sánchez, M. Nanoscaled M-MOF-74 materials prepared at room temperature. *Cryst. Growth Des.* **14**, 2479–2487 (2014).
10. Huo, J., Brightwell, M., El Hankari, S., Garai, A. & Bradshaw, D. A versatile, industrially relevant, aqueous room temperature synthesis of HKUST-1 with high space-time yield. *J. Mater. Chem. A* **1**, 15220 (2013).
11. Kuppler, R. J. *et al.* Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 3042–3066 (2009).
12. Anton, D., Semelsberger, T., Siegel, D., Brooks, K. & Hardy, B. *Hydrogen Storage Materials Requirements to Meet the 2017 On Board Hydrogen Storage Technical Targets.* (2013).
13. Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M. & Bessarabov, D. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochim. Acta* **128**, 368–392 (2014).
14. Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K. & Lim, D.-W. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 782–835 (2012).
15. Farha, O. K. *et al.* De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* **2**, 944–8 (2010).

16. Li, J., Sculley, J. & Zhou, H. Metal-organic frameworks for separations. *Chem. Rev.* **112**, 869–932 (2012).
17. Kuang, X. *et al.* High-performance liquid chromatographic enantioseparation of racemic drugs based on homochiral metal-organic framework. *Anal. Chem.* **86**, 1277–81 (2014).
18. Venna, S. R. & Carreon, M. a. Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 76–8 (2010).
19. Yuan, Y., Sun, F., Li, L., Cui, P. & Zhu, G. Porous aromatic frameworks with anion-templated pore apertures serving as polymeric sieves. *Nat. Commun.* **5**, 4260 (2014).
20. Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S. & Ogura, K. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1151–1152 (1994).
21. Corma, A., García, H. & Llabrés i Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis.pdf. *Chem. Rev.* **110**, 4606–4655 (2010).
22. Yaghi, O. M. & Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10401–10402 (1995).
23. Morris, R. E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chem. Commun.* 2990–8 (2009). doi:10.1039/b902611h
24. Mingos, D. M. P. & Baghurst, D. R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **20**, 1–47 (1991).
25. Jhung, S. H., Lee, J. & Chang, J. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material , Chromium Trimesate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **26**, 880–881 (2005).
26. Mueller, U. *et al.* Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material. WO 2005/049892 (2005).
27. Martinez Joaristi, A., Juan-Alcañiz, J., Serra-Crespo, P., Kapteijn, F. & Gascon, J. Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺ , Cu²⁺ , and Al³⁺ Metal Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **12**, 3489–3498 (2012).
28. Pichon, A., Lazuen-Garay, A. & James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *Cryst. Eng. Comm.* **8**, 211 (2006).
29. Mueller, U. *et al.* Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 626 (2006).
30. Banerjee, R. *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science (80-)*. **319**, 939–43 (2008).
31. Biemmi, E., Christian, S., Stock, N. & Bein, T. High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Micropor. Mesopor. Mater.* **117**, 111–117 (2009).
32. Ringbom, A. & Montuenga, C. *Formación de complejos en química analítica*. (Alhambra, 1979).

33. Kotrlý, S. & Šůcha, L. *Handbook of chemical equilibrium analytical chemistry*. (Ellis Horwood Ltd., 1985).
34. Hausdorf, S., Baitalow, F., Seidel, J. & Mertens, F. O. R. L. Gaseous species as reaction tracers in the solvothermal synthesis of the zinc oxide terephthalate MOF-5. *J. Phys. Chem. A* **111**, 4259–66 (2007).
35. Hausdorf, S., Wagler, J., Mossig, R. & Mertens, F. O. R. L. Proton and Water Activity-Controlled Structure Formation in Zinc Carboxylate-Based MOFs. *J. Phys. Chem. A* **112**, 7567–7576 (2008).
36. Tonigold, M. S. & Volkmer, D. Comparative solvolytic stabilities of copper(II) nanoballs and dinuclear Cu(II) paddle wheel units. *Inorg. Chim. Acta* **363**, 4220–4229 (2012).
37. Soleimannejad, J. *et al.* Different Complexation Behavior of Fe (III), Co (II) and Ni (II) Syntheses , Crystal Structures and Solution Studies. *J. Iran. Chem. Soc.* **8**, 247–264 (2011).
38. Sheshmani, S. *et al.* Potentiometric and structural studies of M IIA (Ca, Sr, Ba)-pyridine-2,6-dicarboxylic acid-2-aminopyridine adduct. *J. Coord. Chem.* **66**, 3949–3969 (2013).
39. Sherif, F. G. Heavy Metal Terephthalates.pdf. *Ind. Eng Chem. Prod. Res. Dev.* **9**, 408–412 (1970).
40. Kurmoo, M. Ferrimagnetic and Metamagnetic Layered Cobalt(II)-Hydroxides: first observation of a coercive field grater than 5 T. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **357**, 3041–3061 (1999).
41. Lovett, B. W., Blundell, S. J., Kumagai, H. & Kurmoo, M. Cobalt (II)-hydroxide terephthalate - a metamagnet with a large coercive field. *Synth. Met.* **121**, 1814–1815 (2001).
42. Kurmoo, M. *et al.* Two Modifications of Layered Cobaltous Terephthalate: Crystal Structures and Magnetic Properties. *J. Solid State Chem.* **159**, 343–351 (2001).
43. Fu, Y.-L., Ren, J.-L. & Ng, S. W. The 1:1 adduct of cobalt(II) terephthalate with N,N-dimethylformamide. *Acta Cryst. E* **60**, m1507–m1509 (2004).
44. Luo, F., Che, Y. & Zheng, J. Trinuclear Cobalt Based Porous Coordination Polymers Showing Unique Topological and Magnetic Variety upon Different Dicarboxylate-like Ligands. *Cryst. Growth Des.* **9**, 1066–1071 (2009).
45. Hausdorf, S., Baitalow, F., Böhle, T., Rafaja, D. & Mertens, F. O. R. L. Main-Group and Transition-Element IRMOF Homologues. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10978–10981 (2010).
46. Hanawalt, J. D. Manual Search/Match Methods for Powder Diffraction in 1986. *Powder Diffr.* (2013). doi:10.1017/S0885715600011209
47. Cann, J. Y. & Taylor, A. C. The Potential of the Ag(s), AgI(s), I - Electrode 1. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1484–1486 (1937).
48. Inamdar, S. N., Bhat, M. A. & Haram, S. K. Construction of Ag/AgCl Reference Electrode from Used Felt-Tipped Pen Barrel for Undergraduate Laboratory. *J. Chem. Educ.* **86**, 355–6 (2009).

49. Kriksunov, L. B. Tungsten/Tungsten Oxide pH Sensing Electrode for High Temperature Aqueous Environments. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3002–5 (1994).
50. Herrera-melián, J. A., Doña-rodríguez, J. M., Hernández-brito, J. & Pérez-peña, J. Voltammetric Determination of Ni and Co in Water Samples. *J. Chem. Educ.* **74**, 1444–5 (1997).
51. Atkins, P. & de Paula, J. *Physical Chemistry*. (W. H. Freeman and Company, 2006).
52. Keszei, E. *Chemical Thermodynamics, An Introduction*. (Springer-Verlag, 2012).
doi:10.1007/978-3-642-19864-9
53. Juillard, J. Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties. *Pure Appl. Chem.* **49**, 885–892 (1977).
54. Kaduk, J. A. Terephthalate salts of monopositive cations.pdf. *Acta Cryst. Sect. B* **56**, 474–485 (2000).
55. Carson, C. G. *et al.* Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2338–2343 (2009).
doi:10.1002/ejic.200801224
56. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. (John Wiley & Sons, Inc., 1997).
57. Izutsu, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002).

9 Anexos

9.1 Determinación de los componentes independientes del sistema

Los componentes independientes del sistema se calculan a partir de la diferencia entre el número total de componentes y las restricciones a que estos están sometidos. En este trabajo, el número total de componentes del sistema se determinó experimentalmente utilizando: difracción de rayos X, espectroscopia en el infrarrojo y técnicas electroquímicas. Las restricciones a que los componentes del sistema están sometidos son las leyes de conservación de la carga y del número de moles de los elementos. El número de componentes independientes es igual al número de reacciones químicas independientes del sistema por lo que planteando el problema de esta manera, es posible obtener, además, un conjunto completo de ecuaciones independientes balanceadas.

La **Tabla A1.1** muestra los coeficientes r_{ij} con $i = 1, \dots, e$ y $j = 1, \dots, c$ (e : número de elementos y c : número total de componentes) de las ecuaciones derivadas de las leyes de conservación del número de moles de los elementos:

$$m_i = r_{i1}n_{Co^+} + r_{i2}n_{H_2L} + r_{i3}n_S + r_{i4}n_{H_2O} + r_{i5}n_{TACo-\alpha} + r_{i6}n_{HCOO^-} + r_{i7}n_{H^+} + r_{i8}n_A + r_{i9}n_{H_2} + r_{i10}n_{CO_2}$$

y de la carga:

$$0 = Z_{Co^+}n_{Co^+} + Z_{H^+}n_{H^+}$$

donde las Z_j son las cargas de los componentes. Los coeficientes r_{ij} y los Z_j forman la matriz de restricciones \mathbb{R} con la cual pueden obtenerse el número de componentes independientes y el conjunto completo de ecuaciones independientes balanceadas.

Tabla A1.1. Matriz de composición atómica de las especies involucradas en la síntesis del TACo- α .

	Co ²⁺	H ₂ L	S	H ₂ O	TACo- α	HCOO ⁻	H ⁺	A	H ₂	CO ₂
Co	1	0	0	0	3	0	0	0	0	0
C	0	6	3	0	31	1	0	2	0	1
H	0	6	7	2	37	1	1	7	2	0
O	0	4	1	1	17	2	0	0	0	2
N	0	0	1	0	2	0	0	1	0	0
(+)	2	0	0	0	0	-1	1	0	0	0

L: C₈O₄H₄, S: C₃ONH₇, TACo- α : [H₂N(CH₃)₂]₂[Co₃L₄]₂·2S, A: HN(CH₃)₂.

El número de componentes independientes es igual al rango de la matriz escalonada de la transpuesta de \mathbb{R} :

$$C = \text{rank}[\text{rref}(\mathbb{R}^T)]$$

Donde $\text{rref}(\mathbb{M})$ proviene del inglés: *row reduced echelon form of M*. De acuerdo con la **Tabla A1.1**:

$$\mathbb{R} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 3 & 0 & 31 & 1 & 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 6 & 7 & 2 & 37 & 1 & 1 & 7 & 2 & 0 \\ 0 & 4 & 1 & 1 & 17 & 2 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$rref(\mathbb{R}^T) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

De donde se obtienen seis componentes independientes ($C = 6$).

Por otra parte, para encontrar el conjunto completo de ecuaciones independientes balanceadas es necesario resolver la ecuación matricial:

$$\mathbb{R}\vec{C} = 0$$

Donde \vec{C} es el vector de los coeficientes estequiométricos. La solución de esta ecuación es:

$$\vec{C} = [\mathbb{I} - rref(\mathbb{R}^T) \times rref(\mathbb{R})]\vec{Z}$$

donde \mathbb{I} es una matriz unidad de $c \times c$ y \vec{Z} es un vector arbitrario que permite escoger las variables independientes. Las soluciones de esta matriz son los vectores de coeficientes estequiométricos que balancean todas las posibles reacciones entre los componentes.

9.2 Esbozo termodinámico de la constante de equilibrio

Elegimos el potencial de Helmholtz (F) para expresar el equilibrio químico. Aunque no sea el potencial más utilizado en la química, la síntesis solvotermal requiere esta descripción debido a las condiciones experimentales (T_{cte} y V_{cte}).

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

En el equilibrio el cambio del potencial de Helmholtz es cero. Dado que T_{cte} y V_{cte} la suma de los componentes del trabajo químico es cero. En este punto podemos definir el avance de reacción ($d\xi$) como el grado de formación de productos o consumo de reactivos. Este parámetro puede substituir al diferencial del número de mol (dn_i) por el coeficiente estequiométrico (ν_i), ya que es una constante.

$$dF = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \text{ y } d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \rightarrow dF = \sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i d\xi = 0 \rightarrow \sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = \sum_{i=1}^{m_{\text{producto}}} \mu_i \nu_i - \sum_{i=1}^{n_{\text{reactivo}}} \mu_i |\nu_i| = 0$$

El equilibrio químico se define como una suma de potenciales químicos. Sin embargo, el potencial químico se define a su vez como una función de la actividad (a_j). Además se introduce el potencial químico estándar (μ_j^0), que se define como el potencial químico de la mezcla ideal (1 mol/L) en condiciones idénticas a la dilución infinita.⁵²

$$\mu_i = \mu_j^0 + RT \ln a_j$$

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0 \rightarrow \sum_{i=1}^r \nu_i (\mu_j^0 + RT \ln a_j) = 0$$

Despejamos la suma de potencial químico estándar, la cual llamamos ΔF^0 . Expresamos la suma de logaritmos de las actividades como el logaritmo del producto de actividades, la constante de equilibrio (K).

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0 = - \sum_{i=1}^r \nu_i RT \ln a_i = -RT \sum_{i=1}^r \ln a_i^{\nu_i}$$

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^0 = \Delta F^0 \therefore -RT \sum_{i=1}^r \ln a_i^{\nu_i} = -RT \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right) = -RT \ln K$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K$$

Ya definida la constante de equilibrio, podemos expresarla como una función de concentraciones en disolución (C_i). Donde sustituimos la actividad por el coeficiente de actividad (γ_i) y la concentración de cada especie en disolución.

$$K = \prod a_i^{v_i} = \prod (\gamma_i C_i)^{v_i}$$

$$K = \prod \gamma_i^{v_i} \prod C_i^{v_i} = \prod \gamma_i^{v_i} K_C$$

$$pK = -\log \prod \gamma_i^{v_i} + pK_C = -\log \frac{\gamma_c^{v_c} \gamma_d^{v_d}}{\gamma_a^{v_a} \gamma_b^{v_b}} + pK_C$$

$$= v_c p\gamma_c + v_d p\gamma_d - v_a p\gamma_a - v_b p\gamma_b + pK_C$$

La constante de equilibrio aparente (K_C), que se relaciona con la constante de equilibrio termodinámico (K) por medio del producto de coeficientes de actividad. Dichos coeficientes de actividad se expresan como una función de la fuerza iónica (I).⁵⁷

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_0 B \sqrt{I}}$$

$$A = 1.824 \cdot 10^6 (\epsilon_r T)^{-3/2} [=] \left(\text{mol/L} \right)^{-1/2}$$

$$B = 50.29 \cdot 10^8 (\epsilon_r T)^{-1/2} [=] \left(\text{mol/L} \right)^{-1/2} \text{m}^{-1}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r C_i z_i^2$$

Donde a_0 es el radio iónico en metros, z_i la carga del ión y ϵ_r la permitividad relativa del medio. Así podemos estimar el coeficiente de actividad de cada especie en disolución, dejando así la expresión de constante como una función de la concentración de las especies en el medio.

El avance de reacción nos permite definir las concentraciones en disolución como funciones de una sola de ellas. Para ello se integra el avance de reacción para obtener una función dependiente del estado inicial y final de la reacción.

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \rightarrow \int d\xi = \int \frac{dn_i}{v_i}$$

$$\xi = \frac{n_{i,f} - n_{i,0}}{v_i} \rightarrow \xi = \frac{C_{i,f} - C_{i,0}}{v_i} V$$

$$C_{i,f} = C_{i,0} + \frac{v_i \xi}{V}$$

La concentración de cualesquiera especies al equilibrio se puede calcular de la concentración inicial y el avance de reacción, ahorrando algunas mediciones. Esto es posible ya que constante de formación aparente depende sólo de la concentración de las especies en disolución.