



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CUATRO FASES DE
TARTRATO DE CADMIO”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL DE GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. NETZAHUALCOYOTL NIÑO MARTÍNEZ

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

MÉXICO D.F.

NOVIEMBRE 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 Aguilar Martínez

Vocal: Dr. Jorge Balmaseda Era

Vocal: Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

Vocal: Dr. Iván Castillo Pérez

Secretario: Dra. Angélica Estrella Ramos Peña

Lugar donde se realizó la tesis:

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

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Balmaseda Era

Publicación y congresos

De este trabajo se deriva el artículo:

- P. Vera-Cruz, R. A. Toscano, J. Balmaseda, M. Basterrechea, N. Niño y L. F. del Castillo, «Synthesis and crystal structure of three new cadmium tartrates with open frameworks,» *CrysEngComm*, vol. 14, n° 48, pp. 8606-8614, 2012.

Congresos en los que se presentó:

- J. Balmaseda; Adsorción y transporte de gases en sistemas flexibles; Primer Taller de Auto Ensamblaje, Red Temática de Materia Condensada Blanda, CONACyT; 14 y 15 de junio de 2012, Hotel Jacarandas, Cuernavaca, Morelos, México (Conferencia).
- Jorge Balmaseda; Simple Adsorption Equations to Analyze Complex Adsorbents; XXII International Materials Research Congress; 11-15 agosto, 2013, Cancún, México (Conferencia).
- P. Vera-Cruz, J. Rodríguez Hernández, B. Torruco, L.F. del Castillo; Diversidad Estructural en Polímeros de Coordinación; Séptimo Congreso Nacional de Cristalografía; 4-8 de mayo de 2014, Centro Internacional de Vinculación de Enseñanza, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México (Conferencia).
- Séptimo Congreso Nacional de Cristalografía; 4-8 de mayo de 2014, Centro Internacional de Vinculación de Enseñanza, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México (Póster).

Dedicatorias:

A mi familia, por brindarme su apoyo incondicional en todo momento. A Miriam por su amor y por convertirse en un pilar en todos mis logros, y estar siempre para mí.

A todos mis compañeros y grupo de trabajo en el transcurso de mi maestría, por alentarme, su amistad y consejos en este camino.

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca asignada para la realización de mi maestría.

A los proyectos PAPIIT IG100315, CONACYT 154626, CONACYT-CNPq 174247, CONACYT-SENER/Hidrocarburos 117333 y PAPIIT IN11813 por el financiamiento en el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Jorge Balmaseda por el apoyo y asesoría en la realización de este proyecto.

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

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

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

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

Al M. en C. Eli Sánchez González por compartir sus conocimientos.

A la Dra. Paula Vera-Cruz Dutrénit por su colaboración en la determinación estructural.

CONTENIDO

Índice de tablas	vii
Índice de figuras.....	vii
Abreviaturas y simbología	viii
Resumen.....	x
Introducción	xi
Hipótesis	xiii
Objetivo.....	xiii
Capítulo 1.....	1
Antecedentes.....	1
1.1 Aspectos generales de la síntesis de enrejados porosos.....	1
1.2 Química del cadmio	3
1.3 Ácidos carboxílicos.....	4
1.4 Utilidad de los enrejados porosos como adsorbentes y tamices	5
1.5 Equilibrio químico y termodinámica	6
1.6 Estructuras cristalinas de los tartratos de cadmio	10
1.6.1 Fase I $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11
1.6.2 Fase II $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	13
1.6.3 Fase III $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14
Capítulo 2 Materiales y métodos	16
2.1 Síntesis hidrotermal	16
2.1.1 Materiales empleados.....	16
2.1.2 Metodología de síntesis.....	16
2.2 Caracterización de los tartratos de cadmio.....	17
2.2.1 Espectroscopia en el infrarrojo	17
2.2.2 Análisis térmico	17
2.2.3 Difracción de rayos X.....	18
2.3 Modelo termodinámico.....	20
2.3.1 Cálculo de los grados de libertad	20
Capítulo 3.....	21
Resultados y discusión.....	21
3.1 Caracterización de los tartratos de cadmio	21
3.1.1 Morfología de los tartratos de cadmio	21
3.1.2 Caracterización vibracional por espectroscopia en el infrarrojo.....	22
3.1.3 Análisis térmico	24

3.1.4 Análisis de difracción de rayos X	26
3.1.5 Análisis cuantitativo de fases.....	29
3.2 Modelo termodinámico	31
3.2.1 Regla de fases de Gibbs	33
Conclusiones	34
Bibliografía	35
Apéndice 1	39

Índice de tablas

Tabla 1. Fórmula y características químicas del ácido tartárico [45].	5
Tabla 2. Colección de datos cristalográficos y resultados del refinamiento estructural	11
Tabla 3. Reactivos empleados	16
Tabla 4. Diseño experimental 3 ³	17
Tabla 5. Resumen de la condiciones de reacción y las fases resultantes	19
Tabla 6. Datos del análisis termogravimétrico para I, II, III y IV	25
Tabla 7. Resumen de la condiciones de reacción y las fases resultantes	29
Tabla 8. Análisis cuantitativo del experimento 28	30
Tabla 9. Análisis cuantitativo de la síntesis de los experimentos 1 y 7	30

Índice de figuras

Figura 1. Estrategia general de preparación de MOFs. Un metal y un ligante se hacen reaccionar para producir una estructura tridimensional.	2
Figura 2. a) La unidad de construcción secundaria formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. b) Dos átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una SBU cuya forma simplificada es un cuadrado.	4
Figura 3. Unidad asimétrica de $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$	11
Figura 4. Modo de enlace de los aniones tartrato	12
Figura 5. Vista de la estructura extendida mostrando los canales elípticos que corren a lo largo del eje a. Los poliedros azules representan las cavidades que contienen a las moléculas de agua no-coordinada.	12
Figura 6. Unidad asimétrica de $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2$	13
Figura 7. Modo de enlace de los aniones tartrato	13
Figura 8. a) Vista de la estructura extendida a lo largo del eje a mostrando la naturaleza corrugada de las láminas inorgánicas. b) Vista de los canales elípticos a lo largo del eje c. ...	14
Figura 9. Unidad asimétrica de $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$	14
Figura 10. a) Láminas poliméricas formadas por los dímeros; b) una lámina y c) dos láminas vistas a lo largo del eje b; d) puentes de hidrógeno conectando las láminas	15
Figura 11. a) Vista de la estructura extendida de $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ a lo largo del eje c y b) a lo largo del eje b, donde se identifican los canales formados entre las láminas.	15
Figura 12. Morfología de los cristales de tartrato de cadmio	21
Figura 13. Espectros en el infrarrojo de las fases sintetizadas de tartratos de cadmio	23
Figura 14. Curvas termogravimétricas de alta resolución de I, II, III y IV	25
Figura 15. Patrón de difracción de IV comparado con el patrón de difracción de la fase reportada por Zhao et. al. 2009 [54].	26
Figura 16. Fases observadas al variar la proporción ligante:metal y el tiempo de calentamiento en síntesis hidrotermal a temperatura: a) 75°C; b) 90°C y c) 100°C	28

Abreviaturas y simbología

Å	Angstrom (Unidad de medida)
α, β y γ	Ángulos de la celda
R	Bondad del modelo empleado
H ₂ O	Compuesto químico Agua
d ¹⁰	Configuración electrónica d 10
NaOH	Compuesto químico Hidróxido de sodio
NaHCO ₃	Compuesto químico Bicarbonato de Sodio
pK _{a1,2}	Constante de disociación 1 y 2.
+I	Carácter donador de electrones
K	Constante de equilibrio químico
K _a	Constante de disociación ácida
K _f	Constante de formación
K _{eq}	Constante de equilibrio
d _{calc}	Densidad calculada
$\sigma(I)$	Desviación estándar de la Intensidad de difracción
Cd	Elemento químico Cadmio
s	Elementos
e	Equilibrios independientes (ley de conservación de masa)
S	Entropía
U	Energía Interna
I	Fase 1 Cd ₃ (H ₂ O)(C ₄ H ₄ O ₆) ₃ ·H ₂ O
II	Fase 2 Cd ₃ (H ₂ O) ₂ (C ₄ H ₃ O ₆) ₂ ·6.5H ₂ O
III	Fase 3 Cd ₂ (H ₂ O)(C ₄ H ₄ O ₆) ₂ ·3H ₂ O
IV	Fase 4 Cd(C ₄ H ₄ O ₆)·0.17H ₂ O
RCO ₂ -M ⁺	Fórmula química de una sal metálica de carboxilato
COOH	Grupo carboxilo
OH	Grupo hidroxilo
C=O	Grupo carbonilo
°C	Grados centígrados
M ²⁺	Ión metálico con estado de oxidación +2
H ⁺	Ión hidronio
I	Intensidad de difracción
pH	Medida de acidez o alcalinidad de una disolución
v	Modo de tensión
v _{as}	Modo de tensión asimétrica
v _s	Modo de tensión simétrica
n	Número de moléculas por fórmula
f	Número de grados de libertad
C	Número de componentes independientes
p	Número de fases
α_{Cd}	Pérdida de cadmio

α_H	Pérdida de hidrógeno
α_O	Pérdida de oxígeno
α_{H_2O}	Pérdida de agua
a, b, c	Parámetros de red
X	Parámetro extensivo
$-O^{\delta-}:H^{\delta+}$	Relación de polaridad oxígeno: hidrógeno
HA	Representación de un ácido en el equilibrio ácido-base
B	Representación de una base en el equilibrio ácido-base
A^-	Representación de un ion ácido en el equilibrio ácido-base
BH^+	Representación de un ion ácido en el equilibrio ácido-base
ML_n	Representación metal ligante
M	Representación de un metal
L	Representación de un ligante
wR	R ponderada
r	Restricciones debido a ley de conservación de masa
V	Volumen

Siglas

ATG	Análisis termogravimétrico
CSD	Cambridge Crystallographic Data Base
DRX	Difracción de rayos X
IR	Espectroscopia en el infrarrojo
MOF	Metal Organic Frameworks (Enrejados metal-orgánicos)
SBU	Secondary building units (Unidades de construcción secundarias)

Resumen

Este trabajo de tesis describe algunos de los factores que afectan el equilibrio químico en la síntesis de tartratos de cadmio tales como: la temperatura, el tiempo de reacción química y la concentración. Para sintetizar estos compuestos se emplean métodos de síntesis hidrotermales, utilizando agua como disolvente.

Teniendo como base una metodología de prueba y error se realizó un diseño experimental de tres factores y tres niveles en el que se sintetizaron cuatro compuestos de tartrato de cadmio, a partir de la reacción química entre el ligante tartrato y el metal de transición cadmio. La caracterización se llevó a cabo mediante espectroscopia en el infrarrojo, difracción de rayos X y análisis térmico.

Tres de estos compuestos no han sido previamente reportados: $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, y un polimorfo de $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a los que se nombraron como fase **I**, fase **II** y fase **III** respectivamente; también se sintetizó un cuarto compuesto reportado previamente, $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}$, nombrado fase **IV**.

Posteriormente, se propuso una metodología, basada en el análisis cuantitativo de fases y una síntesis basada en la estequiometría de reacción, para optimizar la síntesis de la fase **II**. Debido a que por el tamaño de sus poros (6Å por 8Å) puede tener aplicación en almacenamiento y separación de gases.

A partir de los resultados obtenidos en la optimización de la síntesis, se encontró que el sistema de tartrato de cadmio presenta transición, de la fase **I** a la fase **III**, después de cierto tiempo sin estar sometido a condiciones controladas de las variables termodinámicas, estableciendo un producto cinético en el sistema.

Introducción

En las últimas décadas, la necesidad por detener el deterioro ambiental y la de crear nuevas alternativas de producción de energía limpia han generado gran interés por el desarrollo de nuevos materiales porosos, útiles para el almacenamiento de gases combustibles, la reducción de emisiones y la separación de dióxido de carbono. En los últimos años se logró un enorme progreso en el área de las zeolitas [1] [2] y enrejados metal-orgánicos [3] [4] (MOF, por sus siglas en inglés Metal Organic Frameworks) alcanzando nuevos horizontes en cuanto a la porosidad y la capacidad de almacenamiento de gases [5]. Los MOF son materiales cristalinos que están constituidos por centros metálicos unidos a ligantes orgánicos mediante enlaces de coordinación. Debido a su porosidad y la posibilidad de adaptarse a grandes áreas superficiales, estos sólidos prometen una gran gama de aplicaciones [6].

La amplia funcionalidad de estos materiales radica en que los ligantes orgánicos pueden hacerse reaccionar con diferentes metales para obtener las propiedades deseadas en el producto. Los dicarboxilatos lineales son ligantes orgánicos que están actualmente siendo muy estudiados, ya que su síntesis implica procesos hidrotermales que emplean como único disolvente agua y condiciones de reacción moderadas.

Dentro de estos materiales existen los compuestos con aniones tartrato que pueden exhibir una gran variedad de capacidades de coordinación, en donde tanto los grupos hidroxilo y carboxilo son capaces de enlazarse con átomos metálicos [7] [8] [9]. Además, uno o ambos grupos hidroxilo pueden ser desprotonados [10] [11] [12] [13], lo que les permite coordinar a más de un átomo metálico conduciendo a mayores posibilidades de modos de coordinación. Las propiedades antes mencionadas hacen al ligando tartrato un buen candidato para el diseño de nuevos enrejados metal-orgánicos flexibles y abiertos [13] [14] [15] [16]. Estas redes pueden presentar una flexibilidad excepcional y un comportamiento estímulo-respuesta, reaccionando a los cambios de temperatura, presión y adsorción de moléculas huésped al someterse a transformaciones estructurales [17] [18] [19] [20]. Estos materiales tienen prometedoras aplicaciones como sensores y accionadores, así como en la retención por adsorción y separación de gases [21] [22] [23] [24] [25] [26]. Sin embargo, es notable que existan pocos reportes en la literatura sobre los enrejados abiertos basados en el ligante tartrato.

El ión Cd (II), con configuración d^{10} , presenta una amplia variedad de modos y geometrías de coordinación que pueden inducir estructuras topológicas versátiles [27]. Hasta el momento, sólo se han reportado tres diferentes estructuras de tartrato de Cd, todos con diferentes dimensionalidades, niveles de hidratación y porosidad [28] [29] [30]. Además, tomando como referencia el trabajo de Torres y colaboradores [31] quienes reportaron la dependencia de la estructura cristalina de $[\text{Cd}_2 (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 (\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [29] con la temperatura, identificando transiciones de fase cuando la estructura se calienta o se enfría, podemos apuntar a la posibilidad de la existencia de un mayor número de estructuras cristalinas del tartrato de cadmio.

En este sentido se proyecta este trabajo, en donde se sintetizaron cuatro diferentes estructuras de tartrato de cadmio, tres de ellas nuevas y una ya reportada. También se observa que la temperatura y la concentración tienen un rol determinante en la formación de las distintas fases, mientras que el tiempo de reacción influye en la proporción de las fases formadas. Se determina la coordinación de las fases de tartrato de cadmio, la estructura cristalina y estabilidad térmica. Se encuentra que una de las estructuras tiene una alta porosidad y se logra la optimización de la pureza de este compuesto. Se hace un análisis termodinámico del sistema para encontrar de cuántas variables dependen y así poder controlarlo, pero se determina que existe un producto cinético que no permite establecer un modelo termodinámico confiable.

Hipótesis

Se parte de la hipótesis de que las variables termodinámicas determinan el equilibrio y la estructura cristalina de los enrejados metal-orgánicos.

Objetivo

Objetivo general: “Diseñar una metodología de síntesis y caracterización de fases porosas de tartrato de cadmio”.

Para alcanzarlo se proponen los siguientes objetivos particulares:

1. Determinar el efecto de la temperatura, el tiempo y la concentración de los reactivos en la composición de los productos en equilibrio en el sistema de tartratos de cadmio.
2. Determinar la coordinación, la estructura cristalina y la estabilidad térmica de los tartratos de cadmio sintetizados en el objetivo 1.
3. Optimizar las condiciones de síntesis de los compuestos de tartrato de cadmio.
4. Proponer un modelo de reacción termodinámico para el sistema de tartrato de cadmio.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Aspectos generales de la síntesis de enrejados porosos

Los MOFs tienen sus orígenes en el estudio y mejora continua de los materiales porosos, a los que podemos clasificar en orgánicos e inorgánicos. Dentro de los materiales orgánicos porosos, el más común es el carbón activado, este tipo de material cuenta con una gran área superficial y una capacidad de adsorción muy grande, pero no posee una estructura cristalina ordenada, aun así tiene muchos usos: la separación y almacenamiento de gases, la purificación de agua y la eliminación y recuperación de disolventes [32].

Por otro lado, algunos enrejados porosos inorgánicos, como las zeolitas, poseen estructuras ordenadas. Las propiedades de las zeolitas se encuentran en función de sus propiedades fisicoquímicas, como son su intercambio iónico, la adsorción y la deshidratación-hidratación como procesos físicos. Una propiedad característica, es la facilidad con que captan, y pierden agua, la cual se mantiene débilmente unida a la estructura. Ciertas zeolitas se comportan como filtros moleculares cuando se retira totalmente el agua absorbida en las cavidades, esto debido a que tienen un tamaño de poro uniforme. La deshidratación de las zeolitas no produce alteración en su estructura, lo que les permite ser utilizadas para la purificación de gases, eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales, entre otros. La capacidad de intercambio iónico de una zeolita está directamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en su red cristalina y depende directamente de su composición química. Esta propiedad es aprovechada para el ablandamiento de aguas industriales, eliminación de metales pesados en residuos industriales, nutrición y salud vegetal y animal [33]. Su síntesis a menudo requiere una fuerte interacción entre el enrejado inorgánico y una plantilla, por ejemplo, cationes orgánicos; como consecuencia, la eliminación de la plantilla puede resultar en el colapso de la estructura. Además, los elementos que se utilizan rara vez son diferentes de Al, Si y calcógenos, por lo que no es posible obtener una variedad tan grande de topologías como la que ofrecen los MOFs. Sin embargo, son muy utilizados en aplicaciones como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores [34].

A partir del estudio de las propiedades de estos dos tipos de materiales porosos (inorgánicos y orgánicos), incluyendo un gran conjunto de ideas en las que la química de coordinación fue decisiva, se desarrollaron los MOFs, los cuales son estructuras tridimensionales construidas a partir del ensamblaje de centros metálicos (representados por la letra M) conectados por ligantes orgánicos poliatómicos (representados por líneas continuas y discontinuas) Figura 1, brindando así la posibilidad de obtener enrejados flexibles con una alta funcionalidad y una estructura porosa bien definida.

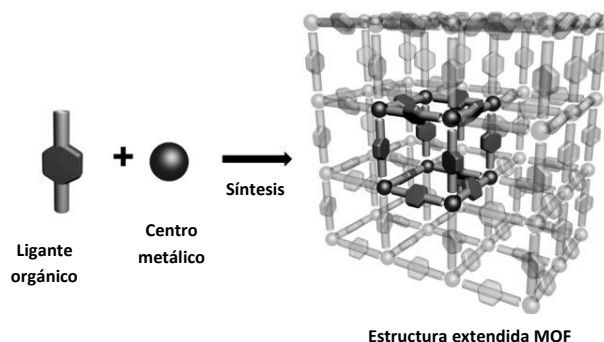


Figura 1. Estrategia general de preparación de MOFs. Un metal y un ligante se hacen reaccionar para producir una estructura tridimensional

Las características del ligante (ángulos de enlace, longitud del ligante, volumen, quiralidad, etc) juegan un papel crucial en la forma del enrejado resultante [35]. Además, la estructura de los MOFs también se ve influenciada por la tendencia de los iones metálicos de transición de combinarse fácilmente con ligantes, para formar complejos de coordinación, los cuales pueden presentar diversas geometrías: plano cuadrado, tetraédrico, pirámide tetragonal, bipirámide trigonal y octaédrica [36].

Algunos métodos utilizados en la síntesis de los MOFs descritos en la literatura son: la mezcla de disolventes no miscibles (síntesis bifásica) [6], por ruta electroquímica [37] y con un enfoque de gran desempeño [5]. Una de las alternativas más prometedoras es la irradiación con microondas [38], que puede ser usada para acortar los tiempos de cristalización mientras controlamos la morfología y la distribución de tamaño de partícula. Una limitación importante de este enfoque es la falta de formación de cristales de tamaño suficiente para obtener buenos datos estructurales.

El método de síntesis de MOFs más comúnmente utilizado se realiza combinando ligantes orgánicos y sales metálicas en reacciones solvotermales a temperaturas relativamente bajas (por debajo de los 300°C). La reacción química se lleva a cabo en recipientes de politetrafluoroetileno (teflón), recubiertos de acero, y colocados en el interior de una mufla que suministra la temperatura deseada. Los reactivos se mezclan en disolventes polares como el agua, o de alto punto de ebullición como dialquiloformamidas, dialquilo, dimetilsulfóxido o acetonitrilo. Los parámetros más importantes de una síntesis de MOFs solvotermal son: la temperatura, las concentraciones de la sal metálica y del ligando, el pH de la disolución y el tiempo de reacción [39].

Debido a que los MOFs representan una nueva clase de materiales cristalinos porosos, se ha incrementado el esfuerzo para investigar con más detalle cuál de los anteriores métodos descritos es el más recomendable. En este trabajo se escogió el método de síntesis solvotermal, usando como disolvente al agua (síntesis hidrotermal), debido a que en esas condiciones se incrementan los choques entre los átomos con la temperatura y la presión autogenerada favoreciéndose el crecimiento de los cristales.

Además, el empleo de agua como disolvente garantiza que este método sea más amigable con el medio ambiente.

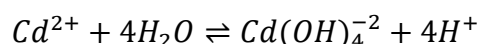
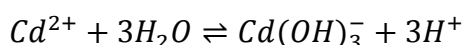
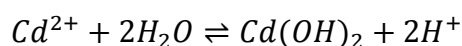
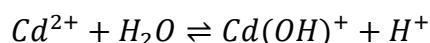
1.2 Química del cadmio

Para la síntesis de un MOF, es necesario un centro metálico que actúe como conector. Una de las características importantes de estos conectores es su número de coordinación. Los metales de transición son comúnmente utilizados como conectores y dependiendo del metal y de su estado de oxidación, el número de coordinación puede ir de 2 a 7, dando lugar a diversas geometrías [40].

El metal de transición que se emplea en este trabajo para la síntesis de los MOFs es el cadmio, el cual tiene configuración d^{10} , su mayor estado de oxidación es +2, forma fundamentalmente compuestos divalentes, aunque los iones M^{2+} no proporcionan energía de estabilización al campo cristalino y alcanza fácilmente la configuración octaédrica. Las sales de cadmio solubles en agua están generalmente hidratadas [41].

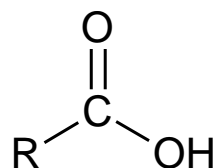
El cadmio a pesar de ser tóxico, al coordinarse con un ligante orgánico y pasar a su forma metal-orgánica, se vuelve muy estable, y por lo tanto, un compuesto inerte. Con una constante de equilibrio del orden de 10^{11} , constantes que han sido calculadas por primera vez en nuestro grupo de trabajo en la tesis de maestría "Síntesis de enrejados metal-orgánicos de 1,4-bencenodicarboxilatos de cobalto(II)" Sánchez González Elí, UNAM (2015). Esto hace que el uso del cadmio para la fabricación de MOFs haga de ésta, una forma segura de disponer del cadmio.

El estado de oxidación +2 es muy común en los complejos de metales de transición. Los iones metálicos de transición actúan como ácidos de Lewis y sufren hidrólisis, lo que resulta en que puedan combinarse fácilmente con una gran variedad de bases de Lewis conocidas como ligantes, estas pueden ser iones o moléculas, para así formar los complejos de coordinación [42]. Un complejo es una especie que consiste en un átomo o ion central de un metal al cual se une un número de moléculas o iones mediante enlaces covalentes coordinados. Puesto que el agua es una base de Lewis, forma complejos con la mayoría de los iones del bloque d cuando estos se disuelven en ella. Las soluciones acuosas de iones de metales d son generalmente soluciones de sus complejos con H_2O :



1.3 Ácidos carboxílicos

Otro componente importante de la síntesis de un MOF es el ligante, el cual puede tener una gran variedad de sitios de unión y direccionalidad [43]. Los ácidos carboxílicos alifáticos constituyen un grupo de compuestos que se caracterizan por poseer al menos un grupo carboxilo (COOH), el cual se produce cuando coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (OH) y un grupo carbonilo (C=O) (Esquema 1), la presencia de este grupo en su estructura les da la propiedad de ser muy polares. Si la cadena posee dos grupos carboxilos se le conoce como ácido dicarboxílico.



Esquema 1. Grupo carboxilo

La importancia de estos ácidos como ligantes es que presentan una buena libertad conformacional, lo que se manifiesta en los diversos modos de conexión que generan nuevos enrejados. En general los ácidos carboxílicos alifáticos poseen las siguientes características: 1) modos de unión tridentado quelatante, bidentado quelato, bidentada asimétrica, bidentado puente, y monodentado, 2) orientación cis-cis, trans-trans, o cis-trans, 3) conectividad átomo-oxígeno tricoordinado, 4) apilamiento de las capas metal-oxígeno o enrejados y 5) generación de unidades de construcción secundarias (SBUs¹ por sus siglas en inglés) [42]; que son clústeres metálicos formados por la combinación de distintos metales con ácidos carboxílicos como ligandos y por la unión de estas SBUs a través de las moléculas orgánicas se generan las redes con distintas características estructurales y topológicas.

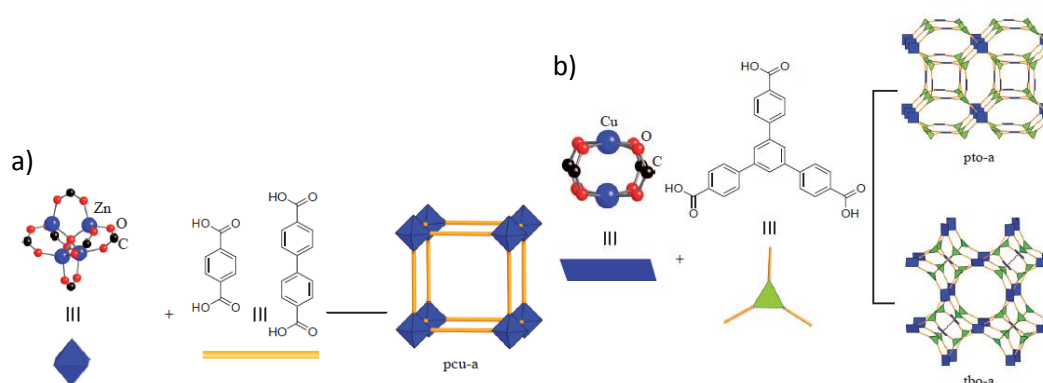
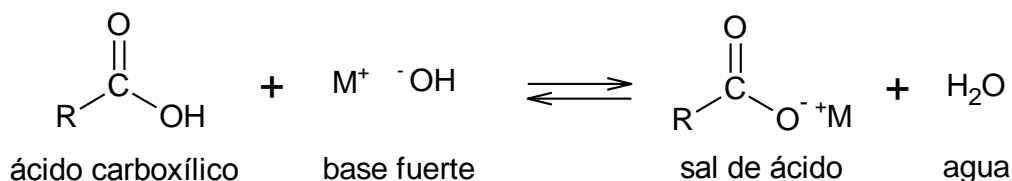


Figura 2. a) La unidad de construcción secundaria formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. b) Dos átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una SBU cuya forma simplificada es un cuadrado.

¹ Del inglés Secondary building units (SBUs), Unidades de construcción secundarias

Los ácidos carboxílicos reaccionan con bases como $NaOH$ y $NaHCO_3$ para dar sales metálicas de carboxilato, $RCO_2^-M^+$ (Esquema 2).



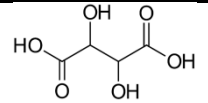
Esquema 2. Reacción de un ácido carboxílico con una base fuerte, para dar como producto la sal metálica del carboxilato.

Los ácidos carboxílicos con más de seis carbonos son ligeramente solubles en agua (Tabla 1) y sus sales de metales alcalinos con frecuencia tienen una gran solubilidad en agua [44].

El volumen preciso de base fuerte necesaria para reaccionar estequiométricamente con un ácido dicarboxílico, se calcula con ayuda de una titulación ácido-base, realizando la curva de titulación (pH vs volumen de base fuerte añadido) y encontrando el punto de equivalencia el cual es aquel en el que se han mezclado las mismas cantidades estequiométricas de equivalentes de ácidos y bases.

Los ácidos dicarboxílicos tienen dos constantes de disociación, pK_{a1} y pK_{a2} (Tabla 1). La K_{a2} es siempre inferior por el efecto +I de la carga negativa, que disminuye la polaridad $-O^{\delta-}:H^{\delta+}$ y por la repulsión de las dos cargas negativas del dianión.

Tabla 1. Fórmula y características químicas del ácido tartárico [45].

Nombre Común	Fórmula Química	Fórmula Estructural	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidad (g/100mL)	pK_{a1}	pK_{a2}	Punto de ebullición (°C)
Ácido Tartárico	$(COH)_2(CO_2H)_2$		150	133	3.04	4.37	171

Aunque los dos grupos carboxilo de un ácido dicarboxílico son idénticos, los dos valores de pK_a son diferentes debido a que el primer protón se pierde de una molécula neutra, mientras que el segundo protón se pierde de un ion con carga negativa. Un grupo $COOH$ atrae electrones con más fuerza que un H^+ y en consecuencia aumenta la estabilidad de la base conjugada que se forma cuando el primer grupo $COOH$ pierde un protón; por eso aumenta su acidez [46].

1.4 Utilidad de los enrejados porosos como adsorbentes y tamices

El almacenamiento y transporte seguro de gases a concentraciones altas requiere la compresión a altas presiones de los gases de interés a temperatura

ambiente. Este proceso consume una gran cantidad de energía y no hace seguro su transporte, una solución a esto es el uso de adsorbentes sólidos los cuales permiten concentrar grandes cantidades de gases en el mismo volumen incluso a bajas presiones.

Materiales porosos tales como las zeolitas y los carbonos activados han sido utilizados hasta ahora. Sin embargo, cada uno de ellos presenta limitaciones particulares.

Los polímeros de coordinación porosos son materiales con un gran porcentaje de microporosidad y grado de interacción uniforme lo cual los ha convertido en excelentes candidatos alternativos como adsorbentes sólidos de gases.

La adsorción es un fenómeno físico que se da cuando una molécula de gas se adhiere a una superficie sólida (incluyendo superficies de poro), sin embargo hay dos formas en las que se puede llevar a cabo esta adsorción, la primera es la quimisorción, donde las moléculas de gas forman enlaces químicos con el sólido (CO_2 y CO quimisorbido en cobaltato de sodio [47]) y por otro lado la fisisorción, donde las moléculas de gas interactúan con la superficie del sólido sin la formación de enlaces químicos (Hidrógeno fisisorbido con ayuda de coranuleno [48]).

El grado de interacción entre el enrejado y la molécula de gas puede cuantificarse mediante la determinación de la entalpía parcial molar de adsorción. Este valor se calcula de forma rutinaria a través de la recopilación de datos de isotermas de adsorción a dos o más temperaturas diferentes y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los materiales que tienen una fuerte interacción (quimisorción) tales como los hidruros metálicos, presentan un calor de adsorción alto (-60 a -100 KJmol^{-1}), mientras que los que no presentan una fuerte interacción (fisisorción) tales como carbonos activados y zeolitas presentan un calor de adsorción pequeño (-25 a -40 KJmol^{-1}). [49]

Los polímeros de coordinación porosos han surgido como candidatos perfectos para el almacenamiento y la separación de una amplia gama de gases, en comparación con otros materiales porosos, las superficies interiores de los polímeros de coordinación son ricas en hidrocarburos y grupos aromáticos, los cuales favorecen la atracción de moléculas huéspedes.

1.5 Equilibrio químico y termodinámica

El equilibrio químico es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios en las variables termodinámicas a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que siguen interactuando entre sí las sustancias presentes [44], por lo tanto:

- 1) El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
- 2) El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno.

- 3) El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad.

En algunos casos la concentración del producto es tan grande en comparación con la de los reactivos que se considera que la reacción de llevó a cabo completamente. Asimismo, existen casos en los que se encuentran concentraciones significativas tanto de los productos como de los reactivos en el equilibrio, son se este tipo de reacciones de las que se puede obtener información de la naturaleza química de la reacción haciendo uso de la termodinámica [50].

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

La entropía (S) es una función de los parámetros extensivos para cualquier sistema, definida para todos los estados de equilibrio, donde los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de restricciones internas son aquellos que maximizan la entropía de entre todos los posibles estados de equilibrio con restricciones [51].

Principio de máxima entropía: el valor al equilibrio de cualquier parámetro interno sin restricción alguna, es tal que maximiza la entropía para un valor dado de energía interna (U) [52].

Principio de máxima energía: el valor al equilibrio de cualquier parámetro interno sin restricción alguna, es tal que minimiza la energía para un valor dado de entropía (S) [52].

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

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

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N_1} dN_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_r} dN_r + \dots \quad \text{Ecuación 2}$$

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

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = P(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\mu_j = -\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_i \neq N_j} = \mu_j(S, V, N_i \neq N_j) \quad \text{Ecuación 5}$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde los parámetros intensivos están definidos a partir de la energía interna los cuales son: temperatura (T) Ecuación 3, presión (P) Ecuación 4 y potencial químico (μ) Ecuación 5, con ellos se obtiene la ecuación de Euler Ecuación 6, que describe los cambios de energía del sistema en función de la entropía, el volumen y el número de moles de las r especies químicas.

Esta ecuación presenta una limitación experimental, ya que no se pueden medir los cambios de entropía, por lo que se recurre al potencial de Helmholtz Ecuación 7. Este último es la transformada de Legendre parcial de la energía que reemplaza como variable independiente la entropía por la temperatura. El potencial de Helmholtz se denota como F y sus variables naturales son: la temperatura, el volumen y el número de moles de las especies químicas [52].

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad \text{Ecuación 7}$$

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

Principio de mínimo potencial de Helmholtz: el valor al equilibrio de cualquier parámetro interno no restringido en un sistema que se halle en contacto diatérmico con un reservorio de calor, minimiza el potencial de Helmholtz de entre todos los estados posibles para una temperatura igual a la del reservorio [52].

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

$$F = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \quad \text{Ecuación 8}$$

A temperatura y volumen constantes:

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \quad \text{Ecuación 9}$$

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

$$d\chi = \frac{dn_i}{v_i} \quad \text{Ecuación 10}$$

La condición de equilibrio adopta la forma:

$$(\sum_{i=1}^n \mu_i v_i) d\chi = 0 \quad \text{Ecuación 11}$$

Como $d\chi$ es arbitraria:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i v_i = 0 \quad \text{Ecuación 12}$$

Se asume que las soluciones son ideales y que en la síntesis los tartratos de cadmio precipitan.

$$\mu_i \text{ se define como} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{Ecuación 13}$$

Por lo que:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i^0 v_i = RT \ln(\prod_{i=1}^n a_i^{v_i}) \quad \text{Ecuación 14}$$

La constante de equilibrio se define como:

$$K'_a = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad \text{Ecuación 15}$$

Se sustituye en la condición de equilibrio:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i^0 v_i = RT \ln K'_a \quad \text{Ecuación 16}$$

Se despeja la constante de equilibrio:

$$K'_a = \exp\left(\frac{\sum_{i=1}^n \mu_i^0 v_i}{RT}\right) = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad \text{Ecuación 17}$$

Para continuar se requiere definir si la solución es iónica o no iónica. Se considera como no iónica:

$$K'_a = \prod_{i=1}^n \left(\gamma_i \frac{c_i}{c_0}\right)^{v_i} \quad \text{Ecuación 18}$$

Se escoge la concentración de referencia (c_0) de manera que sea 1 en el sistema de unidades escogido:

$$K'_a = \prod_{i=1}^n (\gamma_i c_i)^{v_i} = K'_{\gamma_c} K'_c \quad \text{Ecuación 19}$$

Se despeja K'_c :

$$K'_c = \frac{K'_a}{K'_{\gamma c}} = \prod_{i=1}^n c_i^{v_i} \quad \text{Ecuación 20}$$

Se expresa la constante de equilibrio en función del grado de avance de la reacción. Se asume que el volumen de la solución no varía significativamente:

$$d\chi = \frac{dn_i V}{v_i V} = \frac{dC_i}{[v_i/V]} \quad \text{Ecuación 21}$$

Se transforma y se integra:

$$\frac{v_i}{V} \int_0^\xi d\chi = \int_{c_0}^{c_i} dC_i \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\frac{v_i}{V} \xi = c_i - c_0 \quad \text{Ecuación 23}$$

$$c_i = c_0 + \frac{v_i}{V} \xi \quad \text{Ecuación 24}$$

Aplicando este resultado a K'_c :

$$K'_c = \prod_{i=1}^n \left(c_0 + \frac{v_i}{V} \xi \right)^{v_i} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde:

$$\xi = \frac{V}{v_i} \{c_i - c_0\} \quad \text{Ecuación 26}$$

Esta expresión de avance de reacción es dependiente únicamente de la concentración final e inicial a un volumen dado, conociendo el coeficiente estequiométrico del componente en la reacción estudiada. Para ello es necesario un modelo de reacción que lo considere.

1.6 Estructuras cristalinas de los tartratos de cadmio

En este apartado se describen las estructuras cristalinas de los tartratos de cadmio sintetizados en este trabajo. Las estructuras se determinaron, fuera del marco de este trabajo, por difracción de rayos X (DRX) de monocristal en la tesis de doctorado "Análisis estructural de succinatos, adipatos y tartratos de cobre, zinc y cadmio" Vera Cruz Dutrenit, Paula, UNAM (2014).

La resolución de la estructura del cristal se llevó a cabo por el método de monocristal de acuerdo a la metodología descrita en el Apéndice 1. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los datos cristalinos, la colección de datos y el refinamiento estructural.

Tabla 2. Colección de datos cristalográficos y resultados del refinamiento estructural

	I	II	III	IV
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₆ Cd ₃ O ₂₀	C ₁₆ H ₄₂ Cd ₆ O ₃₉	C ₈ H ₁₆ Cd ₂ O ₁₆	C ₄ H _{4.33} CdO _{0.17}
Sistema cristalino	Ortorrómico	Ortorrómico	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁	C222 ₁
<i>a</i> , Å	6.4001(3)	13.7005(14)	7.6393(8)	10.7901
<i>b</i> , Å	17.2148(9)	15.6523(16)	11.5121(12)	11.1995
<i>c</i> , Å	18.6406(9)	9.4417(10)	9.0174(10)	30.5880
α, grados	90	90	90	90
β, grados	90	90	99.3050(10)	90
γ, grados	90	90	90	90
V, Å³	2053.76(18)	2024.7(4)	782.59(14)	3696.3
d_{calc}, g/cm³	2.6436	2.514	2.517	2.841
R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0308	0.0417	0.0184	--
wR [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0588	0.0894	0.0414	--
GOF	1.050	1.087	1.013	--

a, *b* y *c*: parámetros de red, *α*, *β* y *γ*: ángulos de la celda, V: volumen, d_{calc}: densidad calculada.

Las estructuras para los tartratos de cadmio no reportados en la literatura se describen en el Apéndice 1 [53]. A continuación se muestran las estructuras para apreciar los canales que presenta cada fase².

1.6.1 Fase I Cd₃(H₂O)(C₄H₄O₆)₃·H₂O

La unidad asimétrica del compuesto Cd₃(H₂O)(C₄H₄O₆)₃·H₂O está formada por tres cationes Cd(II) cristalográficamente independientes (Figura 3), tres ligantes tartrato (L1: C1→C4, O1→O6; L2: C5→C8, O7→O12 y L3: C9→C12, O13→O18), una molécula de agua coordinada (O19) y una libre (O20).

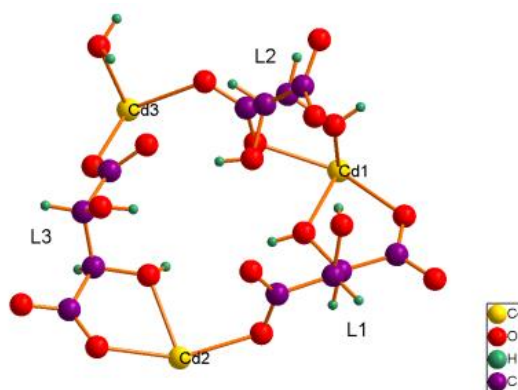


Figura 3. Unidad asimétrica de Cd₃(H₂O)(C₄H₄O₆)₃

² Para simplificar la lectura, en adelante se identificará a cada fase con el número romano asignado al enlistarlos.

En la estructura todos los tartratos están ligando cuatro átomos de Cd distintos (Figura 4). Para L1 y L2 ambos átomos Oh están formando un anillo quelato con el Oc más cercano. A su vez, los carboxilatos presentan una coordinación bidentada puente y puente tridentado quelatante. En L3 solamente se forma un anillo quelato, con el carboxilato participante en coordinación bidentada puente; el otro carboxilato está en coordinación monodentada, con el átomo más cercano al OH no-coordinado, por lo tanto el otro OH está ligando como puente a un Cd3.

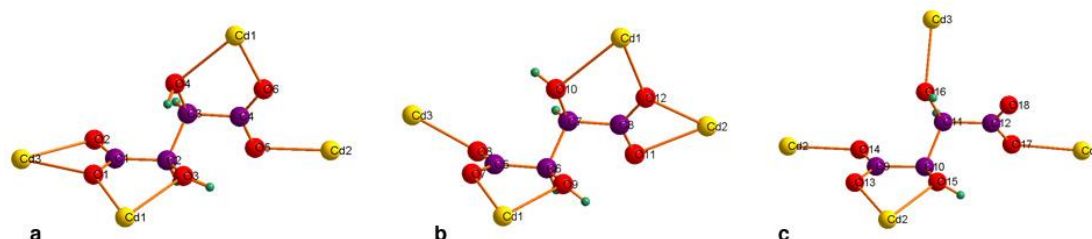


Figura 4. Modo de enlace de los aniones tartrato

El enrejado presenta canales elípticos estrechos a lo largo del eje a, las moléculas de agua coordinadas se encuentran ubicadas sobre las paredes de estos canales. Dichos canales actúan como ventanas de acceso a las cavidades que contienen a las moléculas de agua no-coordinadas (Figura 5); los estudios de análisis térmico sugieren que la movilidad de las moléculas de agua a través de estas ventanas es lenta pero posible.

En las cavidades, las moléculas de agua no-coordinadas forman puentes de hidrogeno con los OH y Oc coordinados de los ligantes que las. Las cavidades también contienen a los Oc no-coordinados (O18), quienes forman puentes de hidrogeno con un OH de una cadena distinta y la molécula de agua coordinada.

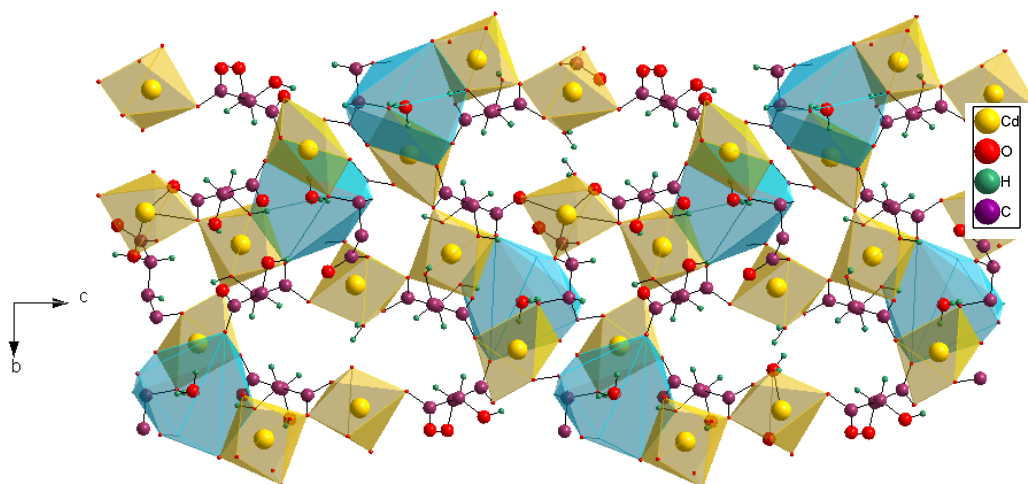


Figura 5. Vista de la estructura extendida mostrando los canales elípticos que corren a lo largo del eje a. Los poliedros azules representan las cavidades que contienen a las moléculas de agua no-coordinada.

1.6.2 Fase II $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$

La unidad asimétrica está compuesta por tres iones Cd(II) (Figura 6), dos tri-aniones tartrato (L1: C1→C4, O1→O6; L2: C5→C8, O7→O12), dos moléculas de agua coordinadas (O13→O14) y 5.5 moléculas de agua libres (O15→O20).

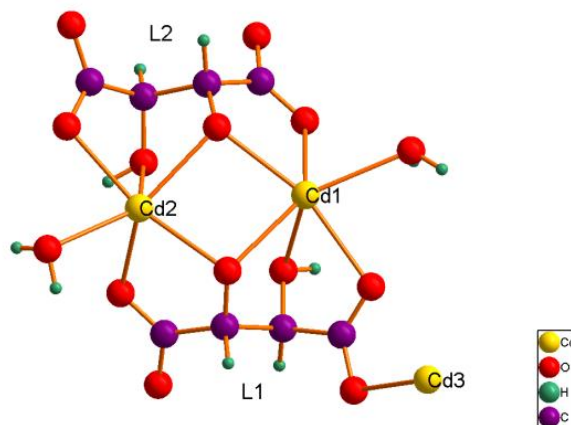


Figura 6. Unidad asimétrica de $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2$

En la estructura, ambos ligandos tartrato tienen una carga de -3, derivada de la desprotonación de un grupo hidroxilo. Esto tiene un profundo efecto sobre la estructura, con los oxígenos alcoxi ligando tres átomos de Cd, mientras que los grupos OH solamente están enlazados a uno. La coordinación de los grupos hidroxilo y alcoxi de ambos tartratos es similar, donde OH coordina a un átomo de Cd que a su vez está en modo de coordinación quelatante a su átomo carboxílico vecino y al alcoxi. El alcoxi está coordinado a tres átomos de Cd, donde uno está en modo quelatante al átomo carboxílico vecino. En ambos tartratos un grupo carboxilato presenta una coordinación bidentado puente y el otro puente tridentado quelatante (Figura 7).

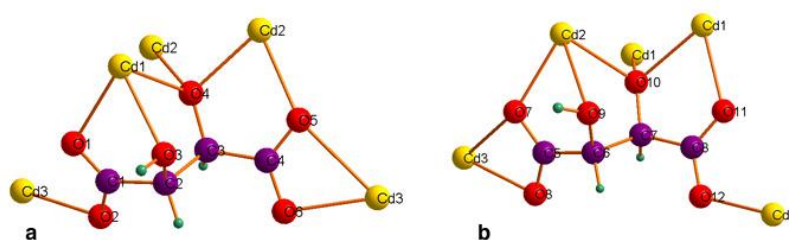


Figura 7. Modo de enlace de los aniones tartrato

En la estructura, núcleos metálicos están conectados por centros Cd3 llevando a la formación de láminas inorgánicas corrugadas en el plano ab (Figura 8b), las cuales están conectadas por los ligandos tartrato para formar un enrejado tridimensional. La disposición de las unidades inorgánicas dentro de las capas crea canales elípticos a lo largo de [001]; aquí se alojan la mayor parte de las moléculas de agua libres (Figura 8a). Las moléculas de agua coordinadas se ubican en el espacio entre las láminas, donde también es posible encontrar algunas moléculas de agua libres, de manera que

la estructura puede ser identificada como una estructura abierta y potencialmente porosa, con moléculas de agua dispersadas por todo el enrejado.

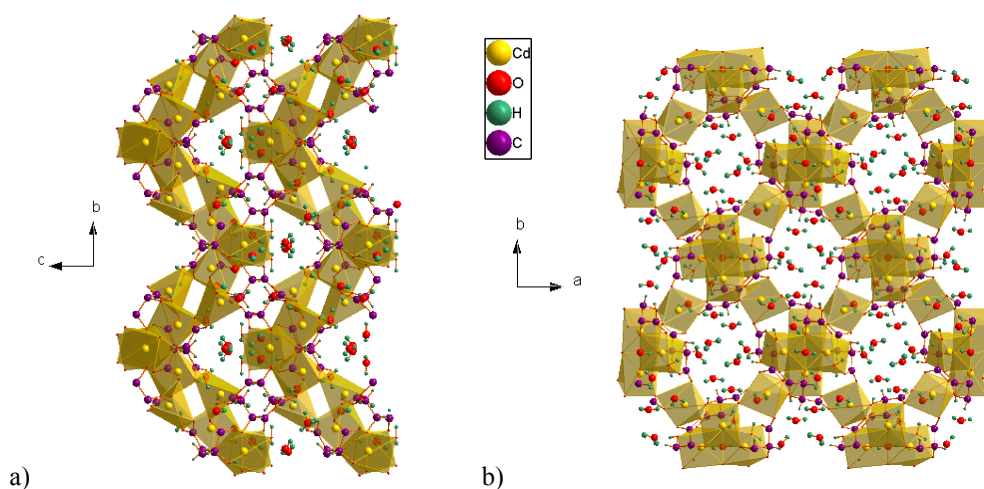


Figura 8. a) Vista de la estructura extendida a lo largo del eje a mostrando la naturaleza corrugada de las láminas inorgánicas. b) Vista de los canales elípticos a lo largo del eje c.

1.6.3 Fase III $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La unidad asimétrica $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ está formada por cationes Cd(II) unidos por dos ligantes tartrato (L1: C1→C4, O1→O6; L2: C5→C8, O7→O12) a través de la formación de anillos quelato con los grupos carboxilato e hidroxilo, y una molécula de agua coordinada (O13). Tres moléculas de agua adicionales se encuentran conectadas a los dímeros por puentes de hidrógeno (O14→O16).

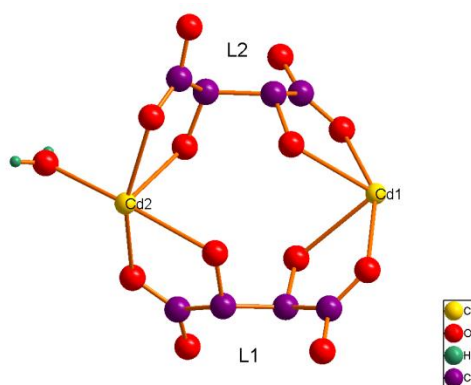


Figura 9. Unidad asimétrica de $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$

En la estructura extendida, los dímeros están conectados a través de los carboxilatos para formar láminas poliméricas que crecen paralelas al eje b. Estas láminas están conectadas por los átomos carboxilato Oc6 y por una red de puentes de hidrógeno entre los OH, los Oc y las moléculas de agua alojadas entre las láminas (Figura 10). El resultado es una estructura tridimensional porosa, con canales de aproximadamente 3.96(4) Å por 8.51(5) Å entre las láminas y canales de aproximadamente 3.29(4) Å por 7.68(4) Å a lo largo del eje c (Figura 11).

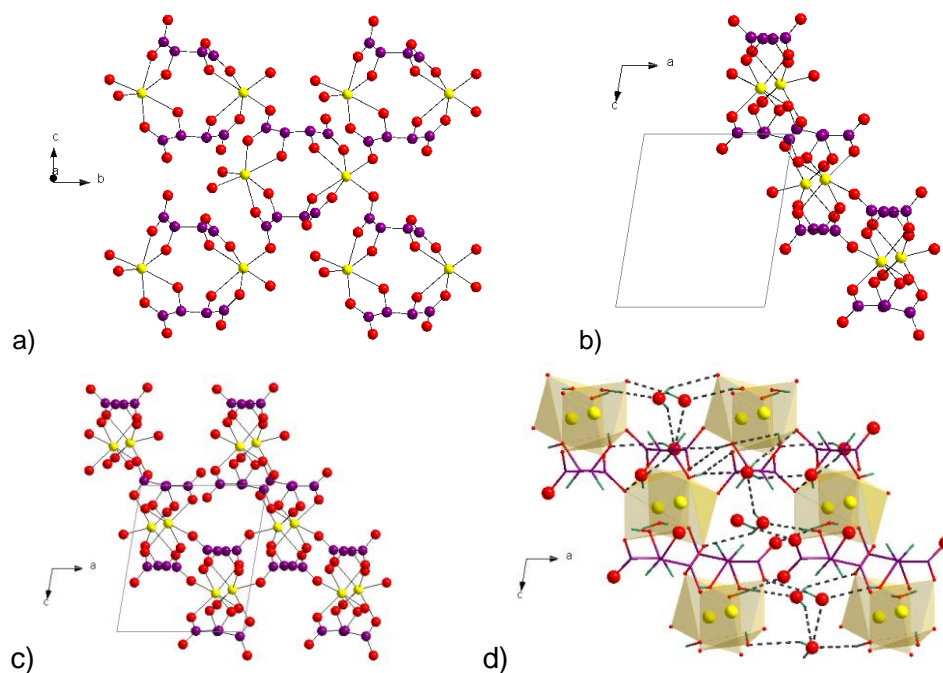


Figura 10. a) Láminas poliméricas formadas por los dímeros; b) una lámina y c) dos láminas vistas a lo largo del eje *b*; d) puentes de hidrógeno conectando las láminas

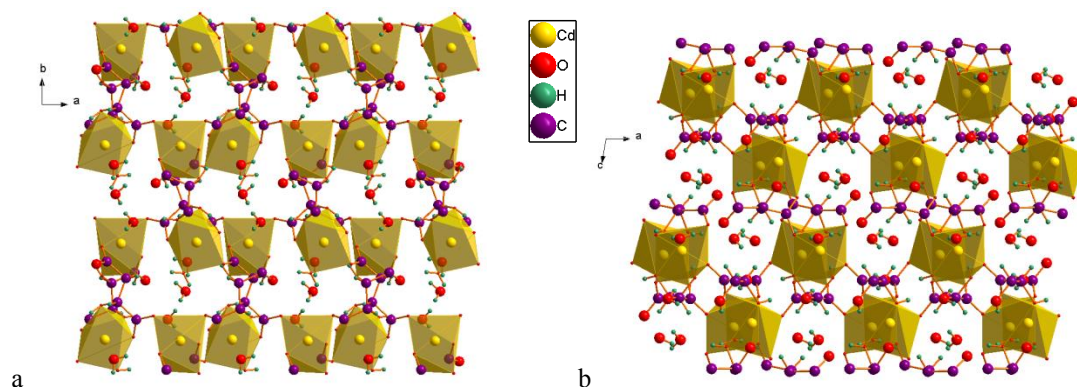


Figura 11. a) Vista de la estructura extendida de $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ a lo largo del eje *c* y b) a lo largo del eje *b*, donde se identifican los canales formados entre las láminas.

Como se puede apreciar en la Figura 8 la fase **II** con fórmula molecular $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, muestra una porosidad en su estructura que la hacen un candidato potencial para su uso como adsorbente o tamiz.

Capítulo 2

Materiales y métodos

La síntesis de los tartratos de cadmio se llevó a cabo mediante un diseño factorial por síntesis hidrotermal. Previo a la síntesis, se realizó un análisis potenciométrico, para conocer el pH óptimo de trabajo, el cual corresponde al pH de desprotonación del ácido tartárico.

Para estudiar los compuestos obtenidos se emplearon técnicas de caracterización de difracción de rayos X de polvos y de monocristal, análisis cuantitativo de fases, espectroscopia en el infrarrojo, y técnicas de análisis térmico.

A partir de los resultados obtenidos se propuso un modelo de reacción y se obtuvieron los grados de libertad del sistema. Con los grados de libertad del sistema se definen las variables de control para el sistema de tartrato de cadmio.

2.1 Síntesis hidrotermal

El procedimiento de obtención de tartratos de cadmio propuesto se conoce como síntesis hidrotermal. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales, como ocurre con los tartratos de cadmio.

2.1.1 Materiales empleados

Los precursores para la síntesis de los tartratos de cadmio son el acetato de cadmio y el tartrato de potasio dibásico, las características de estos reactivos se especifican en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos empleados

Nombre del reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Acetato de cadmio dihidratado	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98%
Tartrato de potasio dibásico hemihidratado	$\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën	99-100%

2.1.2 Metodología de síntesis

Para la obtención de los tartratos de cadmio, se diseñó un experimento factorial en el cual los factores: relación de concentración, temperatura y tiempo se estudiaron a los niveles que se muestran en la Tabla 4. Es decir, para cada relación ligante:metal, por ejemplo 3:3 se estudiará a tres temperaturas, y cada temperatura se mantendrá por 1, 3 y 5 días. De tal modo que serán un total de 27 experimentos. En adelante a este diseño factorial se le nombrará: diseño experimental 3^3 .

Tabla 4. Diseño experimental 3³

Factores	Niveles		
Relación de concentración (ligante:metal) (mmol)	5:5 (0.5:0.5)	3:5 (0.3:0.5)	5:3 (0.5:0.3)
Temperatura	75 °C	90 °C	100 °C
Tiempo de reacción	1 día	3 días	5 días

La síntesis de los tartratos de cadmio se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable revestidas de teflón con un volumen de 100 mL. Dentro se colocaron disoluciones acuosas de 10 mL de los precursores cuya concentración se sigue en el diseño experimental (Tabla 4), se sellaron y se llevaron al horno para el tratamiento térmico a la temperatura y el tiempo necesarios (Tabla 4).

Al sacarlos del reactor, los precipitados presentaron un mayor tamaño de cristal, éstos se lavaron y secaron a temperatura ambiente durante un día. El lavado consiste en dejar sedimentar los sólidos para posteriormente decantar las aguas madre, agregarle agua desionizada y agitar lentamente tres veces. Finalmente, se deja que los precipitados sedimenten y se realiza el mismo procedimiento tres veces más. El lavado tiene la finalidad de eliminar las impurezas y precursores que puedan encontrarse en los tartratos y que sean solubles en agua.

1.2 Caracterización de los tartratos de cadmio

2.2.1 Espectroscopia en el infrarrojo

Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro FT-IR marca Termo Scientific modelo Nicolet 6700 capaz de trabajar con una resolución de 0.16cm^{-1} , el cual dispone de una fuente de infrarrojo medio con un intervalo de trabajo entre $4000\text{-}550\text{cm}^{-1}$. Cuenta con un accesorio ATR4 modelo Smart Orbit. El modo de obtención de los espectros fue por medio de la técnica ATR o por transmisión. La muestra se colocó sobre la superficie plana de un cristal de diamante en el ATR y con el tornillo micrométrico se presionó la muestra sobre la superficie del cristal.

La interpretación de los espectros se llevó a cabo a través del análisis de las vibraciones de las moléculas de agua y los grupos funcionales hidroxilos y carboxilos. La asignación de los modos de coordinación de los carboxilatos y la separación de las bandas de tensión se realizó partir de las estructuras determinadas por difracción de rayos X.

2.2.2 Análisis térmico

El análisis termogravimétrico se realizó en el equipo SDT Q600 de TA Instruments, el cual realiza análisis térmico simultáneo de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y análisis térmico diferencial. Las pérdidas en cada

uno de los procesos térmicos así como las temperaturas en que estos comienzan y terminan se determinaron utilizando el software TA Universal Analysis.

Para hacer la asignación de especies químicas por fórmula en cada muestra se utilizan las fórmulas moleculares de la determinación de estructura por DRX para cada muestra.

Fórmula obtenida por DRX de monocristal		%masa
$Cd_3(H_2O)(C_4H_4O_6)_3 \cdot H_2O_{(s)}$	Fase (I)	A%
$Cd_3(H_2O)_2(C_4H_3O_6)_2 \cdot 6.5H_2O_{(s)}$	Fase (II)	B%
$Cd_2(H_2O)(C_4H_4O_6)_2 \cdot 3H_2O_{(s)}$	Fase (III)	C%
$Cd(C_4H_4O_6) \cdot 0.17H_2O_{(s)}$	Fase (IV)	D%

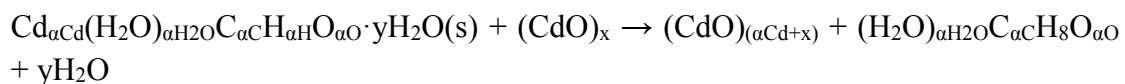
Luego se calcula el número de moléculas que habrá en la fórmula molecular según el porcentaje de cada una en la muestra:

Para el cadmio:

$$A(3) + B(3) + C(2) + D(1) = \alpha_{Cd}$$

Donde A, B, C y D son los % en masa de cada compuesto y α_{Cd} es la pérdida de cadmio en la muestra.

Haciendo esto para cada una de las especies involucradas se llega al siguiente modelo de descomposición:



Donde x es la cantidad de óxido de cadmio obtenida en la reacción de síntesis previa y que no se detecta claramente en DRX; y es la cantidad de moléculas de agua adsorbidas en la muestra al momento del inicio del TGA y α_i el número correspondiente por fórmula molecular del compuesto i.

Utilizando la herramienta de cálculo solver de Excel 2010, se hace el cálculo de x e y para cada muestra, con base en las pérdidas de peso correspondientes al residuo de CdO y del agua no coordinada respectivamente, de forma que correspondan con los resultados experimentales obtenidos en el TGA. Con estos datos se puede hacer la asignación de especies por fórmula correspondiente a la descomposición de cada especie de la siguiente forma: $(H_2O)_{\alpha_{H_2O}}(C_4H_4^{\alpha_H/\alpha_C}O_{4^*(\alpha_O-x)/\alpha_C})_{\alpha_C/4}$

2.2.3 Difracción de rayos X

Se midieron patrones de difracción de rayos X de polvos (DRXP) de todas las muestras para identificar las estructuras nuevas y las distintas fases presentes en las mezclas. Para ello se hizo una búsqueda de compuestos de estequiometría y

parámetros de celda similares en la base de datos Cambridge Crystallographic Data Base (CSD) y en sitios de búsqueda de revistas científicas como Scopus y Science Finder. Las estructuras cristalinas no reportadas se determinaron por difracción de rayos X de monocristales, dependiendo del tamaño de las cristalitas (tamaño de grano).

Condiciones experimentales para Difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos se midieron en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$), equipado con un detector Vantec-1. Los parámetros de celda y la asignación de los índices de Miller se realizarán con ayuda del programa DICVOL, éste se basa en el método de dicotomía volumétrica variando los parámetros de red y ángulos interaxiales en cantidades finitas hasta encontrar la solución. Antes de registrar los patrones de polvos las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata.

Se realiza un diseño de experimentos con tres factores que son temperatura, tiempo de calentamiento y concentración ligante:metal a tres niveles como se muestra en la Tabla 5. Donde, por ejemplo, la relación de concentración ligante:metal 3:5 se refiere a la relación de concentraciones 0.3:0.5 mmolar, ligante:metal 5:5 a la relación de concentraciones 0.5:0.5 mmolar y ligante:metal 5:3 a la relación de concentraciones 0.5:0.3 mmolar.

Tabla 5. Resumen de la condiciones de reacción y las fases resultantes

No. reacción	Parámetros de síntesis		
	Temperatura (°C)	proporción ligante:metal	Tiempo (días)
1	75	3:5	1
2	75	3:5	3
3	75	3:5	5
4	75	5:5	1
5	75	5:5	3
6	75	5:5	5
7	75	5:3	1
8	75	5:3	3
9	75	5:3	5
10	90	3:5	1
11	90	3:5	3
12	90	3:5	5
13	90	5:5	1
14	90	5:5	3
15	90	5:5	5
16	90	5:3	1
17	90	5:3	3
18	90	5:3	5
19	100	3:5	1
20	100	3:5	3
21	100	3:5	5
22	100	5:5	1
23	100	5:5	3

No. reacción	Parámetros de síntesis		
	Temperatura (°C)	proporción ligante:metal	Tiempo (días)
24	100	5:5	5
25	100	5:3	1
26	100	5:3	3
27	100	5:3	5

El refinamiento estructural se hizo siguiendo la metodología descrita en el Apéndice 1 cuyos resultados se muestran en la sección 1.6.

Metodología para realizar el análisis cuantitativo de fases

Para el estudio de los efectos de las condiciones de síntesis en la familia de los tartratos de cadmio, se hizo un análisis cuantitativo de fases en los patrones que presentaron mezclas de fases. Previo a este análisis fue necesario identificar las fases presentes y su información cristalográfica. Conocida esta información se pudo hacer un análisis cuantitativo de fases a partir del ajuste de los patrones de polvos por el método de Rietveld, obteniendo el porcentaje de las fases presentes.

En las muestras de algunos tartratos de cadmio se obtuvieron impurezas de óxido de cadmio que no fueron identificadas por difracción de rayos X, por lo tanto el análisis cuantitativo de fases se llevó a cabo considerando solamente las fases de tartratos de cadmio identificadas.

2.3 Modelo termodinámico

2.3.1 Cálculo de los grados de libertad

Para hacer un análisis más profundo del efecto de las condiciones de reacción presentes en el sistema, es necesario conocer la información termodinámica que está implicada. La regla de las fases de Gibbs proporciona información sobre el número de grados de libertad del sistema.

Establece la relación:

$$f = C - p + 2 \quad \text{donde}$$

f: número de grados de libertad

C: número de componentes independientes

p: número de fases

El número de componentes independientes, se determina según de Hoff

$$C = s - e - q \quad \text{donde}$$

s: especies químicas

e: elementos (ley de conservación de masa)

r: restricciones debido a ley de conservación de masa

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este apartado se detalla y discute el efecto de las condiciones de síntesis en la obtención de los tartratos de cadmio, para ello se varían los parámetros de reacción: temperatura, relación de concentración ligante:metal y tiempo de calentamiento.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos de las reacciones obtenidas se estudian para identificar las fases presentes en cada caso, permitiendo analizar las tendencias hacia la formación de los distintos enrejados debido a la variación de los parámetros de reacción.

Las estructuras cristalinas de tres tartratos de cadmio se determinaron, por difracción de rayos X de monocristal, fuera del marco de este trabajo. Para cada estructura se determina el grado de hidratación y estabilidad térmica a partir de los estudios de termogravimetría, y la coordinación del metal con el ligante mediante una caracterización vibracional por espectroscopia en el infrarrojo. Se optimiza la fase más porosa mediante un análisis cuantitativo de fases.

Se realiza un análisis de cuántas variables termodinámicas depende el sistema de tartrato de cadmio empleando la regla de fases de Gibbs y proponiendo un modelo de reacción.

3.1 Caracterización de los tartratos de cadmio

3.1.1 Morfología de los tartratos de cadmio

En el diseño experimental de 3^3 donde se variaron los parámetros: temperatura de síntesis, proporción ligante:metal de los reactivos y tiempo (días) dentro de la mufla dio como resultado veintisiete reacciones, todas ellas formadas por mezclas de monocristales y policristales.

Tres morfologías diferentes se identificaron y se separaron mecánicamente utilizando microscopía óptica: cristales blancos en forma de agujas (Figura 12a), cristales amarillos poliédricos (Figura 12b) y cristales blancos poliédricos (Figura 12c).

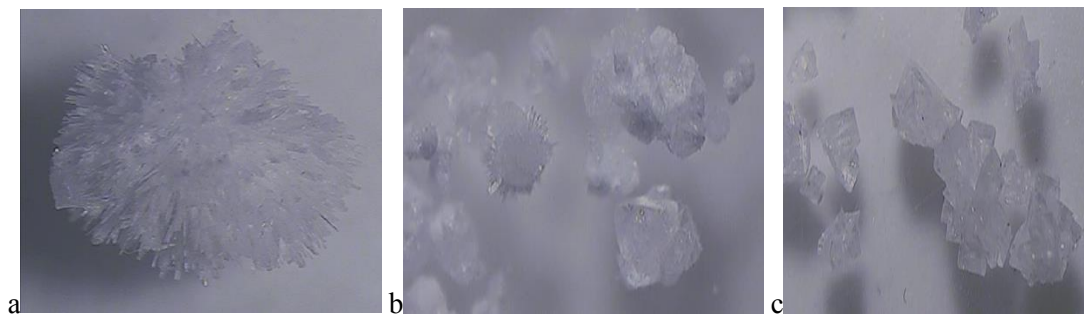


Figura 12. Morfología de los cristales de tartrato de cadmio

La morfología está relacionada con la simetría de la celda [53].

3.1.2 Caracterización vibracional por espectroscopia en el infrarrojo

Para determinar si se había llevado a cabo la coordinación metal-ligante para cada una de las cuatro fases, se midieron los espectros en el infrarrojo del polvo obtenido de la síntesis y de la molienda de los monocristales de cada fase, que se separaron mecánicamente para obtener muestras puras de cada fase.

Las vibraciones internas del compuesto se describen a través de los grupos funcionales de: moléculas de agua, hidroxilos y carboxilos.

Los poros de los tartratos de cadmio están llenos de moléculas de agua. Esto se debe a que la superficie de sus poros es polar. Las moléculas de agua ocupan los espacios libres del enrejado poroso. Por lo que el ensanchamiento y la intensidad de la banda de los $\nu(\text{OH})$ nos da una idea de la capacidad de cada arreglo cristalino para adsorber moléculas de agua.

Moléculas de agua y grupos hidroxilo

Los espectros en el infrarrojo Figura 13 muestran una señal ancha en la región $3507\text{--}2560\text{ cm}^{-1}$ para **I**, $3601\text{--}2505\text{ cm}^{-1}$ para **II**, $3490\text{--}2577\text{ cm}^{-1}$ para **III** y $3513\text{--}2433\text{ cm}^{-1}$ para **IV** la cual corresponde a los modos de tensión $\nu(\text{O-H})$ de las moléculas de agua (tanto coordinadas como no-coordinadas) y los grupos hidroxilo de las cadenas tartrato. La intensidad es evidencia de la existencia de enlaces de hidrógeno entre estas moléculas. Por lo tanto con este análisis la fase **II** es la más hidratada, mientras que la fase **IV** es la que presenta menor hidratación, esto corresponde con las estructuras de estas fases que describen que la fase **II** es la que tiene poros más grandes mientras que la **IV** presenta un enrejado anhidro [53].

Grupos carboxilo

Se ve claramente la coordinación del grupo carboxilato con el cadmio en dos modos de tensión uno asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$ y otro simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{O-C-O})$, que se encuentran en la región de $1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. La banda en 1547 cm^{-1} para **I**, 1556 cm^{-1} para **II**, 1566 cm^{-1} para **III** y 1557 para **IV** corresponden a la vibración asimétrica. La banda de vibración simétrica presenta varios máximos debido a la existencia de distintos tipos de interacciones entre los carboxilatos de los aniones tartrato y los átomos de Cd, los cuales se encuentran en $1411, 1389$ y 1335 cm^{-1} para **I**, 1405 y 1308 cm^{-1} para **II**, 1405 y 1366 cm^{-1} para **III** y 1372 para **IV** (Figura 13) que corresponden al número de ligantes tartrato dentro de las estructuras cristalinas [53].

En los carboxilatos se pueden diferenciar tres tipos de coordinación: monodentada, puente y bidentada; se utiliza la diferencia entre los números de onda de las bandas de vibración asimétrica y simétrica. Tomando como referencia una sal iónica del tartrato ($\Delta\nu_{\text{iónico}} = 191\text{ cm}^{-1}$), se comparan los valores de $\Delta\nu$ para las fases puras de tartrato de cadmio para corroborar los modos de coordinación. Para $\Delta\nu$ mayores a la referencia se trata del tipo monodentado, cuando $\Delta\nu$ es similar al iónico se atribuye a enlaces tipo puente, y para $\Delta\nu$ mucho menores se tiene al tipo bidentado.

La fase **I** presenta tres bandas de vibración simétrica, una asociada a un enlace monodentado ($\Delta\nu = 219\text{ cm}^{-1}$), otra a una coordinación puente ($\Delta\nu = 165\text{ cm}^{-1}$) y la tercera coordinación bidentado ($\Delta\nu = 143\text{ cm}^{-1}$). En la estructura de la sección 1.6.1 se tienen coordinaciones monodentado, puente y puente tridentado. La discrepancia entre la coordinación bidentado y puente tridentado puede deberse a que ambas coordinaciones presentan $\Delta\nu$ pequeños por lo que pueden confundirse, se le da preferencia al resultado basado en la estructura por el peso de este estudio.

La fase **II** tiene dos bandas de vibración simétrica, una se atribuye a una coordinación monodentado ($\Delta\nu = 248 \text{ cm}^{-1}$), y la otra bidentado ($\Delta\nu = 151 \text{ cm}^{-1}$). En la estructura mostrada en la sección 1.6.2 se presentan coordinaciones puente que debería tener coordinación monodentado con menor simetría de coordinación según la espectroscopia en el infrarrojo; y puente tridentado que al igual que en la fase **I**, puede confundirse con un bidentado al presentar $\Delta\nu$ pequeños.

La fase **III** también tiene dos bandas de vibración simétrica, la primera está asociada a una coordinación puente ($\Delta\nu = 204 \text{ cm}^{-1}$) y otra relacionada con el modo bidentado ($\Delta\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$). En la estructura mostrada en la sección 1.6.3 aparecen coordinaciones puente que corresponde con el $\Delta\nu = 204 \text{ cm}^{-1}$ y monodentado que difiere con $\Delta\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$ a pesar de esto, la literatura dice que un carboxilato monodentado puede presentar $\Delta\nu$ pequeño si el O no coordinado está ligado por enlaces de hidrógeno, de manera que actúa como pseudo puente.

La fase **IV** tiene solo un tipo de coordinación que claramente es de tipo puente ($\Delta\nu = 185 \text{ cm}^{-1}$).

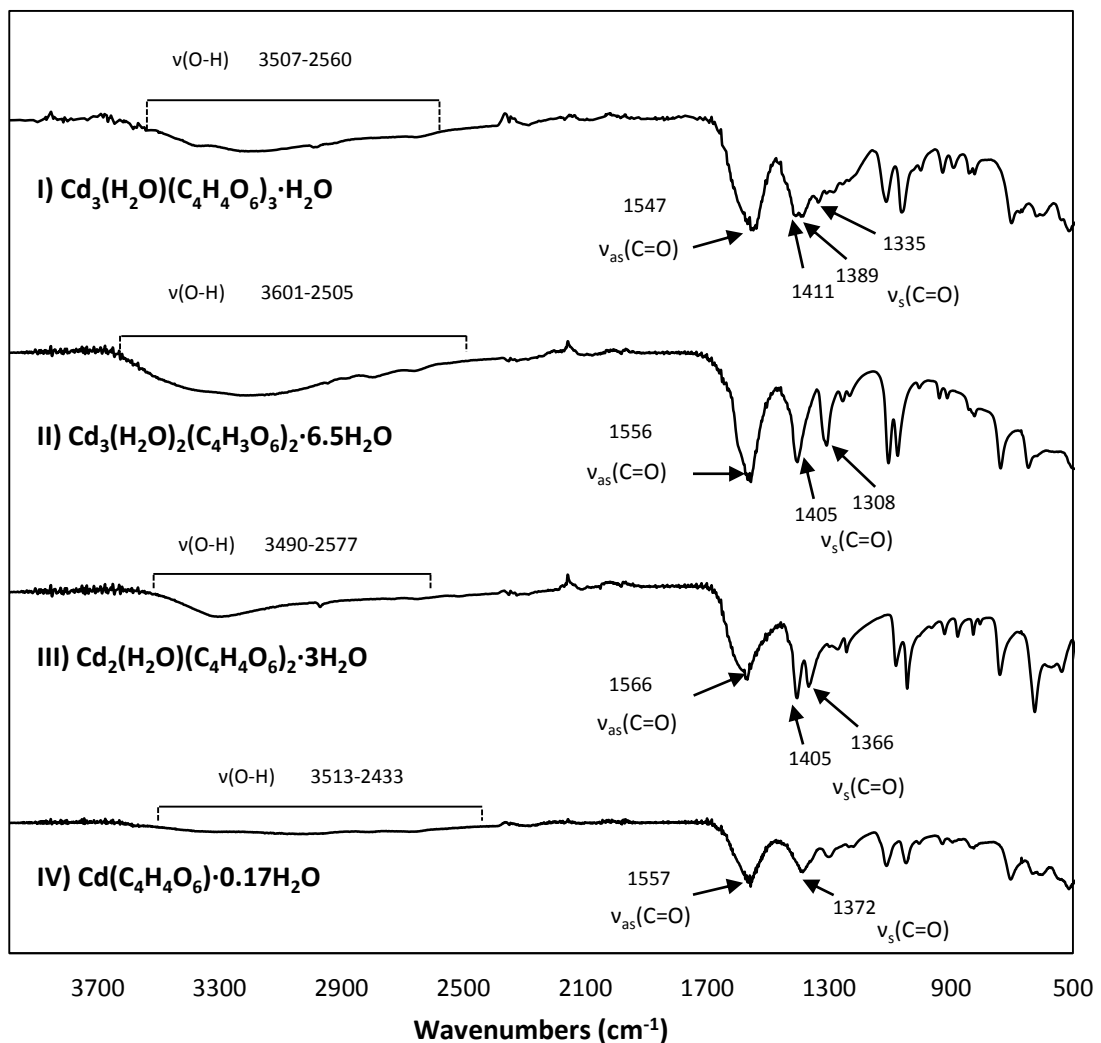


Figura 13. Espectros en el infrarrojo de las fases sintetizadas de tartratos de cadmio

3.1.3 Análisis térmico

Una vez caracterizadas las muestras por espectroscopia en el infrarrojo, se procede a calcular el grado de hidratación y estabilidad térmica así como la asignación de especies químicas por fórmula para cada estructura a partir de un análisis termogravimétrico (ATG).

Para determinar la temperatura a la cual las moléculas de agua son evacuadas completamente del poro, se debe tomar en cuenta el proceso de deshidratación, el cual puede dar información de si el material es adecuado para ser utilizado como adsorbente o tamiz.

De acuerdo con los experimentos termogravimétricos realizados durante este trabajo, los procesos de deshidratación y descomposición de todos los compuestos están claramente separados por etapas, es decir, muestran eventos térmicos bien definidos. Este comportamiento sugiere que después de la deshidratación, los espacios abiertos resultantes del enrejado pudieran estar disponibles para la adsorción de otras moléculas.

Los termogramas de los compuestos **I**, **II** y **III** presentan tres eventos térmicos (Figura 14), los detalles se muestran en la Tabla 6. Para el compuesto **I** de fórmula molecular $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el primer paso corresponde a la liberación de 1.8 moléculas de agua por fórmula unitaria, la cual ocurre desde el comienzo del calentamiento hasta los 165°C , el rango de temperatura requerido para este proceso sugiere que la movilidad de las moléculas de agua en el enrejado sufre ciertas obstrucciones que no permiten una difusión rápida. El compuesto permanece estable hasta los 275°C , donde comienza la descomposición de la estructura cristalina. El compuesto se descompone en dos etapas consecutivas que concluyen a los 310°C ; la pérdida total corresponde a la evolución de tres ligantes tartrato y una molécula de agua coordinada.

Para el compuesto **II** de fórmula molecular $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, desde temperatura ambiente hasta los 90°C se observa una pérdida en peso de 11.84%, que corresponde a la evolución de 5 moléculas de agua por fórmula unitaria. La temperatura relativamente baja sugiere que las moléculas de agua son no coordinadas y la porosidad del enrejado les permite difundir fácilmente. El compuesto permanece estable hasta los 217°C , donde comienza la descomposición de la estructura cristalina. El compuesto se descompone en dos etapas consecutivas que terminan a los 304°C ; la pérdida total corresponde a la evolución de dos ligantes tartrato y dos moléculas de agua coordinada.

Para el compuesto **III** de fórmula molecular $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, desde la temperatura ambiente hasta los 85°C se observa la evolución fuera del enrejado de 1.9 moléculas de agua, la temperatura relativamente baja sugiere que las moléculas de agua son no coordinadas y la porosidad del enrejado les permite salir fácilmente. El compuesto permanece estable hasta los 230°C , donde comienza la descomposición de

la estructura cristalina. El compuesto se descompone en dos etapas consecutivas que terminan a los 390°C; la pérdida total corresponde a la evolución de dos ligantes tartrato y dos moléculas de agua coordinada.

La diferencia entre el número de moléculas de agua no coordinadas estimadas por ATG y DRX se debe a la desorción de algunas moléculas de agua durante la preparación del experimento TG, en la que la muestra se expone a una atmósfera de aire seco durante varios minutos antes de que el análisis inicie.

Tabla 6. Datos del análisis termogravimétrico para **I, II, III y IV**

	I	II	III	IV
Desolvatación				
Temp. inicial, °C	temp. ambiente	temp. ambiente	temp. ambiente	-
Temp. final, °C	165	90	85	-
Pérdida en peso exp, %	3.40	11.84	5.99	-
Asignación	1.8 H ₂ O	5.0 H ₂ O	1.9 H ₂ O	-
Descomposición				
Temp. inicial, °C	275	217	229	304
Temp. final, °C	310	304	391	310
Pérdida en peso exp, %	49.76	36.19	48.53	50.06
Pérdida en peso calc, %	49.83	37.25	49.22	50.7
Asignación	(H ₂ O)(C ₄ H ₄ O ₅) ₃	(H ₂ O) ₂ (C ₄ H ₃ O _{4.5}) ₂	(H ₂ O)(C ₄ H ₄ O ₅) ₂	C ₄ H ₄ O ₅
Residuo				
Pérdida en peso exp, %	46.84	51.97	45.48	49.94
Pérdida en peso calc, %	47.12	49.11	43.31	49.3
Asignación	3 CdO	3 CdO	2 CdO	1 CdO

En el termograma de fase **IV** de fórmula molecular Cd(C₄H₄O₆)•0.17H₂O, (Figura 14) se observa solamente una pérdida de peso de 50.06% a 310 °C, la cual corresponde a la evolución de un ligante tartrato. En esta muestra todas las moléculas de agua no coordinadas se desorrieron durante el diseño del experimento.

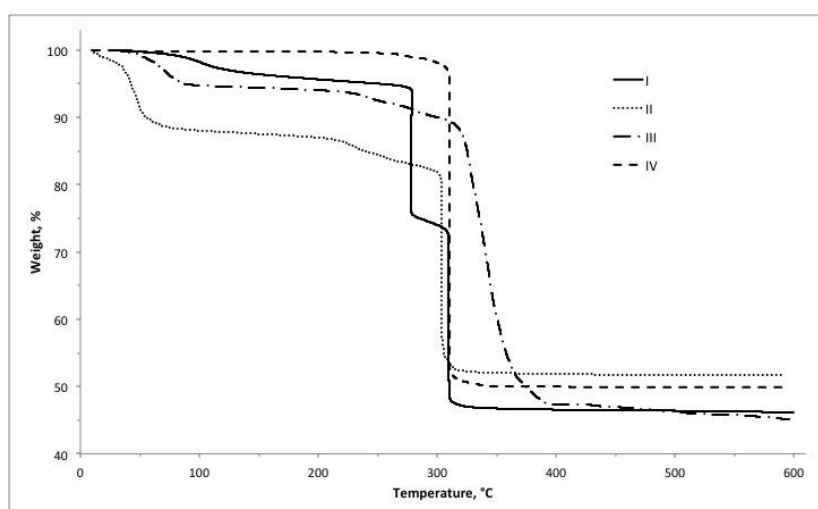


Figura 14. Curvas termogravimétricas de alta resolución de I, II, III y IV

3.1.4 Análisis de difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de polvos de las reacciones obtenidas se estudian para identificar las fases presentes en cada caso, permitiendo analizar las tendencias hacia la formación de los distintos enrejados debido a la variación de los parámetros de reacción.

Para determinar las fases presentes en cada reacción se midieron patrones de difracción del polvo obtenido de la síntesis y de la molienda de los algunos monocristales. A partir de un análisis cualitativo de los patrones de difracción de polvos se identificaron cuatro fases distintas de tartratos de cadmio, cuya estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X de monocristal fuera del marco de este proyecto de tesis descrita en la sección 1.6, tres de estas fases son nuevas y una fase reportada previamente en la literatura:

- I. $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
- III. $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- IV. $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$ [30]

Con ayuda del programa Match! se compara el patrón de difracción de IV con la posición de las líneas que corresponden a los máximos de difracción de la fase reportada (Figura 15). En rojo se muestran las posiciones de la fase reportada y en azul las posiciones y el patrón experimental. Como se observa, las posiciones de los máximos de difracción corresponden entre sí, por lo que se corrobora cualitativamente que es la misma fase.

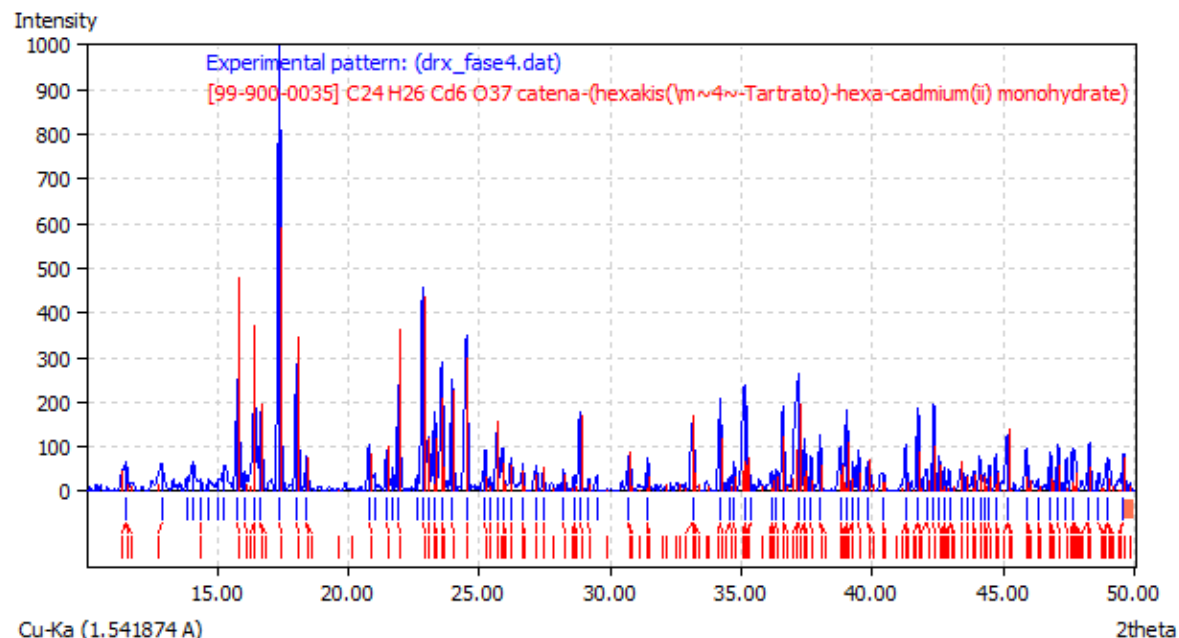


Figura 15. Patrón de difracción de IV comparado con el patrón de difracción de la fase reportada por Zhao et. al. 2009 [54].

Los resultados del análisis cualitativo de fases para cada reacción se presentan gráficamente en la Figura 16 para las temperaturas de 75°, 90° y 100°C. Comparando

las tres gráficas se puede observar que la mayoría de las mezclas contienen solamente dos de las cuatro fases.

De las 21 reacciones que resultaron en mezcla de fases solamente una (1 día, 75°C, ligante:metal 5:5) está formada por tres fases. De manera que, en general, se puede esperar que las condiciones de equilibrio se establezcan con la formación de una segunda fase, desfavoreciendo la formación de una tercera. No hay evidencia suficiente que sugiera que las fases se forman en parejas, donde la formación de una fase promueva la formación de una segunda fase específica; es de esperarse que las condiciones de reacción sean las que determinen qué fases se van a formar.

Las fases muestran tendencias distintas que llevan a su formación, cada una se analiza a continuación:

Fase I. En las condiciones que se trabajó, la fase **I** es la que se forma más comúnmente, y es la única que se obtiene pura. Se obtiene pura para todas las temperaturas con condiciones de proporción ligante:metal y tiempo distintos, sugiriendo que para cada temperatura se necesitan condiciones de reacción distintas para obtenerla pura. Para las temperaturas de reacción 75°C y 90°C aparece en 8 y 9 de las reacciones respectivamente, sin embargo en 100°C solamente aparece en 3 de 9. De manera que su formación se favorece para una temperatura igual o menor a los 90°C, esta conclusión se refuerza por el hecho de que a 100°C la obtención de esta fase se limite a un día de calentamiento.

Fase II. La Fase **II** se obtiene solamente para proporciones ligante:metal de 3:5 y 5:5, de manera que el exceso de tartrato no permite su formación. Es probable que el exceso de ligante no ayude en la desprotonación de los grupos hidroxilo de las cadenas que llevan a la formación de esta fase. Su formación se ve favorecida para una temperatura de 90°C, donde para 3:5 se obtiene en 1, 3 y 5 días; lo cual sugiere que un mínimo local de energía se encuentre cerca de estas condiciones, quizá variar el tiempo en un rango menor permita obtenerla pura.

Fase III. En las condiciones estudiadas la fase **III** se obtiene siempre en mezcla. Su formación se vio favorecida para los 75°C y 100°C, observándose en 6 de 9 reacciones en ambos casos. Para estas temperaturas no es posible identificar tendencias claras de proporción ligante:metal y tiempos en la mufla que ayuden a su formación.

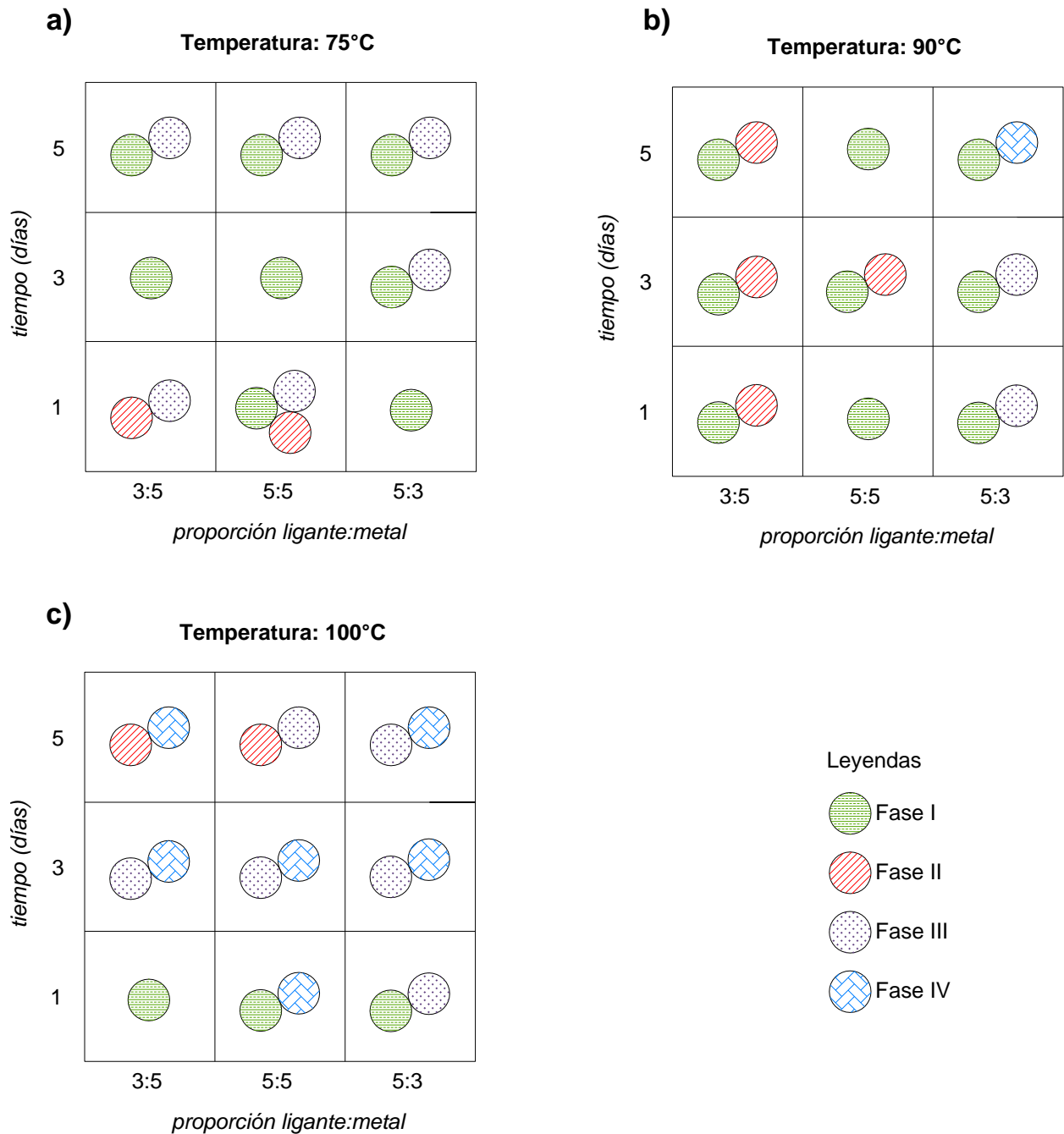


Figura 16. Fases observadas al variar la proporción ligante:metal y el tiempo de calentamiento en síntesis hidrotermal a temperatura: a) 75°C; b) 90°C y c) 100°C

Fase IV. Los resultados sugieren que la fase IV se forma a mayores temperaturas de reacción, obteniéndose solamente en una reacción para 90°C y el tiempo mayor estudiado de 5 días, pero en 6 de 9 reacciones a 100°C. En ningún caso se obtiene pura, es probable que sea necesario trabajar con temperaturas más altas para lograrlo.

En general, la temperatura parece ser el parámetro que tiene un efecto más significativo en la obtención de las distintas fases, a excepción de la fase **II** donde la proporción ligante:metal juega también un rol crucial en su formación.

3.1.5 Análisis cuantitativo de fases

Cada patrón de difracción está caracterizado por una única posición e intensidad de las reflexiones, donde la posición está definida por las dimensiones e la celda unitaria y la intensidad por la distribución de los átomos en ella. Así, se puede utilizar la difracción de rayos X de polvos para identificar cada compuesto. A partir de esto, se recurre al análisis cuantitativo de fases para determinar la concentración de las fases presentes en una mezcla tras haber identificado cada fase.

El análisis se enfoca en el estudio de la fase **II** debido a que presenta poros de mayor tamaño [53], que lo hace un compuesto de interés para estudios en adsorción y separación de gases. Desafortunadamente este compuesto se obtiene con pobres purezas y siempre en mezcla.

Dentro de la serie de experimentos de síntesis se eligen las 6 muestras donde se obtiene la fase **II**, debido a que son las únicas que siguen una tendencia en sus condiciones de síntesis. En el diseño experimental son las reacciones: 1, 4, 7, 10, 11 y 12 que tienen condiciones de temperatura, proporción ligante:metal y tiempo mostradas en la Tabla 7. Las reacciones 1, 4 y 7 se realizaron a 75°C y 1 día de síntesis pero varían en la proporción ligante:metal, y las reacciones 10, 11 y 12 se sintetizaron a 90°C, proporción ligante:metal 3:5 pero varían en los días de síntesis (Tabla 7).

Tabla 7. Resumen de la condiciones de reacción y las fases resultantes

No. reacción	Parámetros de síntesis			Porcentaje de las fases presentes (%)			
	Temperatura (°C)	proporción ligante:metal	Tiempo días	I	II	III	IV
1	75	3:5	1	36	11	47	6
4	75	5:5	1	8	6	81	5
7	75	5:3	1	47	3	48	2
10	90	3:5	1	73	13	7	7
11	90	3:5	3	75	11	7	7
12	90	3:5	5	73	4	15	8

El análisis cuantitativo de fases descrito en la sección 2.2.3 permitió determinar el porcentaje de las fases presentes en cada muestra. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7, donde se observan, en los experimentos 1, 4 y 7, mejores purezas de la fase **II** al variar la proporción ligante:metal. Cuando el ligante está en mayor proporción que el metal la fase **II** se obtiene en cantidades despreciables (3%), cuando ambos están en proporciones equimolares la pureza es menor (6%) que cuando el cadmio está en mayor proporción que el tartrato (11%).

También se observa, en los experimentos 10, 11 y 12, que al disminuir el tiempo de síntesis, hay un aumento de la pureza en la fase **II**, obteniendo 4% para para 5 días, 11% para 3 días y 13% en un día de síntesis.

Por lo tanto, los factores que promueven la obtención de la fase **II** son temperaturas de 75 y 90°C, obteniendo mejores purezas en 90°C; un día de síntesis que también presenta mejores purezas que 3 y 5 días; pero el factor más determinante es la proporción ligante:metal, pues a proporciones donde predomina el ligante, en ningún caso de todo el diseño de experimentos Figura 16, se obtiene la fase **II**, y cuando se tiene un exceso de metal la pureza siempre es mayor que en proporciones equimolares. Esto puede suceder porque en la fórmula molecular obtenida por DRX de monocristal presenta 2 partes de ligante por cada 3 partes de metal (Fase **II**: $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$). Considerando esta proporción estequiométrica 2:3, se propone la siguiente reacción independiente:



Para realizar un nuevo experimento de síntesis respetando la proporción estequiométrica del compuesto **II**, con temperatura de 90°C y 1 día de reacción, que fueron las condiciones donde se obtuvo mayor proporción del compuesto **II**. Los resultados del análisis cuantitativo se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis cuantitativo del experimento 28

No. de reacción	Parámetros de síntesis			Porcentaje de las fases presentes (%)			
	Temperatura (°C)	proporción ligante:metal	Tiempo días	I	II	III	IV
28	90	2:3	1	68	15	10	7

Claramente se logra optimizar la obtención de la fase **II**, pues se observa un incremento máximo su pureza en comparación de todos los demás experimentos de síntesis, esto habla de la eficacia del estudio secuencial de síntesis.

Durante el análisis cuantitativo, hubo muestras que se analizaron nuevamente (1, 4 y 7) después de un mes de haber sido analizadas cuantitativamente, los experimentos 1 y 7 presentaron diferencias en la proporción de las fases presentes, a pesar de ser la misma muestra y no haber tenido ningún tratamiento especial, la muestra 4 no tuvo ningún cambio en su proporción. Debido a esto, se sintetizaron las muestras nuevamente a las mismas condiciones de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Análisis cuantitativo de la síntesis de los experimentos 1 y 7

No. reacción	Parámetros de síntesis			Porcentaje de las fases presentes (%)			
	Temperatura (°C)	proporción ligante:metal	Tiempo días	I	II	III	IV
1	75	3:5	1	19	9	65	7
1Nuevo	75	3:5	1	36	11	47	6
7	75	5:3	1	68	0	30	2
7Nuevo	75	5:3	1	47	3	48	2

Las muestras 1 y 7 presentan diferencias significativas en la proporción de la fase **I** y la fase **III**, la primera disminuye mientras la segunda aumenta, este hecho puede asociarse a una transición de la fase **I** a la fase **III** con el tiempo, A diferencia de la transición de fase reportada por Torres y colaboradores [31] que es sometida a cambios de temperatura. Por lo tanto se concluye que la fase **I** es claramente un producto cinético pues presenta una transición a la fase **III**. Esta transición depende únicamente del tiempo que no es una variable termodinámica que determine la composición en el equilibrio.

3.2 Modelo termodinámico

Los componentes independientes del sistema se calculan a partir de la diferencia entre el número total de componentes y las restricciones a las que están sometidos. El número total de componentes se determinó utilizando: difracción de rayos X, espectroscopia en el infrarrojo y análisis térmico. Las restricciones a las que los componentes están sometidos son las leyes de conservación de masa y de carga. El número de componentes independientes es igual al número de reacciones químicas independientes del sistema. Planteando de esta forma el problema, es posible también obtener un conjunto completo de las ecuaciones independientes balanceadas.

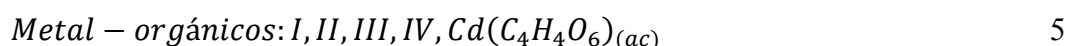
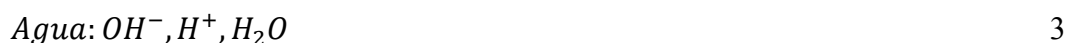
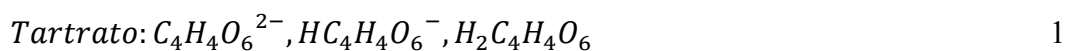
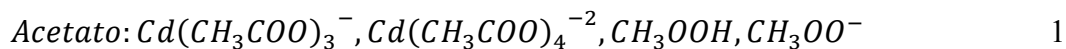
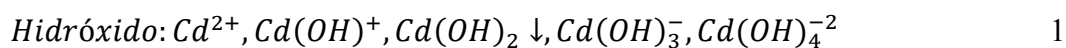
Utilizando el método de De Hoff, para determinar el número de componentes independientes en la regla de fases se tiene:

$$C = C_T - e - q$$

Donde:

C_T : es el número de componentes

que son,

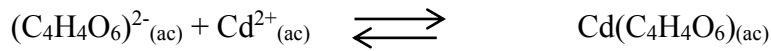
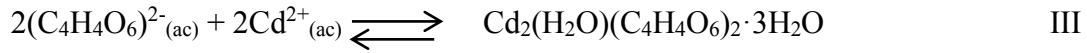
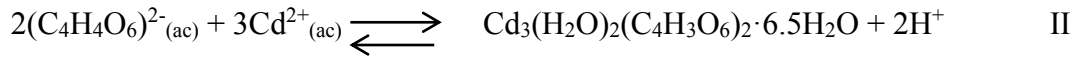
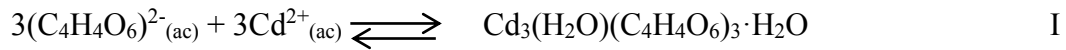


s = 13

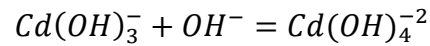
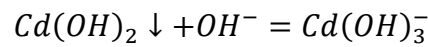
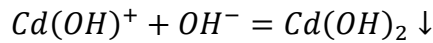
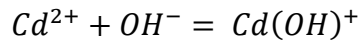
e: es el número de elementos en el sistema. Por cada elemento hay una ecuación de conservación de masa del elemento que constituye una restricción al sistema

que son,

Metal-orgánicos: 5



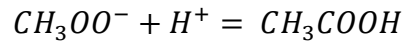
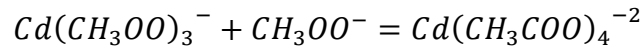
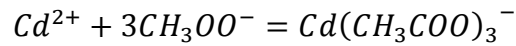
Hidróxido: 0



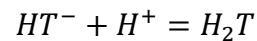
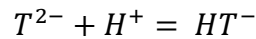
Agua: 1



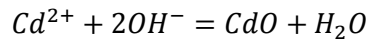
Acetato: 0



Tartrato: 0



CdO: 1



e = 7

q: en los sistemas con carga se debe incluir la ley de conservación de la carga

q: en los sistemas con carga se debe incluir la ley de conservación de la carga

electroneutralidad del sistema:

carga reactivos – carga productos = 0

q = 1

por lo tanto:

$$C = C_T - e - q = 13 - 7 - 1$$

C = 5

3.2.1 Regla de fases de Gibbs

Para determinar los grados de libertad del sistema, se hace uso de la regla de fases de Gibbs descrita en la sección 2.3.1.

La regla de las fases calcula el número de grados de libertad que tiene el sistema y se determina como:

$$f = C - p + 2 \quad \text{donde}$$

f: número de grados de libertad

p: número de fases

1. Vapor
2. Líquido
- 3-6. CdO, I, II, III y IV

$$p = 7$$

C: número de componentes

Previamente se utilizó el método de DeHoff donde se obtuvieron el número de componentes independientes:

$$C = 5$$

Por lo tanto

$$f = C - p + 2 = 5 - 7 + 2$$

$$f = 0$$

Esto significaría que el sistema tiene 0 grados de libertad es decir que existe un solo punto a condiciones específicas donde coexisten las 4 fases. Pero el análisis cuantitativo muestra que el sistema no se comporta así, pues hay evidencia experimental de que las 4 fases coexisten para diferentes condiciones de síntesis. Por lo tanto el sistema considerando las cuatro fases muestra inconsistencias, esto puede deberse a que se encuentra un producto cinético en el sistema (fase **I**), pero se obtuvo el número de variables independientes en el sistema.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron cuatro polímeros de coordinación de tartratos de cadmio con diferentes arquitecturas mediante síntesis hidrotermal. Las fases **I**, **II** y **III** son estructuras cristalinas no reportadas. La fase **IV** ya ha sido reportada y se reproduce en diferentes condiciones de síntesis.

A temperaturas mayores o iguales a 100 °C se favorece la formación de la fase $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}$ (**IV**). A la misma temperatura, se garantiza la ausencia del producto cinético (**I**) a 3 y 5 días de reacción. La fase más porosa (**II**) se forma principalmente a una temperatura de 90°C y proporciones estequiométricas en la reacción de síntesis favorecen su formación, mientras que un exceso de ligante garantiza la ausencia de la misma. La fase $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**III**) es favorecida a los 75°C y 100°C.

Se observó que las variables temperatura y proporción ligante:metal juegan un rol determinante en la formación de las distintas fases, mientras que la variación del tiempo de calentamiento suele influir en la proporción de las fases formadas.

Los ligantes están coordinados: monodentado, puente y puente tridentado. El compuesto **I** cristaliza en el grupo espacial Ortorrómbico con los parámetros $a=6.4$, $b=17.2$ y $c=18.6$; el compuesto **II** cristaliza en el grupo espacial Ortorrómbico con los parámetros $a=13.7$, $b=15.6$ y $c=9.4$; el compuesto **III** cristaliza en el grupo espacial Monoclínico con los parámetros $a=7.6$, $b=11.5$ y $c=9.0$; y el compuesto **IV** cristaliza en el grupo espacial Ortorrómbico con los parámetros $a=10.8$, $b=1.2$ y $c=30.6$. Las estructuras cristalinas se descomponen de 217 a 304 °C.

Se optimizó la pureza del compuesto **II** en el espacio experimental explorado a las condiciones de reacción: 90°C, 1 día de síntesis y proporción ligante:metal 2:3.

El tamaño de los poros del enrejado en el compuesto **II** lo hacen particularmente interesante para aplicaciones en el almacenamiento de gas y separación.

Se encontró un producto cinético en el sistema de tartratos de cadmio (**I**) que presenta transición de fase de la fase **I** a la fase **III**. Esta transición depende únicamente del tiempo que no es una variable termodinámica que determine la composición en el equilibrio, por lo tanto no se puede establecer un modelo de reacción confiable que considere a este producto cinético.

Recomendaciones

Se recomienda para trabajos futuros estudiar la capacidad del compuesto **II** como adsorbente de moléculas pequeñas. Establecer un modelo de reacción que no considere al producto cinético y determinar las constantes de equilibrio. Considerar que pueden presentarse productos cinéticos en sistemas de MOF con múltiples fases.

Bibliografía

- [1] J. Jiang, J. Yu y A. Corma, *Angew Chem.*, vol. 49, pp. 3120-3145, 2010.
- [2] C. S. Cundy y P. A. Cox, *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 663-701, 2003.
- [3] S. Kitagawa, R. Kitaura y S. I. Noro, *Angew Chem.*, vol. 43, pp. 2334-2375, 2004.
- [4] K. Gedrich, I. Senkowska y N. Klein, *Angew Chem.*, vol. 49, pp. 8489-8492, 2010.
- [5] P. Wollman, M. Leistner, U. Stoeck y R. Gruncker, *Chem. Commun.*, vol. 47, nº 18, pp. 5151-5153, 2011.
- [6] R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove y M. Roefsaers, *Nature chemistry*, vol. 3, pp. 382-387, 2011.
- [7] J. Lu, H. T. Liu, D. Q. Wang, M. J. Niu y S. N. Wang, *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 41, pp. 641-648, 2011.
- [8] K. C. Kam, K. L. Yaoung y A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, pp. 1522-1532, 2007.
- [9] Y. Wang, G. X. Liu, Y. C. Chen, K. B. Wang y S. G. Meng, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 363, pp. 2668-2672, 2010.
- [10] A. S. Au-Yeung, H. H. Sung, J. A. Cha, W. H. Siu, S. Y. Chui y I. D. Williams, *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 9, pp. 507-5011, 2006.
- [11] P. Schwendt, P. Svancarek, L. Luchta y J. Marek, *Polyhedron*, vol. 17, pp. 2161-2166, 1998.
- [12] S. Kaisaki, M. Urade, A. Fuyuhiko y Y. Abe, *Inorg Chim. Acta.*, vol. 359, pp. 374-378, 2006.
- [13] H. Yao, M. Urade, A. Fuyuhiko y Y. Abe, *Inorg Chem. Commun.*, vol. 183, pp. 270-276, 2007.
- [14] J. A. Roob, B. C. Noll y K. W. Henderson, *J. Solid State Chem.*, vol. 183, pp. 270-276, 2010.
- [15] C. Ge, Z. Zhao, G. Han y X. Xhang, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, vol. 64, p. m360, 2008.
- [16] D. X. Li, D. J. Xu y Y. Z. Xu, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, vol. 60, p. m1982, 2004.

- [17] F. Salles, G. Maurin, C. Serre, P. L. Llewellyn, C. Knofel, H. J. Choi, Y. Filinchuk, L. Oliviero, A. Viamont, J. R. Long y G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 13782-13788, 2010.
- [18] Suh, H. J. Park y M. P., *Chem. - Eur. J.*, vol. 14, pp. 8812-8821, 2008.
- [19] S. Henke, F. D. Wieland, M. Meilikhov, M. Paulus, C. Sternemann, K. Yussenko y R. A. Fisher, *CrystEngComm*, vol. 13, pp. 6399-6404, 2011.
- [20] D. N. Dybtsev, H. Chun y K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, pp. 5033-5036, 2004.
- [21] S. P. Anthony, C. Delaney, S. Varughese, L. Wang y S. M. Draper, *CrystEngComm*, vol. 13, p. 6706-6711, 2011.
- [22] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García y A. Murcia-Martínez, *Chem. - Eur. J.*, vol. 12, pp. 3484-3492, 2006.
- [23] I. Imaz, M. Rubio Martínez, J. An, I. Solé Font, N. L. Rosi y D. MasPOCH, *Chem. Comm.*, vol. 47, p. 7287-7302, 2011.
- [24] P. L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera Serna, Y. Filinchuk y G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 13002-13008, 2009.
- [25] S. Mondal, M. Mukherjee, S. Chakraborty y A. K. Mukherjee, *Cryst. Growth Des.*, vol. 6, pp. 940-945, 2006.
- [26] R. Zou, A. I. Abdel Fattah, H. Xu, Y. Zhao y D. D. Hickmott, *CrystEngComm*, vol. 12, p. 1337-1353, 2010.
- [27] E. V. Brusau, J. C. Pedregosa, G. E. Narda y G. Poz, *J. Coord. Chem.*, vol. 54, pp. 469-480, 2001.
- [28] Han, Y. E. Du y Z. B., *Russ. J. Coord. Chem.*, vol. 37, pp. 506-510, 2011.
- [29] C. González-Silgo, J. González-Platas y C. Ruiz-Pér, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, vol. 55, pp. 710-712, 1999.
- [30] L. Z. Zhao, P. Li, B. L. Cao y S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, vol. 65, p. m629, 2009.
- [31] M. E. Torres, T. López, J. Peraza y J. Stockel, *J. Appl Phys.*, vol. 84, pp. 5729-5732, 1998.
- [32] S. Manocha M., *Sadhana*, vol. 28, nº 1-2, pp. 335-348, 2003.
- [33] X. C. Huang, Y. Y. Lin, J. P. Zhang y X. M. Chen, *Angew. Chem.*, vol. 45, pp. 1557-1559, 2006.

- [34] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n° 1, pp. 191-214, 2008.
- [35] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan y H.-C. Zhou, *Accounts of Chemical Research*, vol. 44, n° 2, pp. 123-133, 2011.
- [36] A. F. Wells, *Química inorgánica estructural*, Barcelona: Reverte, 1978.
- [37] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber y M. Paulus, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 49, pp. 15118-15119, 2007.
- [38] C. Lu, K. Liu, K. Xiao y A. Harris, *Chemical engineering journal*, vol. 156, n° 2, pp. 465-470, 2010.
- [39] R. J. Kupler, *Elsevier B. V.*, vol. 253, n° 23-24, p. 3042-3066, 2009.
- [40] A. Earnshaw y T. Harrington, *The chemistry of the transition elements*, England: Oxford, 1973, pp. 10, 93-94.
- [41] P. W. Atkins, *Química General*, Omega, 1992.
- [42] C. N. R. Rao, S. Natarajan y R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem.*, vol. 43, n° 12, p. 1466-1496, 2004.
- [43] S. Katigawa, R. Kitaura y S.-i. Noro, *Angew. Chem.*, vol. 43, n° 18, p. 2334-2375, 2004.
- [44] J. McMurry, *Química Orgánica*, México, D.F.: Cengage Learning, 2008.
- [45] R. T. Morrison, *Química Orgánica*, México, D.F.: Addison-Wesley Longman, 1998.
- [46] P. Y. Bruice, *Química Orgánica*, México: Pearson Educación, 2008.
- [47] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez y H. Pfeiffer, *Chemical Engineering Journal*, vol. 271, n° 1, pp. 106-113, 2015.
- [48] A. Reisi-Vanani y S. Faghhi, *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, n° 5, p. 666-673, 2014.
- [49] A. H. Berger y A. S. Bhowan, *Energy Procedia*, vol. 4, p. 562-567, 2011.
- [50] A. J. Bard, *Equilibrio Químico*, New York: Harper & Row, 1917.
- [51] G. W. Castellan, *Physical Chemistry*, Massachusetts, E.U.A.: Addison-Wesley, 1998.
- [52] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction of thermostatistics*, 2 ed., Singapur: John & Sons, 1985.
- [53] P. Vera-Cruz, R. A. Toscano, J. Balmaseda, M. Basterrechea, N. Niño M. y L. F. del Castillo, *CrysEngComm*, vol. 14, n° 48, pp. 8606-8614, 2012.

- [54] L.-Z. Zhao, S. W. Ng, B.-L. Cao y L. Ping, *Acta Crystall.*, vol. 65, n° 6, p. m629, 2009.

Apéndice 1

Synthesis and crystal structure of three new cadmium tartrates with open frameworks†

Paula Vera-Cruz,^a Rubén A. Toscano,^b Jorge Balmaseda,^{*a} Mario Basterrechea,^{cd} Netzahualcoyotl Niño^a and Luis Felipe del Castillo^{*a}

Received 16th August 2012, Accepted 3rd October 2012

DOI: 10.1039/c2ce26312b

Four metal–organic coordination polymers: $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **I**, $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ **II**, $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **III**, and $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ **IV** were obtained under hydrothermal conditions and characterized by IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. The structural analysis reveals that compounds **I–III** exhibit new 3D open frameworks filled with water molecules, which according to thermogravimetric analysis evolve at temperatures significantly lower than onset temperatures for decomposition. Compound **I** exhibits an 8-c net; uninodal net (eci net) with Schläfli symbol $\{3^6\cdot 4^{12}\cdot 5^{10}\}$, where Cd atoms are connected by μ_4, κ^6 -mode and μ_4, κ^5 -mode tartrate ligands. Compound **II** is a rare example of a tartrate trianion complex formed by μ_5, κ^6 -mode ligands creating a (6,3)-connected net with Schläfli symbol $(4\cdot 6^2)_2(4^2\cdot 6^{10}\cdot 8^3)$. Compound **III** exhibits a 3,3,4,4-connected, 4-nodal net with Schläfli symbol $\{4\cdot 8^2\}\{4\cdot 8^4\cdot 10\}$, built up by dimers of two octahedral Cd atoms linked by μ_4, κ^6 -mode and μ_3, κ^5 -mode tartrate ligands. Compound **IV** was previously reported although being obtained under different synthetic conditions and can be described as a 5,5,11-connected, 3-nodal net with the Schläfli symbol of $\{3^2\cdot 4^6\cdot 5^2\}2\{3^4\cdot 4^{14}\cdot 5^{16}\cdot 6^{18}\cdot 7^2\cdot 8\}\{3^4\cdot 4^3\cdot 5^2\cdot 6\}$. None of the compounds reported here are topologically related, evidencing the versatility of the tartrate ligand for the framework formation of coordination polymers.

Introduction

Compounds with tartrate anions have been studied since the tenth century, when the Arabic alchemist Geber isolated tartaric acid from tartar.¹ The interest in these compounds is motivated by the fact that the tartrate anion can exhibit a variety of coordination abilities, where both hydroxyl and carboxylic groups can make various bridges between metal atoms.^{2–4} In addition, one or both hydroxyl groups can be deprotonated,^{5–8} allowing them to coordinate to more than one metal atom and leading to a wider range of binding modes. The aforementioned properties make the tartrate ligand a good candidate for designing new flexible and open metal–organic frameworks.^{8–11}

These frameworks may exhibit an exceptional flexibility and stimulus-responsive behavior, reacting to changes in temperature, pressure, and adsorption of guest molecules by undergoing structural transformations.^{12–15} Such materials have promising applications as sensors and actuators, as well as in adsorptive retention and separation.^{16–21} However, it is remarkable that a small number of studies about open frameworks based on the tartrate ligand can be found in the literature.

The Cd(II) atom, with d^{10} configuration, exhibits a wide variety of coordination geometries and modes that can induce versatile structural topologies.²² So far, only four structures of Cd L-tartrate have been reported, all with different dimensionalities, levels of hydration and porosity.^{2,23–25} Moreover, Torres *et al.*²⁶ reported the dependence of the crystal structure of $[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ²⁴ with temperature, identifying phase transitions as the structure is heated or cooled. This finding points to the possibility of the existence of a larger number of crystalline structures of cadmium tartrate.

This work is an effort to expand the known universe of cadmium tartrates. We report three new phases: $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **I**, $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ **II**, and a polymorph of $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ **III**; and reproduce a compound previously reported $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ **IV**^{2a,2b} through different synthetic routes. The four compounds were obtained under hydrothermal conditions using the same reactants. They

^aDepartamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F. C.P. 04510, Mexico.

E-mail: lfelipe@unam.mx; balmaseda@iim.unam.mx;

Tel: +52 5556224723

^bInstituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F. C.P. 04510, Mexico

^cFacultad de Química, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, La Habana, Cuba

^dInstituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, La Habana, Cuba

† Electronic supplementary information (ESI) available: Selected bond distances and angles, and selected hydrogen bond lengths and angles. CCDC 872860–872862. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2ce26312b

exhibit a diversity of structures with varying connectivity, chemical composition, porosity, and level of hydration.

Experimental section

Materials and general methods

Infrared spectra (4000–400 cm^{-1}) were obtained using a Nicolet FT-IR 6700 spectrometer. The mode of acquisition of the spectra was by means of the ATR or transmission technique.

Thermogravimetric analyses were carried out using a TA Instruments high resolution (Hi-ResTM) thermogravimetric analyzer, TGA 2950. The mass loss profiles of the studied samples were analyzed using the instrument control software Universal Analysis 2000 v4.4A. The heating rate was dynamically controlled from 0.001 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (instrumental resolution = 5) in air atmosphere with a purge rate of 62.5 mL min^{-1} .

The dehydration–hydration cycles were carried out using the DVS-Advantage instrument (Surface Measurement Systems, London, UK). This instrument measures the uptake and loss of water vapor gravimetrically using a recording ultra-microbalance with a mass resolution of $\pm 0.1 \mu\text{g}$. The vapor partial pressure ($\pm 1.0\%$) around the sample was controlled by mixing saturated and extra dry air streams using electronic mass flow controllers. The air used as carrier gas was supplied by INFRA, S.A. de C.V. The instrument temperature was maintained at $20.0 \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Approximately 55 mg of the sample was placed into the sample pan, which hung in the balance. It was then heated at 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ to 100 $^{\circ}\text{C}$, kept at 100 $^{\circ}\text{C}$ for one hour, and cooled back to 20 $^{\circ}\text{C}$ at 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. All processes were carried out in a 100 sccm stream of extra dry air. The sample was then hydrated in a 100 sccm stream of air at 95% relative humidity for twenty hours. The dehydration–hydration cycle was carried out three times.

X-ray powder diffraction patterns were obtained with a Bruker-D8 Advance diffractometer equipped with a Cu-tube, a primary germanium monochromator and a Vantec-1 detector.

Synthesis

All reactions were carried out under hydrothermal conditions in 85 ml Teflon-lined stainless steel autoclaves. An exploratory 3³ factorial experiment was implemented where: temperature, heating time and molar ratio factor levels were: 75 $^{\circ}\text{C}$, 90 $^{\circ}\text{C}$, and 120 $^{\circ}\text{C}$; 24 h, 72 h, and 120 h; and 3 : 5, 5 : 5, and 5 : 3; respectively. In all cases, a 10 mL aqueous solution of cadmium acetate dihydrate ($\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich $\geq 97\%$) was added to a stirred 10 mL aqueous solution of potassium L-tartrate dibasic hemihydrate ($\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Riedel-deHaën $\geq 98\%$). Once the heating time was completed, the

reactions were gradually cooled to room temperature, and the precipitates were washed with water and dried in air.

The X-ray powder diffraction patterns revealed that in all cases compounds I–IV were obtained either pure or as a mixture. Table 1 summarizes the conditions where compounds I and IV were obtained pure and compounds II and III were obtained as highly predominant phases (see PXRD in Fig. S1–S4, ESI[†]); phase purity and predominance of the products was confirmed by comparison of the experimental powder pattern *versus* that calculated on the basis of the structures reported here. In all cases, pure single crystals of the studied compounds were removed by manual separation for single crystal X-ray diffraction, IR, TG and dehydration–hydration studies.

X-ray crystallography

Suitable crystals of compounds I–IV were mounted on a Bruker Smart APEX II CCD diffractometer equipped with graphite-monochromated Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Data collection was carried out by using the ω scan technique at room temperature, except for compound II which was collected at low temperature in an attempt to minimize the thermal motion of the water molecules. Absorption corrections were based on symmetry equivalent reflections using the SADABS program.²⁷ The structures of I, II and III were solved by direct methods with SHELXS-97 and followed by successive Fourier and difference Fourier syntheses and refined by full-matrix least-squares on F^2 .²⁸ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms attached to C atoms were placed in calculated positions and refined isotropically using a riding model with an $U_{\text{iso}}(\text{H})$ equivalent to 1.2 times of $U_{\text{eq}}(\text{C})$. For those bound to water molecules and hydroxyl groups, were initially located in a difference Fourier map and included in the final refinement by use of geometrical constraints or restraints with the O–H distances being fixed at 0.85 Å , and $U_{\text{iso}}(\text{H})$ equivalent to 1.5 times of $U_{\text{eq}}(\text{O})$. Crystal data as well as details of data collection and refinements for the new complexes are summarized in Table 2. For selected bond distances and angles see Table S1, ESI[†]; for selected hydrogen bond lengths and angles see Table S2, ESI[†].

Having found the unit cell parameter for IV[‡], a survey on the Cambridge Structural Database[§] indicated that this compound had been previously reported twice, with CCDC refcodes: UPIXUN^{2a} (dehydrated form) and XUBMEN^{2b} (partially hydrated).

Estimation of solvent accessible voids in the crystal structures was calculated using the CALC VOID²⁹ function of PLATON³⁰ (update 03/Jul/2012) with a gridstep of 0.10 Å and taking valid grid points at least 1.20 Å from nearest van der Waals surface. The lattice water molecules were manually removed from the CIF file of each structure before carrying out the calculations.

Results and discussion

Description of the crystal structures

The X-ray diffraction analysis reveals that compounds I–IV exhibit very different molecular structures; therefore, their

Table 1 Synthetic conditions and crystal morphology for I–IV

	Concentration ^a		Temp, $^{\circ}\text{C}$	Heating time, h	Crystal color and shape
	KTa, M	CdAc, M			
I	0.5	0.3	75	24	White needle
II	0.3	0.5	90	120	Yellow prism
III	0.5	0.3	120	72	White prism
IV	0.5	0.5	120	72	White prism

^a KTa: $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, CdAc: $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[‡] Crystal data for IV: orthorhombic, space group $C222_1$, $a = 10.7901$, $b = 11.1995$, $c = 30.5880 \text{ Å}$, $V = 3696.3 \text{ Å}^3$, $Z = 24$.

[§] CSD version 5.33 (November 2011) & updates (Feb, May 2012).

Table 2 Crystal data and structural refinement parameters for I–III

	I	II	III
Formula (Sum)	C ₁₂ H ₁₆ Cd ₃ O ₂₀	C ₁₆ H ₄₂ Cd ₆ O ₃₉	C ₈ H ₁₆ Cd ₂ O ₁₆
Formula wt (Sum)	817.45	1532.90	593.01
T, K	298(2)	100(2)	298(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal shape	Needle	Prism	Prism
Crystal size, mm	0.07 × 0.12 × 0.49	0.12 × 0.14 × 0.19	0.20 × 0.14 × 0.11
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2	P2 ₁
a, Å	6.4001(3)	13.7005(14)	7.6393(8)
b, Å	17.2148(9)	15.6523(16)	11.5121(12)
c, Å	18.6406(9)	9.4417(10)	9.0174(10)
α, °	90	90	90
β, °	90	90	99.3050(10)
γ, °	90	90	90
V, Å ³	2053.76(18)	2024.7(4)	782.59(14)
Z	4	2	2
F(000)	1568	1476	576
D _{calc} , g cm ⁻³	2.644	2.514	2.517
Absorption coefficient, mm ⁻¹	3.182	3.216	2.807
R _{int}	0.0212	0.0540	0.0182
Reflections (collected/unique)	16 295/3729	19 407/5914	6492/2854
Parameters/“observed” reflections	340/3679	315/5447	271/2725
Flack parameter	0.01(2)	0.03(5)	0.02(2)
R ₁ ^a [I > 2σ(I)]	0.0174	0.0431	0.0184
wR ₂ ^b [I > 2σ(I)]	0.0400	0.0935	0.0414
R ₁ ^a [all]	0.0177	0.0472	0.0197
wR ₂ ^b [all]	0.0402	0.0950	0.0420
Goodness-of-Fit (GOF) on F [I > 2σ(I)]	1.058	1.054	1.013

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

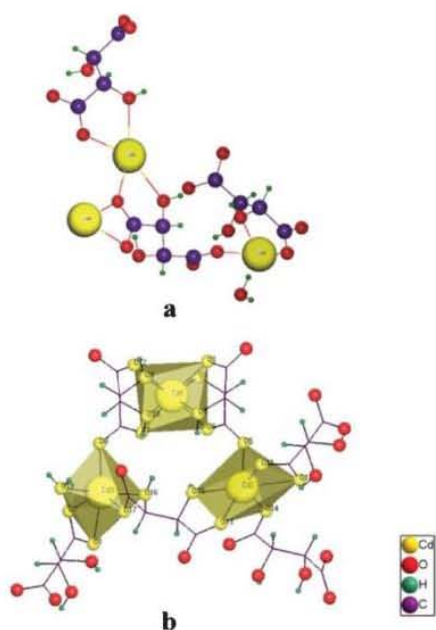


Fig. 1 (a) Asymmetric unit of I. (b) Coordination environment of the Cd atoms, represented with yellow polyhedra.

crystal structures are described in detail to represent their frameworks.

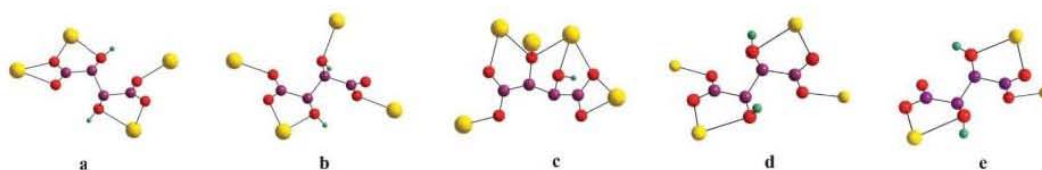
$\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (I). The asymmetric unit of I (Fig. 1a) contains three crystallographically independent Cd(II) cations, three tartrate ligands (L1: C1 → C4, O1 → O6; L2: C5

→ C8, O7 → O12 and L3: C9 → C12, O13 → O18), one coordinated water molecule (O19), and one lattice water molecule (O20). Tartrate ligands L1 and L2 have the same coordination modes: μ_4, κ^6 -mode (bis ‘1,2-chelation’, bidentate carboxylate and monodentate carboxylate in *anti* conformation) (Scheme 1a), while L3 displays the μ_4, κ^5 -mode (‘1,2-chelation’ and bismonodentate carboxylates in *anti* conformation and monodentate hydroxyl) (Scheme 1b).

The Cd(1) ion is octa-coordinated, exhibiting a slightly distorted square-antiprismatic environment of oxygen atoms provided by L1 (top) and L2 (bottom) tartrate ligands. The two square faces of the coordination polyhedron are tilted 38.8° to each other and they are quasi-parallel (angle 6.2°). The Cd(2) and Cd(3) ions exhibit distorted octahedral geometries, for atom Cd(2) it is completed by six O atoms from tartrate anions, while for Cd(3) five O atoms come from tartrate anions and one from the coordinated water molecule (Fig. 1b). These trimers are grafted onto the 3D infinite polymer. From a topological³¹ perspective, the [Cd₃] fragments can be regarded as the network nodes (see Fig. S5, ESI,† for a detailed description); resulting in a final 8-c net; uninodal net (eci net) with the Schläfli symbol of $\{3^6 \cdot 4^{12} \cdot 5^{10}\}$ (Fig. 2a).

The framework exhibits narrow elliptic channels along the *a* axis, where the coordinated water molecules are situated; these channels are connected to the cavities where the lattice water molecules are located (Fig. 2b). Within these cavities, the lattice water molecules are involved in linear and bifurcated hydrogen bonds with coordinated carboxylic O atoms. In the rest of the hydrogen bonding scheme, all possible hydrogen bonds are formed.

$\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (II). Crystal structure analysis reveals that compound II is unique in several ways: it is a



Scheme 1 Binding modes of tartrate ligands: (a) μ_4, κ^6 and (b) μ_4, κ^5 in **I**; (c) μ_5, κ^6 in **II**; (d) μ_4, κ^6 in **III** and **IV**; and (e) μ_3, κ^5 in **III**.

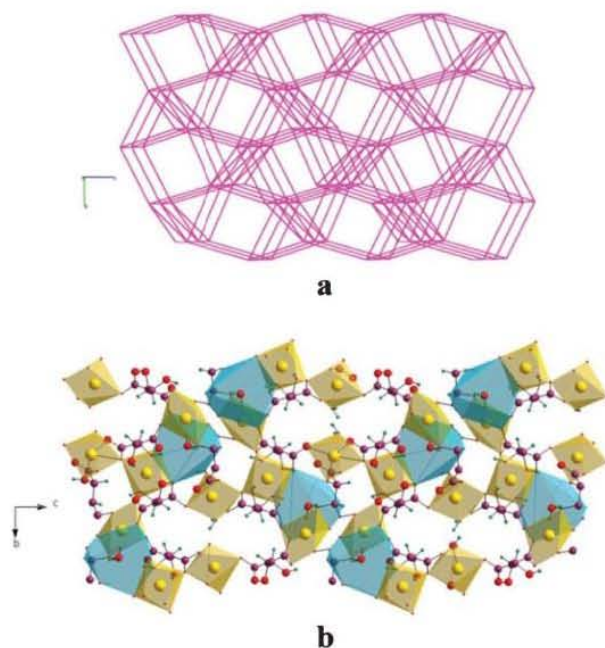


Fig. 2 (a) Schematic representation of the network topology. (b) View of the extended structure of **I** showing the elliptic channels that run along the crystallographic *a* axis, and the cavities containing the lattice water molecules (blue polyhedra).

rare example of a tartrate trianion complex,^{5,32} it comprises the structure of an oxygen bridged heterocubane cadmium cluster, and, though molecular Cd_4O_4 are known, it possesses an unprecedented 3D polymeric structure of this structural motif. The molecule of **II** lies on a two-fold axis and the asymmetric unit contains three Cd(II) ions, two tartrate tri-anions (L1: C1 \rightarrow C4, O1 \rightarrow O6; L2: C5 \rightarrow C8, O7 \rightarrow O12), two coordinated water molecules and 5.5 lattice water molecules (Fig. 3).

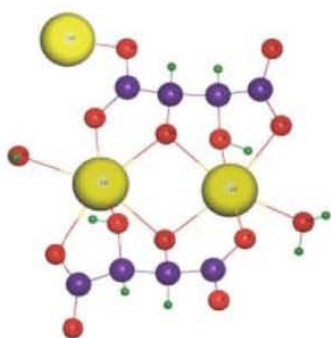


Fig. 3 Asymmetric unit of **II** composed of a tartrate trianion complex (lattice water molecules are omitted for clarity).

Both tartrate ligands have a charge of -3 , arising from the deprotonation of one hydroxyl group. This has a profound effect on the structure, with the alkoxy oxygens bridging three Cd atoms, while the OH groups are bound to a single metal ion. The resulting coordination mode of both ligands is a μ_5, κ^6 -mode (1,2,3-tris chelate, 1,2 chelate, bidentate carboxylate, monodentate carboxylate in *anti* conformation and monodentate hydroxide) (Scheme 1c).

The molecule has a heterocubane core with hepta-coordinated Cd(1), Cd(2) cations – displaying a capped octahedral coordination – and $\mu_3\text{-O}_{\text{alkoxy}}$ atoms (O4 and O10) occupying alternative vertices (Fig. 4a) linked by octahedral Cd(3) centres (Fig. 4b). Inorganic corrugated layers are formed on the *ab* plane and connected by the tartrate ligands to build a three-dimensional polymer (Fig. 4c).

The network topology can be better represented by considering the Cd_4O_4 heterocubane core (represented by a 6-connected node) and octahedral Cd(3) atom (represented by a 3-connected node). The resulting binodal net is shown in Fig. 5a. Such a (6,3)-connected net can be characterized by the well-known (3,6)-rtl rutile net with Schläfli symbol $(4\cdot6^2)_2(4^2\cdot6^{10}\cdot8^3)$.

In this structure, elliptic channels are formed along the [001] direction with dimensions *ca.* 6.21(1) Å by 7.96(1) Å \parallel , and they are filled by a cooperative hydrogen bond finite chain (O15 \rightarrow O19) (Fig. 5b). The remaining uncoordinated water molecule (O20) residing on the a two-fold axis, acts as a bridge – donating and accepting hydrogen atoms from and to the coordinated O13 and O14 water molecules – linking two Cd_4O_4 heterocubane moieties and being encrypted by them. Consequently, compound **II** has an open and potentially porous net with water molecules dispersed throughout the framework.

$\{[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**III**). The crystal structure of compound **III** is formed by the $[\text{Cd}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})]$ dimer acting as a structural repeating unit (Fig. 6a). Structures built up from similar dimeric units are well documented for metal tartrate complexes,^{3,4,9,17,33–40} including a polymorph of **III**.²⁴

The tartrate ligand L1 has a μ_4, κ^6 coordination mode (bis ‘1,2-chelation’ and bimonodentate carboxylate in *anti* conformation) (Scheme 1d), while L2 displays the μ_3, κ^5 -mode (bis ‘1,2-chelation’ and monodentate carboxylate in *anti* conformation) (Scheme 1e). The two metal centers in the dimer display an octahedral coordination showing rhombic distortion, with four short Cd–O distances and two longer Cd–O distances in *cis* orientation, which correspond to the OH groups (O3, O4, O9, and O10).

\parallel Pore diameter values were obtained by considering the van der Waals radii of the atoms making up the pores.

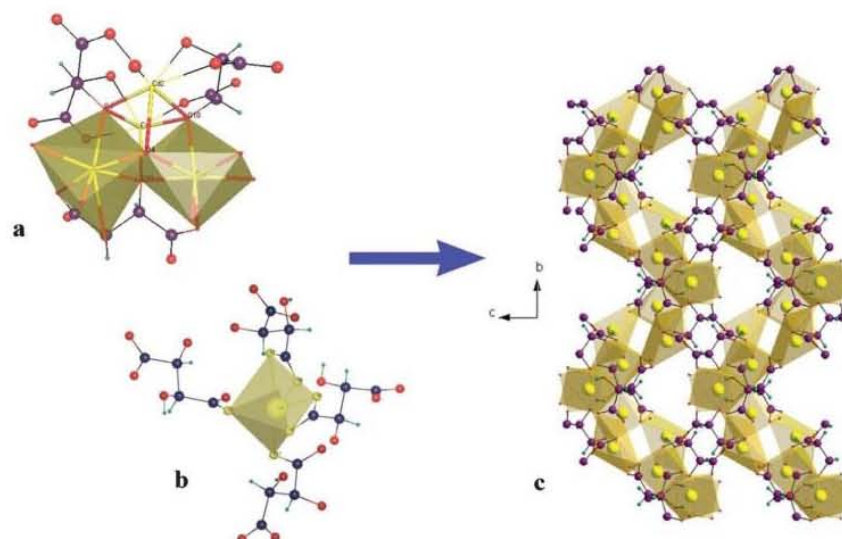


Fig. 4 (a) Heterocubane core formed by Cd1 and Cd2 in compound II. (b) Coordination environment of Cd3. (c) View of the resulting inorganic corrugated layers along the *a* axis, lattice water molecules are omitted for clarity.

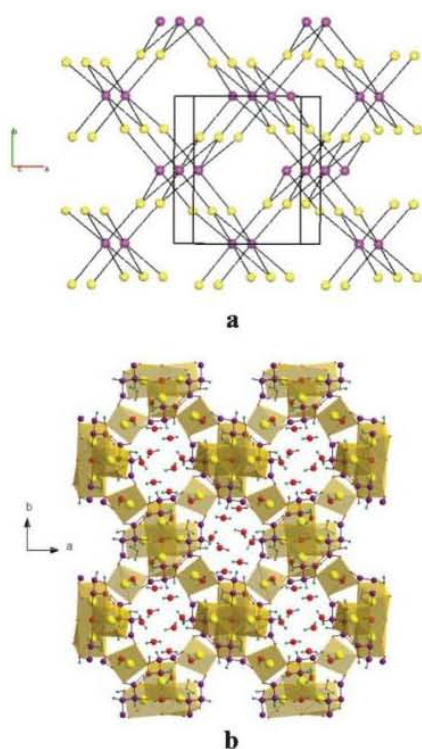


Fig. 5 (a) Schematic representation of the network topology of II. (b) View of the elliptic channels formed along the [001] direction.

The extended structure forms polymeric sheets parallel to the *bc* plane (Fig. 6b), connected by the O6 carboxylate atoms and a network of hydrogen bonds involving the water molecules, hydroxyl and carboxylic O atoms (Fig. 6c); creating a porous three-dimensional structure with channels along the *b* and *c* directions (Fig. 7a and 7b). These framework channels intersect to create large cavities containing all the water molecules forming a cooperative hydrogen bond finite chain (O14 →

O16). In the hydrogen bonding scheme, all possible hydrogen bonds are formed.

Topologically, compound III can be described as a 3,3,4,4-connected, 4-nodal net with the Schläfli symbol of $\{4\cdot 8^2\}\{4\cdot 8^4\cdot 10\}$ (Fig. 7c); where Cd1 and tartrate O1–O6 act as four-connected nodes, Cd2 and tartrate O7–O12 act as three-connected nodes. Examining the TTD database it was found that the same net is observed for the compound *catena*- $[(\mu^4\text{-L-tartrato})-(\mu^3\text{-L-tartrato})\text{-aqua-di-manganese(ii) trihydrate}]$ that is actually the Mn isomorph of III and previously reported with CCDC refcodes: TEKDUI⁴⁰ (wrong absolute configuration), TEKDUI01²³ and UPIYAU.^{2a}

$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$ (IV). Compound IV has been previously reported twice, in its dehydrated^{2a} and partially hydrated²⁴ forms, although being obtained by different synthetic methods.

According to the description by Lu *et al.*,^{2a} the asymmetric unit of IV contains four Cd atoms and three tartrate anions, where all tartrate ligands adopt a μ_4, κ^6 coordination mode (Fig. 2d) and all Cd ions adopt an octahedral geometry. Cd(1) and Cd(2) atoms are chelated simultaneously by two equal tartrate ligands through the hydroxyl and carboxylate groups to form a $[\text{Cd}_2(\text{L-tart})_2]$ dimer; these dimers are further linked to form a 2D coordination layer. Similarly, Cd(3) and Cd(4) atoms are chelated by tartrate ligands to form dimers that are also linked into another layer. These layers are stacked along the *c* axis, resulting in a 3D anhydrous framework that may accommodate guest water molecules within small channels. Topologically, compound IV can be described as a 5,5,11-connected, 3-nodal net (see Fig. S6, ESI[†] for a detailed description), with the Schläfli symbol of $\{3^2\cdot 4^6\cdot 5^2\}2\{3^4\cdot 4^{14}\cdot 5^{16}\cdot 6^{18}\cdot 7^2\cdot 8\}\{3^4\cdot 4^3\cdot 5^2\cdot 6\}$.

In addition, the topologies for two other reported cadmium tartrates HIXWIU^{23,24} and CCDC 791340²⁵ were calculated (Table S4, ESI[†]). The analysis of the distribution of the topological types revealed that, besides the similar composition (Cd(II) ions, tartrate ligands and water molecules), all the nets formed possess different topologies, except for the pair:

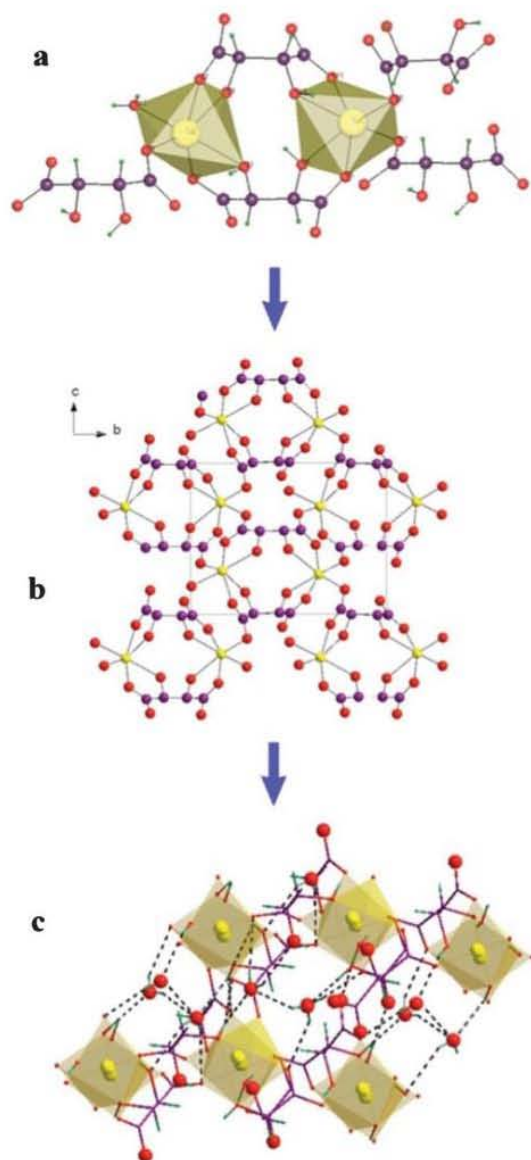


Fig. 6 (a) Dimeric unit building up the asymmetric unit of **III**, lattice water molecules are omitted for clarity. (b) Assembly of the dimers within the sheets. (c) View of the crystal structure along the *b* axis showing the hydrogen-bonding scheme between two sheets. Connecting O6 carboxylate atoms are shown as a ball and stick model.

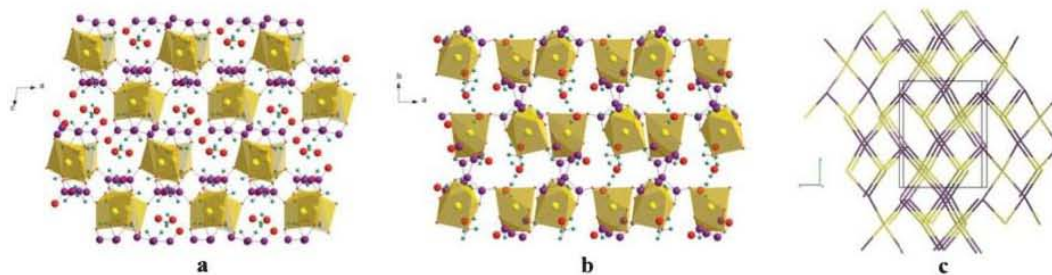


Fig. 7 (a) View of the extended structure of **III** along the crystallographic *b* axis and (b) *c* axis showing the framework channels pores. (c) Schematic representation of the network topology.

compound **III** and HIXWIU, precluding any generalization or prediction.

Structural features of the tartrate ligand

In compounds **I–IV** the tartrate ligand displays diversiform bridging fashions in the structural assembly (Scheme 1), thanks to its ability to interact through both O atoms in the carboxylate groups as well as both O atoms of the hydroxyl groups. The tartrate anions in compounds **I**, **III** and **IV** have similar μ_3 and μ_4 coordination modes, which vary significantly from the μ_5 coordination modes in compound **II**. It is found that the deprotonation of one hydroxyl group has a profound effect on the binding modes of the ligands, with the alkoxide oxygen bridging three Cd atoms instead of the single Cd bonded to the OH groups.

The bridging variety of the tartrate ligands is further enriched by the different coordination modes adopted by the carboxylate groups of the tartrate ligands. Three coordination modes are found in the four compounds: chelating–bridging tridentate, bridging bidentate and monodentate. The most common mode in all the structures, occurring 14 times, is bridging bidentate, with one Cd shared with other tartrate anions and the other shared with the nearest OH group through a 1,2-chelate ring. There are only 2 monodentate carboxylates in all four structures, meaning that of 40 carboxylate O atoms only 2 are left uncoordinated; belonging to **I-L3** and **III-L2**.

Despite the phase diversity, all tartrate binding to the Cd atoms is dominated by the ‘1,2-chelation’ involving a carboxylate oxygen and its neighboring hydroxyl group. In fact, in all the structures only one carboxylate (tartrate **I-L3**, Scheme 1b) does not participate in this chelation. Here, the carboxylate is monodentate with the carboxylate O atom closest to the hydroxyl group left uncoordinated, imposing a steric constraint that prevents the formation of the 1,2-chelate ring. All the other tartrate ligands in structures **I**, **III** and **IV** have two 1,2-chelate rings, while in compound **II** they have one 1,2-chelate ring and a 1,2,3-tris chelate ring formed as a result of the μ_3 -bridging alkoxide O atom. These 1,2-chelate rings are the essence of the dimeric units that build up many tartrate based compounds, including **III** and **IV**. By further inspection of the other structures presented in this work, a similar connectivity between pairs of Cd atoms was found. In the extended framework of compound **I**, a dimer is formed between Cd1 and its symmetrically equivalent Cd1'. In compound **II**, Cd1 and Cd2 are also connected by a similar dimer, which differs by the

1,2,3-tris chelate rings involving the alkoxide O atom; also seen in other structures.^{5,8}

Infrared spectroscopy

The IR spectra show a broad band in the region of 3507–2560 cm^{-1} for **I**, 3601–2505 cm^{-1} for **II**, 3490–2577 cm^{-1} for **III** and 3513–2433 cm^{-1} for **IV**. This band corresponds to the $\nu(\text{OH})$ stretching modes of the water molecules (both coordinated and non-coordinated) and the OH groups in the tartrate chains; its broadening is caused by the hydrogen bonds between these molecules.

For all compounds, the absence of the absorption band around 1700 cm^{-1} confirms that the carboxylate groups in the tartrate ligands are completely deprotonated; their asymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ and symmetric $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ stretching vibrations are found in the region of 1600–1300 cm^{-1} . These bands are sensitive to the nature of the bonding with the metal ions; therefore, their separation is also indicative of the structure of a given carboxylate. Several rules have been established in the literature⁴¹ to relate the coordination modes of the carboxylate groups with the separations between the bands ($\Delta\nu$). In compounds **I–IV** there is overlapping of the carboxylate stretching bands due to the multiple carboxylate groups present in each structure. For this reason, in general it was only possible to identify one delta for each coordination mode, rather than assign one delta to each carboxylate present in the structure (Table 3). These assignments are based on the results found by single crystal X-ray diffraction.

Thermal analysis and dehydration–hydration cycles

According to thermogravimetric experiments, the dehydration and decomposition processes of all compounds are clearly separated. This behavior suggests that after dehydration, open framework spaces should be available for other adsorbate molecules. The thermograms of compounds **I–III** revealed three thermal events (Fig. 8). The temperature, weight loss and assignment during the stages of dehydration and decomposition are presented in Table 4.

For all three samples, the first weight loss starts at room temperature and can be associated to the desorption of the lattice water molecules; the final temperature of this process depends on the crystal structure. The difference between the number of lattice water molecules estimated by TGA and X-ray diffraction is due to the desorption of some water molecules during the

Table 3 Assignment of coordination modes related to $\Delta\nu$ in **I–IV**

	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	Coordination mode of carboxylate groups
I	252	Monodentate
	165	Chelating–bridging tridentate
	142	Bridging bidentate
II	260	Chelating–bridging tridentate
	151	Bridging bidentate
III	204	Monodentate
	165	Bridging bidentate
IV	252	Bridging bidentate (attributed to the more distorted groups in L1)
	165	Bridging bidentate (attributed to the more symmetrical groups of L2 and L3)

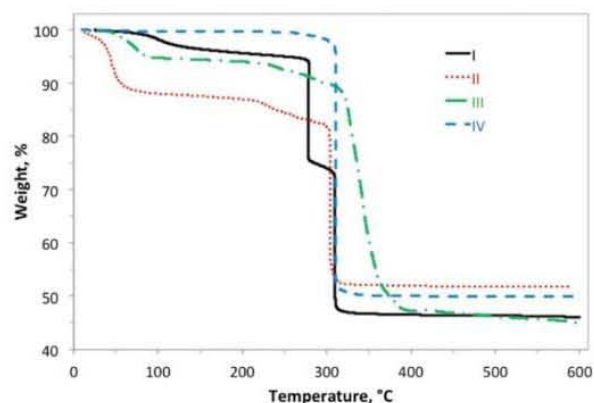


Fig. 8 High resolution thermogravimetric curves of **I–IV**.

setup of the TG experiment; where the sample is exposed to an atmosphere of dry air for several minutes before the analysis starts. After the lattice water molecules evolve, a gradual weight loss occurs up to the onset temperatures for decomposition. The decomposition takes place in two stages, with a total weight loss corresponding to the evolution of the coordinated water molecules and tartrate ligands in the molecular formula obtained by single crystal X-ray diffraction.

The thermogram of compound **IV** only has one weight loss of 50.06% at 310 °C, which can be assigned to the evolution of one tartrate ligand (calculated weight loss: 50.70%). In this sample all lattice water molecules evolved during the setup of the experiment.

The reversibility of the dehydration process for compounds **I–III** was corroborated by three dehydration–rehydration cycles. Fig. 9 shows the profile of mass as a function of time for compound **I**; the profiles for **II** and **III** are similar. In all three cases, the mass loss and the corresponding weight loss in the thermogravimetric curves are comparable. The hydration profile of all three compounds revealed that 24 h were not enough to completely rehydrate the samples. For all three compounds, the X-ray powder diffraction patterns after the three cycles confirmed retention of crystallinity.

According to the pore sizes of the hydrated samples of compounds **II** and **III**, the channel dimensions are significantly

Table 4 TGA data^a for **I–III**

	I	II	III
Dehydration			
$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	165	90	85
$w_{\text{exp}}, \%$	3.40	11.84	5.99
n	1.8	5.0	1.9
Decomposition			
$T_{\text{o}}, ^\circ\text{C}$	275	217	229
$T_{\text{f}}, ^\circ\text{C}$	310	304	391
$w_{\text{exp}}, \%$	49.76	36.19	48.53
$w_{\text{cal}}, \%$	49.83	37.25	49.22
Assignment	$(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3$	$(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_{4.5})_2$	$(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$

^a T_{end} : final temperature, w_{exp} : experimental weight loss, n : corresponding number of water molecules per formula, T_{o} : extrapolated onset temperature, T_{f} : extrapolated final temperature, and w_{cal} : calculated weight loss.

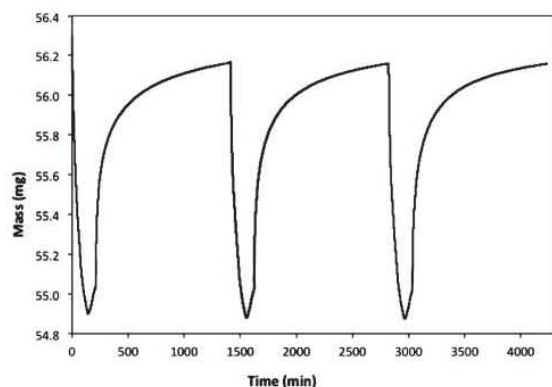


Fig. 9 Three dehydration–hydration cycles in compound I.

larger than the water molecule; additionally, the calculations with PLATON revealed 27.7% and 17.2% solvent-accessible void space respectively. Therefore, the possibility of flexible frameworks with pore dimensions dynamically modified by the adsorbed amount should not be discarded.

For compound I, no residual solvent-accessible void could be estimated by PLATON; however, since one lattice water molecule was removed from the CIF file to carry out the calculation, at least a low percentage of void space would be expected. In addition, this null estimation is inconsistent with the experimental results obtained by TGA and the dehydration–hydration cycles, both of which corroborate the reversibility of water diffusion in and out of the framework. Nonetheless, PLATON's result is likely an indication of small pores. According to the crystal structure description, the cavities containing the lattice water molecules are connected to narrow channels; this fact, added to the probable flexibility of the framework due to the tartrate ligands, could explain this apparent lack of void space.

Conclusions

In this paper, we successfully combined the merits of the tartrate ligand and Cd(II) atom to synthesize four coordination polymers with different architectures. Compounds I–III are structurally determined and reported here for the first time. A fourth compound (IV) already reported^{2,24} was also reproduced under different synthetic conditions.

In all four compounds, the tartrate anion displays diversiform bridging fashions in the structural assembly, where the hydroxyl groups (protonated and deprotonated) always participate in the bonding. The ligands of compounds I, III and IV have similar coordination modes, which vary significantly from compound II owing to the presence of a deprotonated hydroxyl group. The 1,2-chelate rings, formed between a hydroxyl group and its neighboring carboxylic group, represent a characteristic interaction mode of the tartrate ligand. They are the essence of the dimeric units that build up many tartrate-based compounds, including III and IV; and they are present in the extended framework of compounds I and II.

The assemblies of compounds I–IV all gave rise to open frameworks. Compound IV has an anhydrous framework, while compounds I–III have coordinated water molecules that could

be removed upon dehydration to leave unsaturated metal sites, making them potentially useful for gas adsorption and catalysis. The size of the framework pores in compound II makes it particularly interesting for applications in gas storage and separation. As opposed to the other compounds studied here, some of its pores are built up entirely by the inorganic unit; therefore they are more rigid than those affected by ligand flexibility.

Acknowledgements

This research was partially supported by the Projects: SEP–CONACYT-154626, DGAPA-IN-102512, CONACYT–SENER-117373, CONACYT-CB2007-82964. The authors thank E. Fregoso, S. López, K. Díaz and G. Cedillo for their technical assistance. Thanks are given to the Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) of Spain for the award of a license for the use of the Cambridge Crystallographic Data Base (CSD).

References

- Z. Derewenda, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2007, **64**, 246–258.
- (a) J. Lu, H.-T. Liu, D.-Q. Wang, M.-J. Niu and S.-N. Wang, *J. Chem. Crystallogr.*, 2011, **41**, 641–648; (b) L.-Z. Zhao, P. Li, B.-L. Cao and S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m629.
- K. C. Kam, K. L. M. Young and A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1522–1532.
- Y. Wang, G.-X. Liu, Y.-C. Chen, K.-B. Wang and S.-G. Meng, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 2668–2672.
- A. S.-F. Au-Yeung, H. H.-Y. Sung, J. A. K. Cha, A. W.-H. Siu, S. S.-Y. Chui and I. D. Williams, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 507–511.
- P. Schwendt, P. Svancarek, L. Luchta and J. Marek, *Polyhedron*, 1998, **17**, 2161–2166.
- S. Kaizaki, M. Urade, A. Fuyuhiko and Y. Abe, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 374–378.
- H. Yao, M. Ji, S. Ji, Y. Jiang, L. Li and Y. An, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 440–442.
- J. A. Rood, B. C. Noll and K. W. Henderson, *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**, 270–276.
- C. Ge, Z. Zhao, G. Han and X. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m360.
- D.-X. Li, D.-J. Xu and Y.-Z. Xu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2004, **60**, m1982.
- F. Salles, G. Maurin, C. Serre, P. L. Llewellyn, C. Knöfel, H. J. Choi, Y. Filinchuk, L. Oliviero, A. Vimont, J. R. Long and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13782–13788.
- H. J. Park and M. P. Suh, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 8812–8821.
- S. Henke, F. D. C. Wieland, M. Meilikhov, M. Paulus, C. Sternemann, K. Yusenko and R. A. Fischer, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6399–6404.
- D. N. Dybtsev, H. Chun and K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5033–5036.
- S. P. Anthony, C. Delaney, S. Varughese, L. Wang and S. M. Draper, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6706–6711.
- E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and A. Murcia-Martínez, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 3484–3492.
- I. Imaz, M. Rubio-Martínez, J. An, I. Solé-Font, N. L. Rosi and D. Maspoch, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7287–7302.
- P. L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13002–13008.
- S. Mondal, M. Mukherjee, S. Chakraborty and A. K. Mukherjee, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 940–945.
- R. Zou, A. I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao and D. D. Hickmott, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 1337–1353.

- 22 E. V. Brusau, J. C. Pedregosa, G. E. Narda, G. Pozzi, G. Echeverria and G. Punte, *J. Coord. Chem.*, 2001, **54**, 469 480.
- 23 M. Tabatabaee, A. Gholamighavamabad, E. Khabiri and M. Parvez, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2011, **21**, 627 633.
- 24 L.-Z. Zhao, P. Li, B.-L. Cao and S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m629.
- 25 C. González-Silgo, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, T. López and M. E. Torres, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1999, **55**, 710 712.
- 26 M. E. Torres, T. López, J. Peraza, J. Stockel, A. C. Yanes, C. González-Silgo, C. Ruiz-Pérez and P. A. Lorenzo-Luis, *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**, 5729 5732.
- 27 G. M. Sheldrick, *A Program for the Siemens Area Detector Absorption Correction*, Göttingen, Germany, 2008.
- 28 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112 122.
- 29 P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1990, **46**, 194 201.
- 30 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148 155.
- 31 V. A. Blatov in *IUCr CompComm Newsletter*, TOPOS is available at <http://www.topos.ssu.samara.ru>, 2006, **7**, pp. 4 38.
- 32 Y. Matsumoto, E. Miki, K. Mizumachi, T. Ishimori, T. Kimura and T. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1981, 1401 1404.
- 33 L. J. Bostelaar, R. A. G. de Graaff, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk and W. M. H. Sachtler, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2294 2297.
- 34 H.-T. Liu, J. Lu and D.-Q. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2010, **66**, m374.
- 35 S. Scherb, C. Näther and W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2002, **58**, m135 m136.
- 36 L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang and A. Zalkin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1985, **41**, 363 365.
- 37 D. Bayot, B. Tinant and M. Devillers, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1554 1562.
- 38 M. Nakahanada, T. Fujihara, N. Koine and S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 3423 3426.
- 39 C. K. Prout, J. R. Carruthers and F. J. Rossotti, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 3336 3342.
- 40 C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, C. González-Silgo, T. López, C. Yanes and X. Solans, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 2473 2475.
- 41 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227 250.