



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTRUCTURAS CORE-SHELL DE
ZIF-7 INTERCAMBIADO**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Espinoza Pérez Carlos Max

Ciudad Universitaria, CDMX, Año 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. GARCÍA MÁRQUEZ ALFONSO RAMÓN

VOCAL: DR. GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA MILTON THADEU

SECRETARIO: DR. BALMASEDA ERA JORGE

1°. SUPLENTE: DR. MARTÍNEZ VITELA MARIO ALBERTO

2° SUPLENTE: DR. LÓPEZ RAMÍREZ SIMÓN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CIRCUITO EXTERIOR S/N, CIUDAD UNIVERSITARIA CP 04510, COYOACÁN, CDMX, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, LABORATORIO E-003.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JORGE BALMASEDA ERA

SUPERVISORA TÉCNICA:

DRA. GUADALUPE JAQUEBET VARGAS BUSTAMANTE

SUSTENTANTE:

ESPINOZA PÉREZ CARLOS MAX

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas al conocimiento, a la Facultad de Química por guiarme a las respuestas de lo desconocido y al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme llevar a cabo la experimentación en sus instalaciones para este trabajo.

A mi asesor de tesis, Dr. Balmaseda Era Jorge, por sus consejos, dedicación y pasión por la ciencia para la realización del trabajo.

Al Dr. Rabel Ruiz-Salvador por ayudar a impulsar esta investigación y las reuniones para enriquecer el trabajo.

A mi asesora técnica Dra. Jaquetbet Vargas Bustamante, por su ayuda en la investigación y del uso de los equipos utilizados en el IIM. A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su ayuda en el equipo de Difracción de Rayos X.

A cada uno de los miembros del jurado por su tiempo en la revisión del trabajo.

Al Dr. Alejandro Pisanty qué con sus palabras me alentó a seguir adelante. A los profesores de la Facultad de Química que logran instruir a las nuevas generaciones para un mejor país, aun sabiendo los obstáculos que acompaña a cada estudiante.

La Universidad Nacional Autónoma de México y la Secretaría General, con el apoyo de Fundación UNAM y Fundación Carlos Slim a través de la Dirección General de Orientación y Atención Educativa (DGOAE) por el Programa de Apoyo Nutricional del cual fui beneficiario en diferentes semestres durante la carrera.

A los proyectos PAPIIT IG100618 y PAPIIT IN08423 por el apoyo económico.

INDICE GENERAL

GLOSARIO	VIII
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS.....	X
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	14
Objetivo General.....	14
Objetivos Particulares	14
HIPOTESIS	14
MARCO TEORICO.....	15
1.1 Zeolitas	15
1.2 Materiales nanoporosos	15
1.3 Redes Metal Orgánicas (MOF)	16
1.4 Estructuras Zeolíticas de Imidazol (ZIF)	16
1.4.1 ZIF-7.....	17
1.4.2 ZIF-8.....	18
1.7 Materiales Híbridos	19
1.7 Modificación Postsíntesis	19

1.8 Estructuras Core-Shell	20
MATERIALES Y MÉTODOS	22
2.1 Análisis cualitativo y semicuantitativo.....	22
2.2 Efecto del disolvente	26
2.3 Precursores del ZIF-7	26
2.4 Precursores ZIF-7 intercambiado.....	26
2.5 Síntesis del ZIF-7.....	26
2.6 Intercambio de ligantes ZIF-7.....	29
2.7 Técnicas de caracterización.....	31
2.7.1 Difracción de Rayos X en polvos	31
2.7.2 Espectroscopía en el infrarrojo	31
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
3.1 Difracción de Rayos X del ZIF-7	32
3.2 Espectroscopia en el infrarrojo del ZIF-7.....	37
3.3 Difracción de Rayos X en el ZIF-7 intercambiado	38
3.4 Espectroscopia en infrarrojo ZIF-7 intercambiado	46
3.5 Termodinámica Química	47
3.6 Composición elemental y estructura Core-Shell.....	48
CONCLUSIONES.....	49
BIBLIOGRAFÍA	50
APÉNDICE	59
A. Precursores del ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado	59
A.1 Benzimidazol.....	59
A.2 Acetato de Zinc dihidratado.....	61

A.3 2-metilmidazol.....	62
B. Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7.....	64
C. Reporte Match! para el ZIF-7.....	65
D. Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-8.....	67
E. Reporte Match! para el ZIF-8.....	69
F. Reporte Match! para el ZIF-7 intercambiado de un ciclo.....	69
G. Reporte Match! para el ZIF-7 intercambiado 3 ciclos.....	72

GLOSARIO

PCP	Polímeros de Coordinación Porosos
MOF	Metal Organic Framework
COF	Covalent Organic Framework
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework
bml	Benzimidazol
mlm	metilimidazol
AcZn	Acetato de Zinc
EtOH	Etanol
ATR	Reflección Total Atenuada
DRX	Difracción de Rayos X
DMF	N,N-dimetilformamida
DEF	N,N-dietilformamida
MeOH	Metanol
TGA	Análisis Termogravimétrico
CIF	Archivo de Información Cristalográfica
ACS	American Chemical Society
LTA	Linde Type A
GME	Gmelinite
SOD	Sodalite
RHO	Right Half-Open

Dft	Daf-2
MOZ	Hexagonal ZSM-10
ANA	Analcime
MER	Merlinoite
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PSM	Modificación Postsíntesis
PSME	Intercambio de Metal Postsíntesis
SALE	Intercambio de Ligante con Disolvente Asistido
CIF	Crystal Information File
FoM	Figure of Merit
RIR	Reference Intensity of Radio
u.a.	unidades arbitrarias
RIR	Reference Intensity Radio
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
CCDC	Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge
COD	Base de datos Abierta de Cristalografía

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Datos observados y calculados de DRX del ZIF-7.....	35
Tabla 2. Datos observados y calculados de DRX del ZIF-7 intercambiado - 1 ciclo.....	40
Tabla 3 Datos observados y calculados de DRX del ZIF-7 intercambiado - 3 ciclos.....	44
Tabla 4. Entalpía de formación desde sus componentes del ZIF-7	47
Tabla 5. Porcentaje de composición.....	48
Tabla 6 Principales picos característicos del benzimidazol.....	60
Tabla 7 Principales picos característicos del acetato de zinc dihidratado.	62
Tabla 8 Principales picos característicos del 2-metilimidazol.....	63
Tabla 9 Principales picos característicos del ZIF-8.....	68
Figura 1 Estructura del ZIF-7.....	18
Figura 2 Ligante 2-mlm y estructura del ZIF-8 (SOD).....	18
Figura 3 Tipos de partículas Core-Shell. (a) esférica concéntrica. (b) núcleo no esférico. (c) múltiples núcleos. (d) cubiertas concéntricas. (e) recubrimiento hueco uniforme.....	20
Figura 4 Tipos de estructuras Core-Shell. (a) núcleo envuelto por cubierta (b) múltiples núcleos en una cubierta (c) estructura campana o “cáscara - yema de huevo”.	21
Figura 5 Diagrama de síntesis del ZIF-7.....	28
Figura 6 Diagrama de síntesis para el intercambio de ligantes del ZIF-7.....	30
Figura 7 Sistema cristalino trigonal.....	32
Figura 8 Representación del plano (110).....	33
Figura 9 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7. Línea negra el ZIF-7 original, línea roja ZIF-7 usando el método de Yao.....	36
Figura 10 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7.....	36
Figura 11 Espectroscopia en Infrarrojo del ZIF-7.....	37
Figura 12 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 (rojo) y ZIF-7 intercambiado un ciclo (negro)	41
Figura 13 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 intercambiado con 1 ciclo...	41

Figura 14 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 intercambiado con 3 ciclos, planos en color azul característicos ZIF-8	45
Figura 15 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 (rojo) y ZIF-7 intercambiado de 3 ciclos (negro), planos color azul característicos del ZIF-8.	45
Figura 16 Espectroscopía en Infrarrojo del ZIF-7 intercambiado	46
Figura 17 Espectroscopía en infrarrojo del benzimidazol 98% ACS Reagent	59
Figura 18 Simulación del patrón de Difracción de Rayos X del benzimidazol	60
Figura 19 Espectroscopía en infrarrojo del acetato de zinc dihidratado	61
Figura 20 Simulación del patrón de Difracción de Rayos X del acetato de zinc dihidratado ..	62
Figura 21 Espectroscopía en infrarrojo del 2-metilimidazol 99%.....	63
Figura 22 Simulación del patrón de Difracción de Rayos X del 2-metilimidazol	64
Figura 23 Patrones de difracción ZIF-7, azul sintetizado en el IIM-UNAM y líneas rojas por Cai en 2014	65
Figura 24 Simulación del Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-8.....	68

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados experimentales para la síntesis del material ZIF-7 con estructura SOD, además de su modificación mediante intercambio de ligantes con el objetivo de ajustar el tamaño de poro y modificar a una estructura Core-Shell. Utilizando técnicas de caracterización de difracción de rayos X en polvos (DRX) y espectroscopía en el infrarrojo (FTIR) se confirma la obtención del material ZIF-7. Además, en el material modificado (ZIF-7 modificado) se observan cambios en su estructura así como la presencia de grupos funcionales de ambos ligantes.

Los resultados de las caracterizaciones del ZIF-7 nos permitieron obtener las condiciones óptimas de síntesis, que es a 70 °C durante 6 horas en un reactor cerrado. También, se utilizó 33% más de disolvente a lo reportado originalmente por Yao porque existe un efecto de disolvente con los poros del ZIF-7. Además, se modificó la técnica experimental. Inicialmente, se utilizó: 1 mmol de bml por 0.5 mmol de AcZn dihidratado y 1 mmol de NH₄OH en 11.85 g de EtOH.

Derivado de la obtención del ZIF-7 se realizaron los intercambios parciales del ligante benzimidazol por 2 - metilimidazol mediante el método SALE a 70 °C durante 6 horas en un reactor cerrado. Se obtuvo un 6.9% de intercambio de ligante con un ciclo de intercambio y un 29% con tres ciclos de intercambio.

INTRODUCCIÓN

Los ZIFs tienen gran variedad de aplicaciones en diferentes campos debido a: su gran área superficial, estabilidad química e hidrotérmica, flexibilidad en los poros y estabilidad térmica [1]. En particular, el ZIF-7 que está formado por aniones benzimidazol y cationes zinc con estructura tipo SOD [2]. El ZIF-7 se puede sintetizar utilizando el método solvotérmico [3]. Este compuesto posee poros conectados por ventanas hexagonales de 0.3 nm de diámetro [2]. El pequeño diámetro de las ventanas permite separar mezclas de moléculas pequeñas como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros [4]. Por otra parte, el ZIF-8 que también posee una estructura tipo SOD, compuesta por aniones 2-metilimidazol y cationes zinc [5]. Este compuesto puede ser sintetizado a temperatura ambiente y presión atmosférica [6] y posee un diámetro de poro de 0.34 nm [5].

A pesar de las propiedades de los ZIFs, se han sintetizado híbridos donde dos ligandos diferentes se unen al ion metálico. La técnica de modificación postsíntesis se denomina SALE que consiste en un intercambio de ligante asistido por disolvente. Esto permite un nuevo diseño en la rotación y ajuste del enrejado, además de ser topológicamente idéntico al ZIF original con fracciones del nuevo ligante [10]. Este tipo de modificaciones dan origen a estructuras Core-Shell [11]. Las estructuras Core-Shell están compuestas por dos o más materiales y están constituidas por dos capas; la capa interna denominada núcleo (Core) compuesto por el ZIF principal que a su vez está envuelta por la capa superior llamada cubierta (Shell) que son las fracciones del nuevo ligante unido al ZIF principal, no obstante, reportes sobre estructuras Core-Shell a base de ZIFs son limitadas en la literatura [12].

La modificación postsíntesis tiene como objetivo sintonizar propiedades como la selectividad. La sintonización de la selectividad puede ocurrir en la isoterma de adsorción a través de la constante de Henry y en la cinética de adsorción por medio del coeficiente de

difusión. El resultante del intercambio de ligantes crea compuesto más adecuado para la separación de hidrocarburos ligeros [10]. Por ejemplo, las olefinas que está entre los compuestos más utilizados en la industria química, se utiliza la destilación criogénica para obtener un alto grado de pureza [7]. Este proceso de separación es costoso ya que representa aproximadamente el 60% de la energía utilizada dentro de la industria petroquímica [8] y en términos económicos representa el 85% del costo total del proceso [9], sin mencionar, la emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero. Una de las alternativas más prometedoras para la separación de este compuesto es la adsorción en materiales nanoporosos como los ZIFs. Mientras la destilación criogénica se basa en los diferentes puntos de ebullición, la adsorción química aprovecha las propiedades físicas como el diámetro y la polaridad dado que el fluido se adhiere a la superficie del material mediante enlaces llamado quimisorción [9].

En esta investigación se sintetiza un híbrido entre el ZIF-7 y ZIF-8 mediante la técnica de intercambio de ligantes asistido por solvente. A través de cálculos semicuantitativos explicados en el Capítulo 2, se obtiene la cantidad de ligantes de cada fase presente en el material. Además, se realiza los análisis de los espectros en el infrarrojo y de los patrones de difracción del ZIF-7 y del ZIF-7 intercambiado (Capítulo 3).

OBJETIVOS

Objetivo General

Preparación de sistemas Core-Shell a partir de intercambio parcial de ligantes en ZIF-7.

Objetivos Particulares

1. Determinar condiciones óptimas de síntesis del ZIF-7.
2. Intercambio parcial de los ligantes benzimidazol del ZIF-7 por 2-metilimidazol.

HIPOTESIS

Es posible intercambiar los ligantes benzimidazol del ZIF-7 por 2-metilimidazol para obtener estructuras Core-Shell en las que el núcleo esté formado por ZIF-7 y la cubierta por ZIF-8.

CAPITULO 1

MARCO TEORICO

1.1 Zeolitas

La zeolita natural es empleada como catalizador en la industria petrolera y petroquímica gracias a su gran acidez, estabilidad y selectividad que presentan en una amplia variedad de procesos y reacciones químicas [16]. Las zeolitas están compuestas por cationes de silicio, aluminio e incluso germanio a cuatro átomos de oxígeno, las redes cristalinas presentan canales y cavidades cuyo diámetro está entre 0.2 y 2 nm, que suelen albergar moléculas de agua o moléculas orgánicas. Existen varios tipos de zeolitas naturales que surgen de rocas sedimentarias. Estos productos han sido muy importantes para la humanidad y se estima que el empleo de este material como catalizador y descalcificadores asciende a los 350 billones de dólares al año [17]. En la actualidad, las zeolitas tienen muchas aplicaciones como en la agricultura, acuicultura (ablandador de aguas), alimentación de ganado (suplemento), intercambio iónico y catalizador en la industria química, además de gran variedad de estudio con otros componentes. Existen diferentes topologías zeolíticas que se presentan en distintos materiales nanoporosos entre ellos se encuentra los MOF.

1.2 Materiales nanoporosos

Con base en la definición de la IUPAC los materiales microporosos son aquellos con diámetros de poro menores a 2 nm, los mesoporosos son aquellos que tienen diámetros de poro entre 2 y 50 nm, finalmente los macroporosos son aquellos que poseen un diámetro de poro entre 50 nm y 1 μm [19]. Los materiales nanoporosos tienen diámetros de poro entre 1 y 100 nm abarcando principalmente entre microporosos y mesoporosos, estos pueden ser orgánicos como los polímeros amorfos y las redes orgánicas covalentes (COF por sus siglas en inglés), los inorgánicos son las zeolitas (aluminosilicatos) y por último los materiales

híbridos, los cuales están conformados por una parte inorgánica y la otra orgánica, como la sílice mesoporosa funcionalizada y los MOFs [20].

1.3 Redes Metal Orgánicas (MOF)

En las últimas décadas se ha desarrollado una nueva clase de materiales llamados MOF a partir de PCPs que son materiales sólidos formados por una red extendida de iones metálicos coordinados a moléculas orgánicas polidentadas. El término MOF fue empleado por primera vez por Yaghi y sus colaboradores en 1995 [17]. Los MOFs son una clase de redes híbridas compuestas de metales o aglomerados metálicos y ligantes orgánicos polidentados a través de enlaces de coordinación. La clasificación más utilizada actualmente se basa en función de la dimensionalidad de la red híbrida resultante de la coordinación entre el catión y el ligando creando estructuras monodimensionales (cadenas), bidimensionales (2D, láminas) y tridimensionales (3D, redes). Uno de los factores más importantes para favorecer un tipo de estructura es el control de las condiciones de síntesis (precursores, temperatura, tiempo, disolvente, aditivos, modulador, entre otras condiciones) [21].

En la actualidad ha incrementado el interés sobre los MOFs dentro la comunidad científica ya que se ha demostrado su amplia versatilidad química y estructural, así como su eficacia en aplicaciones para la energía, síntesis de productos químicos, intercambio iónico, separación y polimerización [21]. Se ha sintetizado MOFs con superficies de hasta 7800 m²/g [22]. Para poner en contexto, si se pudiera disponer de la superficie disponible en 1 g del material cubriría un campo de fútbol entero. Además, gracias a las propiedades fisicoquímicas de los MOFs es posible el control de la topología, la porosidad y la funcionalidad de los poros [23].

1.4 Estructuras Zeolíticas de Imidazol (ZIF)

Las estructuras zeolíticas de imidazol mejor conocidos como ZIFs son un subgrupo de los MOFs. Estos materiales poseen propiedades como gran área superficial, flexibilidad en los poros y estabilidad química, térmica e hidrotérmica [1]. Son aplicados en la adsorción de gases y en catalizadores [24]. Hasta ahora, el método más utilizado para la preparación de ZIFs es el solvotérmico en el que se utiliza una temperatura mayor a 100 °C en una mezcla que contiene

líquidos orgánicos. Las propiedades, tipos y estructuras de los ZIFs dependen principalmente de diferentes combinaciones de ligantes imidazol y iones metálicos. Un gran número de ZIFs han sido reportadas en la literatura utilizando diferentes metales de transición, por ejemplo, cobalto y zinc; enlazadores imidazol [2-metilimidazol y benzimidazol] y solventes como el agua, DMF, DEF, metanol y etanol [3].

En las estructuras del ZIF, los iones metálicos como Zn^{2+} y Co^{2+} están enlazados a los átomos de nitrógeno de la desprotonación del ligante imidazol para formar estructuras neutras y porosas [24]. Actualmente, existen varios ZIFs con diferentes estructuras cristalinas, por ejemplo: LTA, ANA, GME, SOD, RHO, DFT, MER y MOZ [24]. Dentro de los ZIFs están los que tienen el mismo ion metálico y ligante orgánico pero con diferentes estructuras cristalinas como el ZIF-7 (SOD) y el ZIF-11 (RHO) [25]. También, los que presentan la misma estructura cristalina pero con diferentes composiciones (isoestructurales) como el ZIF-7 y el ZIF-8 con estructura SOD.

1.4.1 ZIF-7

El ZIF-7 está formado por aniones benzimidazol (ligante) y cationes Zn^{2+} , el tamaño de poro de la ventana hexagonal es de 0.3 nm, que se encuentran en medio entre las moléculas de H_2 (0.29 nm) y la de CO_2 (0.33 nm), por lo que las membranas de ZIF-7 son empleadas para separar H_2 por su gran selectividad. Posee un sistema cristalino trigonal con parámetros de red de $a=22.98 \text{ \AA}$ y $c=15.76 \text{ \AA}$. Por otra parte, los estudios de TGA indican que es térmicamente estable hasta los 500 °C, es hidrófobo por lo que tiene una gran estabilidad hidrotermal [2].

En su cristalografía se tiene dos anillos abiertos formados por seis iones Zn^{2+} (triángulo verde) unido ligantes benzimidazol y un anillo abierto de 4 iones Zn^{2+} [70]. La posición de los anillos del benceno en la estructura tiene un tamaño de poro de ~0.3 nm [69] (Figura 1). Sin embargo, se ha reportado que el ligante puede rotar permitiendo el paso de moléculas mayores y menores de 0.3 nm dentro de estas cavidades. El intercambio de ligante es otra posibilidad para obtener estructuras diferentes con una mayor porosidad. En cuanto al ligando orgánico se ha desarrollado una técnica basada en el intercambio de éste con la ayuda del disolvente adecuado en unas condiciones determinadas [67].

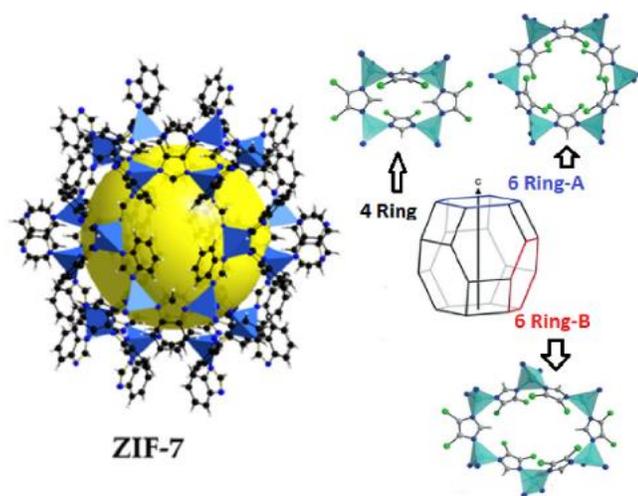


Figura 1 Estructura del ZIF-7. [70]

1.4.2 ZIF-8

El ZIF-8 está formado por aniones 2-metilimidazol (ligante) y cationes Zn^{2+} que se caracteriza por su topología tipo sodalita (SOD). El ion metálico está coordinado tetraédricamente por cuatro átomos de nitrógeno de cuatro ligantes imidazol. En su estructura cristalográfica (Figura 2) está formada por anillos de cuatro y seis miembros de grupos $Zn-N_4$. El tamaño de poro es de 0.34 nm, no obstante, la rotación de los ligantes 2-mim permiten la entrada de moléculas más grandes como lo son el metano (0.38 nm) y nitrógeno (0.36 nm). Posee un sistema cristalino cúbico con parámetros de red de $a=16.83 \text{ \AA}$. Yaghi et al., fue el primero en reportar la síntesis a partir del método solvotermal $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Los estudios de TGA muestran que es estable térmicamente hasta los $550 \text{ }^\circ\text{C}$. [26, 27, 28, 29].

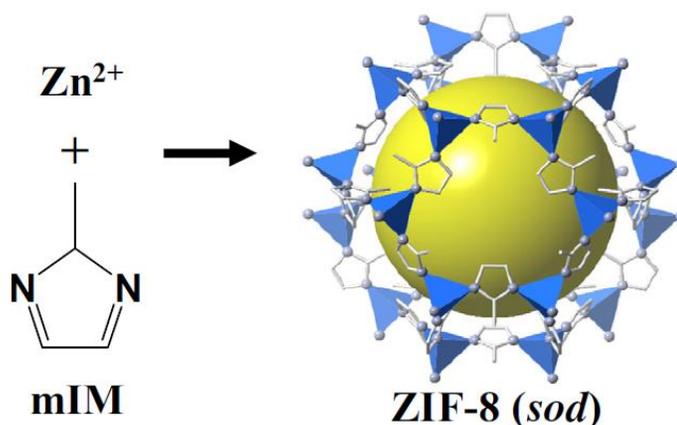


Figura 2 Ligante 2-mim y estructura del ZIF-8 (SOD) [29]

1.7 Materiales Híbridos

A pesar de que los MOFs poseen propiedades fisicoquímicas para la variación de aplicaciones en adsorción, sus propiedades pueden ser mejoradas modificando su naturaleza química, física y estructural [35]. Por lo tanto, desarrollar rutas químicas alternativas para permitir encapsular partículas de diferentes tamaños a través de cristales con estructura Core-Shell.

La incorporación de un MOF a otro MOF para formar cristales Core-Shell es una de las formas más eficaces para desarrollar materiales híbridos multifuncionales. Se ha demostrado que las estructuras MOF@MOF pueden aportar nuevas propiedades fisicoquímicas y funcionalidad interfacial que no se puede obtener de un solo precursor MOF [36]. Sin embargo, hasta el día de hoy hay poca información en la literatura sobre estructuras Core-Shell, no obstante, el método PSM es versátil para obtener MOF híbridos.

[Ebrahimi \(2022\)](#) ha encontrado estructuras Core-Shell en MOF@MOF, como lo es el ZIF-9@ZIF-67 donde el ZIF-9 actúa como núcleo (Core) y el ZIF-67 como la cubierta (Shell). El método SALE ha permitido el intercambio de ligantes partiendo de cristales ZIF-9 (ligante bml) y agregando el ligante 2-metilimidazol en condiciones necesarias para el intercambio [11].

1.7 Modificación Postsíntesis

La modificación post-síntesis (PSM por sus siglas en inglés) es un método versátil que permite controlar el número y tipo de grupos funcionales introducidos en una estructura, su coordinación, geometría y valencia [32]. Como resultado, ocurre la modificación de los poros, superficie, estabilidad, hidrofobicidad y otras propiedades del material original.

Existen varios tipos de PSM, entre los más destacados se encuentran la modificación metálica post-síntesis (PSME) el cual consiste en el intercambio del ión metálico dentro del nodo de la estructura y el intercambio de ligante post-síntesis (PSLE) o también conocido como intercambio de ligante asistido con disolvente (SALE). El método SALE consiste en colocar el nuevo ligante en condiciones adecuadas (disolvente, temperatura, tiempo y concentración del nuevo ligante) con cristales del ZIF ya formados, el resultante del intercambio de ligantes posee una topología idéntica al original con una fracción del nuevo enlazador [10, 33, 34].

1.8 Estructuras Core-Shell

En la últimas décadas, el desarrollo de síntesis de nanopartículas Core-Shell ha sido punto de interés en muchas investigaciones, ya que sus propiedades los hacen aplicables en electrónica, biomedicina, farmacéutica, óptica y catálisis [30]. Las estructuras Core-Shell están compuestas de dos o más materiales y existen diferentes tipos, con sus variaciones de tamaño, forma y tipo de interacción. Estas nanopartículas están compuestas por dos capas, la capa interna se denomina núcleo (Core) que a su vez está envuelta por la segunda capa llamada Shell. Las capas pueden ser la combinación de diferentes materiales (inorgánico-inorgánico, inorgánico-orgánico, orgánico-inorgánico, orgánico-orgánico), la selección de los materiales depende de la aplicación y uso que se le vaya a dar [30]. Como se muestra en la Figura 3 existen diferentes formas de síntesis de nanopartículas Core-Shell; la esférica concéntrica es la más común **(a)**; otros más son formados cuando el núcleo no es esférico **(b)**; además, hay con múltiples núcleos formado con una sola cubierta **(c)**; otros donde las nanopartículas cubiertas concéntricas están en el centro, seguido del núcleo y de nuevo la cubierta **(d)**; y finalmente una nanopartícula móvil dentro de un recubrimiento hueco uniforme **(e)**.

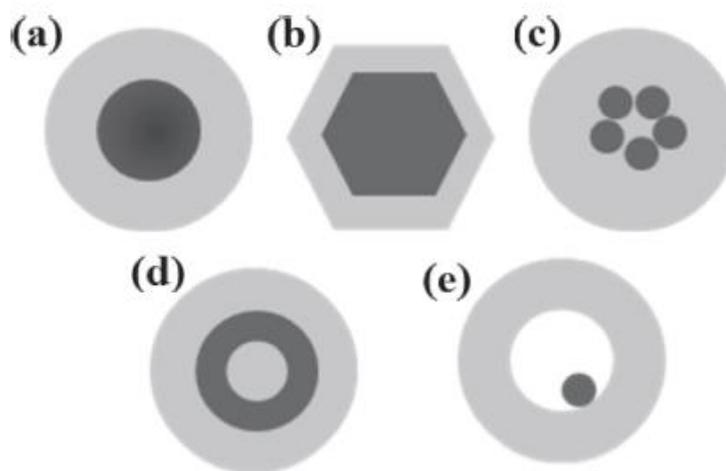


Figura 3 Tipos de partículas Core-Shell. (a) esférica concéntrica. (b) núcleo no esférico. (c) múltiples núcleos. (d) cubiertas concéntricas. (e) recubrimiento hueco uniforme. [30]

Además, las nanopartículas Core-Shell pueden clasificarse en función de sus características estructurales (Figura 4) quedando como **(a)** un núcleo envuelto por una cubierta, **(b)** múltiples núcleos en una sola cubierta y la **(c)** estructuras campanas o “*cáscara - yema de huevo*” que consiste en un núcleo con una cubierta existiendo un vacío entre ellos, todos ellos presentando diámetros de partícula diferentes [31].

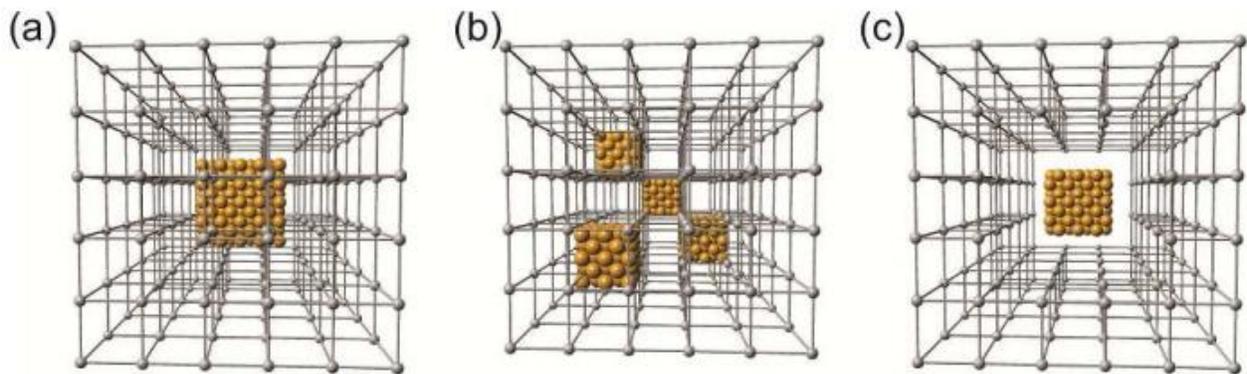


Figura 4 Tipos de estructuras Core-Shell. (a) núcleo envuelto por cubierta (b) múltiples núcleos en una cubierta (c) estructura campana o “*cáscara - yema de huevo*”. [31]

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

Las figuras de los Espectros en Infrarrojo y de los patrones de Difracción de Rayos X en polvos fueron hechas en OriginPro 2016 versión b9.3.226. También, se utilizó el software Chems sketch 2021 versión 14.00 para dibujar las estructuras químicas tanto de los precursores como los productos.

La indexación de los difractogramas se realizó con el apoyo de los archivos de información cristalográfica perteneciente al ZIF-7 y ZIF-8 en el software Match! versión 3.13 Build 227. El CIF por sus siglas en inglés es un archivo de texto estándar que representa información cristalográfica del material, a partir de este archivo debería ser posible describir la estructura cristalina del material perteneciente ya que encontramos información como fórmula química, densidad, grupo espacial (tipo de arreglo), entre otras propiedades.

2.1 Análisis cualitativo y semicuantitativo

Los patrones de difracción de polvos para ambas muestras (ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado) fueron analizados con el software Match! realizando análisis cualitativos para la identificación de las fases presentes respecto a los archivos cristalográficos [37]. El análisis cualitativo se basa en los picos de Bragg tanto en posición como intensidad donde los patrones de difracción de las muestras se comparan con los datos cristalográficos, los resultados obtenidos se clasifican según su similitud también llamado Figura de Mérito (FoM por sus siglas en inglés), donde el valor numérico abarca del 0 al 100 y describe la similitud entre la muestra y el de referencia (archivo cristalográfico). El cálculo del FoM es la suma ponderada de los siguientes criterios:

- Diferencia en la posición 2θ entre los picos correlacionados

- Diferencia entre las intensidades de los picos correlacionados
- Diferencia entre el número de picos correlacionados y el número total de picos la muestra sintetizada
- Factor de escala de intensidad para los picos entre la muestra y el de la base de datos.

Además, Match! ejecuta el análisis semicuantitativo para determinar el % peso de las fases presentes en el ZIF-7 intercambiado que es una mezcla entre ZIF-7 y ZIF-8 [37]. El método utilizado por defecto para determinar el % peso es el “Radio de Intensidad de Referencia” (RIR por sus siglas en inglés). Este método se basa en la densidad y la comparación de los factores de escala de las intensidades entre las fases propuestas (ZIF-7 y ZIF-8) y el estándar Corindón. El Corindón es un mineral formado por óxido de aluminio y es usado como referencia internacional (I_a/I_c) con sistema cristalino trigonal, donde I_a es la intensidad de pico de la fase propuesta e I_c es la intensidad del pico del Corindón virtual. Virtual no significa que deba estar presente obligatoriamente en las muestras, en su lugar se requieren los factores (I_a/I_c) para ambas fases, que relacionan la intensidad del pico más alto de cada una de las fases con el pico más alto del Corindón, si las dos fases estuvieran presentes en una muestra con las mismas cantidades. El cálculo del % peso de cada una de las fases presentes en el ZIF-7 intercambiado es de la siguiente manera:

Para la mezcla de ZIF-7 y ZIF-8, utilizamos la relación

$$\frac{I_{ZIF-7}/I_C}{I_{ZIF-8}/I_C} = \frac{K_{ZIF-7} \rho_c X_{ZIF-7} / K_C \rho_{ZIF-7} \mu}{K_{ZIF-8} \rho_c X_{ZIF-8} / K_C \rho_{ZIF-8} \mu} \quad (2.1)$$

Donde ρ es la densidad de la especie, X es la fracción peso del componente, μ es el coeficiente de atenuación lineal que describe la interacción entre los fotones y la materia a través de colisiones aisladas que depende de la energía de los fotones, densidad y del número atómico del absorbente, mientras que K es el conjunto de los siguientes factores [38, 39];

- Factor de estructura: indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria.
- Factor de polarización – Lorentz: Es el efecto global entre el factor de polarización que depende del ángulo de dispersión de los electrones y el factor de Lorentz que influyen en la intensidad del haz difractado cuyos factores son geométricos y sirve para disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a los ángulos próximos a 0° o 180° .
- Factor de temperatura: Debido a que los átomos no ocupan posiciones fijas en la red sino que están sometidos a vibraciones térmicas en su posición de equilibrio disminuye el haz difractado el factor de temperatura está calculado para disminuir este efecto al aumentar en 2θ .
- Factor multiplicidad: Para calcular la intensidad de un pico de difracción la forma más eficaz es a través de una sola reflexión, hkl , y multiplicarla por j , obteniendo el número de reflexiones de simetría equivalente que contribuye al pico único observado, es decir, el número de permutaciones de posición y signo hkl .

Simplificando la relación de la K_c , la ρ_c y μ , nos queda:

$$\frac{I_{ZIF-7}}{I_{ZIF-8}} = \frac{K_{ZIF-7} X_{ZIF-7} / \rho_{ZIF-7}}{K_{ZIF-8} X_{ZIF-8} / \rho_{ZIF-8}} \quad (2.2)$$

Finalmente, la expresión queda en términos de I/I_c de cada compuesto:

$$\frac{I_{ZIF-7}}{I_{ZIF-8}} = \frac{\left(\frac{I}{I_c}\right)_{ZIF-7} X_{ZIF-7}}{\left(\frac{I}{I_c}\right)_{ZIF-8} X_{ZIF-8}} \quad (2.3)$$

La Ec. 2.3 es la expresión con la que el software calcula las fracciones peso de cada fase presente en la muestra del ZIF-7 intercambiado y las multiplica por 100 dándonos el % en peso representado el valor del análisis cuantitativo.

No obstante, el software nos permite utilizar otro método cuantitativo más preciso para calcular el % en peso llamado Derivada Directa propuesta por H. Toraya en 2018 [40]. Este método cuantitativo se basa en derivar las fracciones de las fases cristalinas del conjunto de intensidades integradas recolectadas en posición 2θ y en los datos de composición, en otras palabras, se basa en la información química de cada fase cristalina individual en la mezcla de ZIF-7 y ZIF-8. A diferencia del método semicuantitativo anterior (RIR) donde utiliza la información cristalográfica en este método no es necesario y lo calcula de la siguiente manera:

$$w_i = \frac{a_i S_i}{\sum_{k=1}^k a_{k'} S_{k'}} \quad (2.4)$$

- Donde w_i es la fracción peso del componente i (ZIF-7 y ZIF-8)
- $a_{k'} S_{k'}$ es la suma de las componentes en la mezcla (ZIF-7 y ZIF-8)
- a_i puede ser calculado por su peso molecular del componente i (M_i) y el número de electrones de los átomos individuales de la fórmula química del componente (n_{ji}^2)

$$a = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^{N_i^A} n_{ji}^2} \quad (2.5)$$

- S_i puede ser calculado por la suma de las intensidades integradas en la reflexión j del componente i y del factor de polarización de Lorentz (G)

$$S_i = \sum_{j=1}^{N_i} I_{ji} G_{ji} \quad (2.6)$$

Con la Ec. 2.4 se obtiene la fracción peso de cada componente en la mezcla del ZIF-7 intercambiado, multiplicado por 100 representa el % en peso del análisis cuantitativo.

2.2 Efecto del disolvente

El AcZn dihidratado tiene una gran solubilidad en agua (430 g/L) pero en disolventes orgánicos la solubilidad es pequeña. El AcZn dihidratado tiene una estructura polar aprótica, es decir, carece de enlaces O-H o N-H por lo que no es posible crear puentes de hidrógeno con el disolvente (EtOH) como consecuencia la solubilidad es muy baja. Se ha reportado que la sal se puede disolver a los 50°C a presión atmosférica y bajo agitación [41]. Por ello, se agregó el hidróxido de amonio debido a la presencia de moléculas de agua y su gran solubilidad en ellas [42], permitiendo que pueda disolverse a temperatura ambiente y tener una solución homogénea. A diferencia de la sal de zinc, el benzimidazol se disolvió totalmente en el etanol debido a que en su estructura presenta enlaces N-H. Esta estructura se le conoce como polar prótico ya que forman enlaces tipo puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del benzimidazol con el grupo funcional -OH haciendo posible la disolución total en etanol.

2.3 Precursores del ZIF-7

Los precursores del ZIF-7 obtenidos en forma de polvos son: benzimidazol [C₇H₆N₂] Sigma-Aldrich, ACS 98%; acetato de zinc dihidratado C₄H₆O₄Zn·2H₂O Sigma-Aldrich, ACS reagent grade 99%; hidróxido de amonio NH₄OH J.T. Baker 28%-30% y etanol absoluto C₂H₅OH Sigma-Aldrich.

2.4 Precursores ZIF-7 intercambiado

Los precursores para el ZIF-7 intercambiado en forma de polvos son; ZIF-7 obtenido en la primera etapa experimental; 2-metilimidazol C₄H₆N₂ Sigma-Aldrich, ACS 99%; hidróxido de amonio NH₄OH J.T. Baker 28%-30% y etanol absoluto C₂H₅OH Sigma-Aldrich.

2.5 Síntesis del ZIF-7

La síntesis del ZIF-7 está basada en la referencia descrita por Yao [24] con un ligero cambio en la cantidad de disolvente y pasos en la adición de los precursores debido a los factores que afectan la síntesis de la muestra obtenida al final. Es por ello, que a partir del procedimiento propuesto en la bibliografía se modificaron los pasos necesarios para obtener la muestra deseada. Las especies presentes en la solución final son Zn:bml:NH₃ con una relación molar de 1:2:2 respectivamente.

El ZIF-7 se sintetizó mediante la técnica solvotermal modificando la temperatura, iniciando con el benzimidazol $C_7H_6N_2$ (2 mmol), acetato de zinc dihidratado $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ (1 mmol), hidróxido de amonio NH_4OH (2 mmol) y etanol absoluto C_2H_5OH bajo agitación durante 3 horas. Después es vertido en un reactor de teflón con un volumen de 24 mL y llevado al reactor cerrado de acero inoxidable (solo se llenó hasta $\frac{3}{4}$ del volumen del reactor), las condiciones utilizadas son a una temperatura de 70 °C durante 6 horas, al finalizar se deja que el reactor enfrié hasta temperatura ambiente obteniendo un precipitado color blanco el cual lavado con etanol absoluto llevándolo a la centrifugadora para la separación de las dos fases. Finalmente es secado a temperatura ambiente, el procedimiento está descrito en la Figura 5. La adición directa de la sal de acetato de zinc dihidratado se evitó para que la mezcla fuera entre soluciones líquidas.

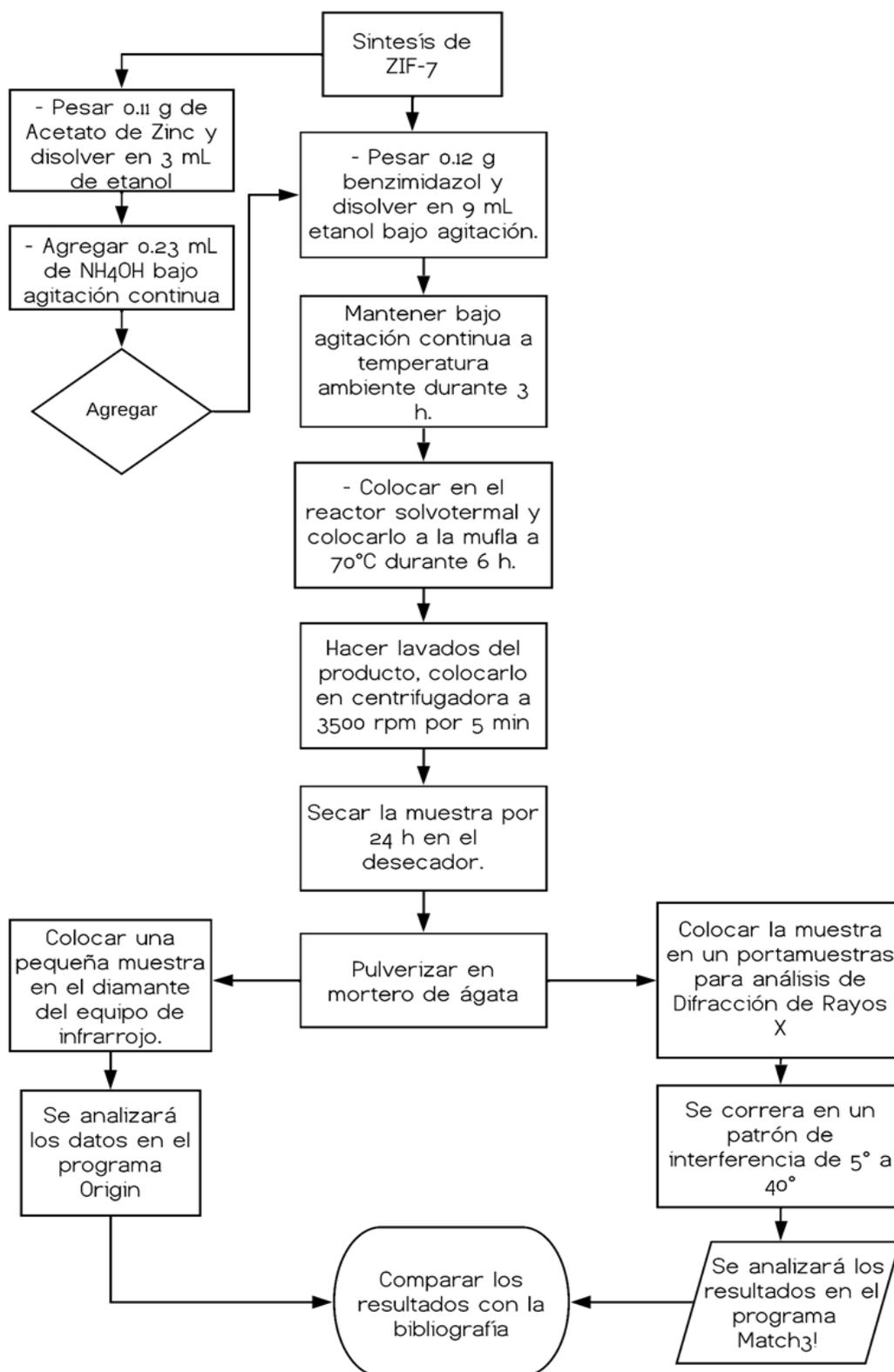


Figura 5 Diagrama de síntesis del ZIF-7

2.6 Intercambio de ligantes ZIF-7

El intercambio se lleva a cabo mezclando ZIF-7 con NH_4OH y dispersando 2-metilimidazol en una solución de etanol. La mezcla se mantiene en agitación por 3 horas a temperatura ambiente. Al terminar la agitación se coloca en los reactores cerrados de acero inoxidable y se deja en la mufla durante 6 horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 6 muestra el procedimiento experimental, la primera etapa (flechas negras) se pretende un cambio parcial de los ligantes, la segunda etapa (flechas punteadas) seguiría con el intercambio de los ligantes donde la muestra obtenida al final de la primera etapa se ocuparía para empezar la segunda etapa, es decir, cambia el precursor ZIF-7 por el ZIF-7 intercambiado parcialmente (proceso cíclico). Esto garantizaría el intercambio del ligante de bml por mlm.

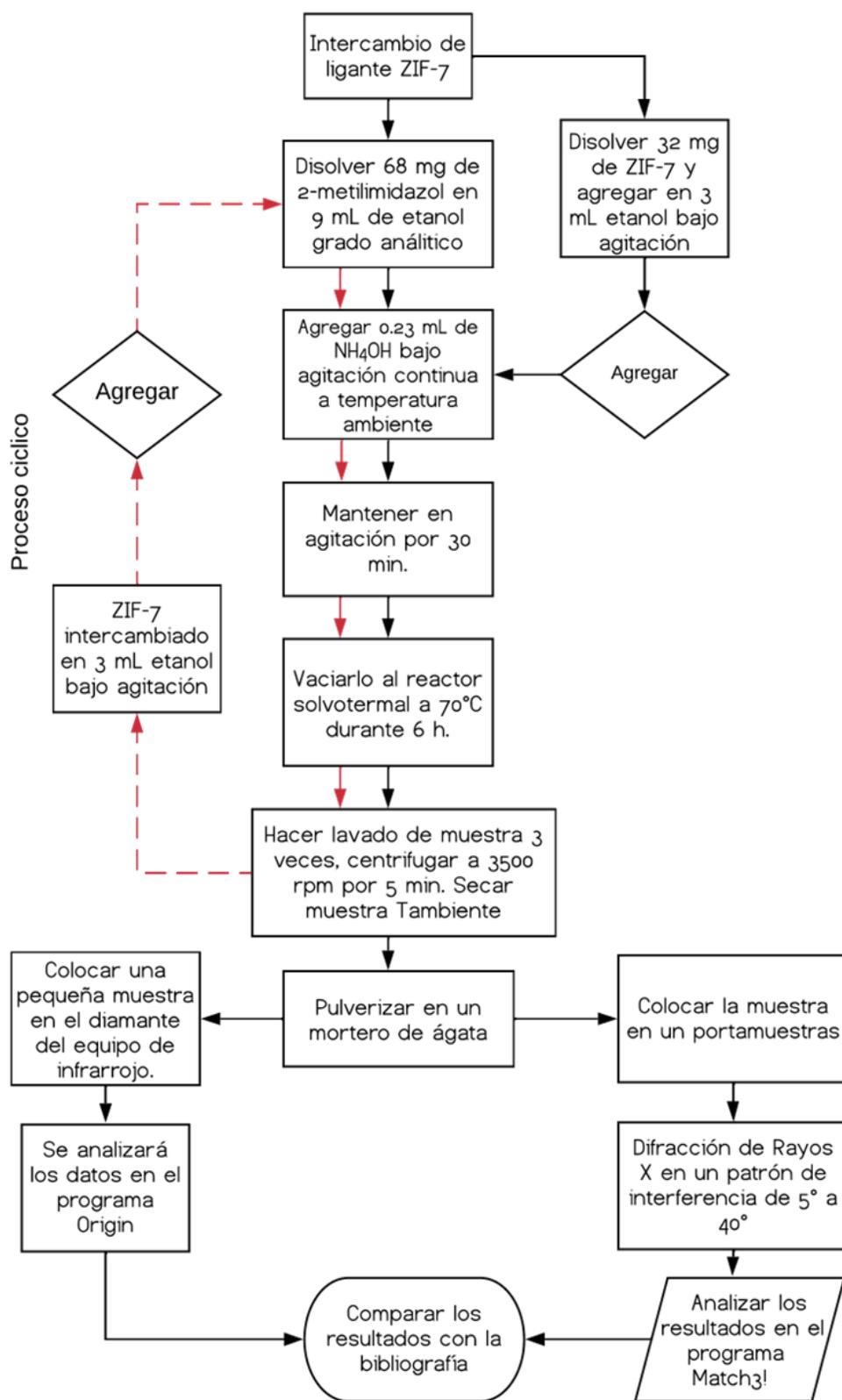


Figura 6 Diagrama de síntesis para el intercambio de ligantes del ZIF-7

2.7 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización empleadas en ambos materiales (ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado) son difracción de rayos X en polvos y espectroscopia en infrarrojo.

2.7.1 Difracción de Rayos X en polvos

Los patrones de difracción en polvos medidos para este trabajo se obtuvieron utilizando en un difractómetro marca Siemens modelo D5000 con las siguientes características; lámpara de cobre (radiación CuK_α), filtro K_β y un detector de centelleo. Las muestras se midieron en un intervalo de 5° a 40° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.015° con un tiempo final de 1:01:00 horas y una longitud de onda de 1.7903 \AA . Primeramente, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y colocada en el portamuestras con un diámetro interno de 1 cm y un espesor de 0.8 cm. El montaje dentro del portamuestras consistió en ir agregando la muestra en el hueco e ir aplanando con un vidrio plano (portaobjetos) ejerciendo presión para compactar los polvos y llegando al ras del portamuestra, esto evitará que se generen errores durante el análisis.

2.7.2 Espectroscopía en el infrarrojo

Se utilizó un espectrómetro marca Thermo Scientific iD5 modelo Nicolet iS5 con el método de reflexión total atenuada (ATR) con una resolución de 4 cm^{-1} , el equipo dispone de una fuente de IR entre los $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ con dieciséis barridos por corrida. Los resultados fueron interpretados y visualizados en el programa OMNIC 7 versión 4.127 para identificar las vibraciones de los enlaces característicos del material.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Difracción de Rayos X del ZIF-7

En la Figura 10 se muestra el difractograma del material sintetizado (ZIF-7) en estado puro, los picos característicos de este material se encuentran descritos en la Tabla 1 mediante su posición en 2Θ , índices de Miller (hkl) y distancias interplanares (d).

En el archivo cristalográfico, encontramos que el material ZIF-7 tiene una densidad 1.390 g/cm^3 y está compuesto por: 50.12% de C, 19.9% de Zn, 16.70% de N, 10.68% de O y el 3% de H. Además, los valores del parámetro de red son $a=b=22.98 \text{ \AA}$ y $c=15.76 \text{ \AA}$, obteniendo una estructura trigonal con ejes hexagonales como la Figura 7.

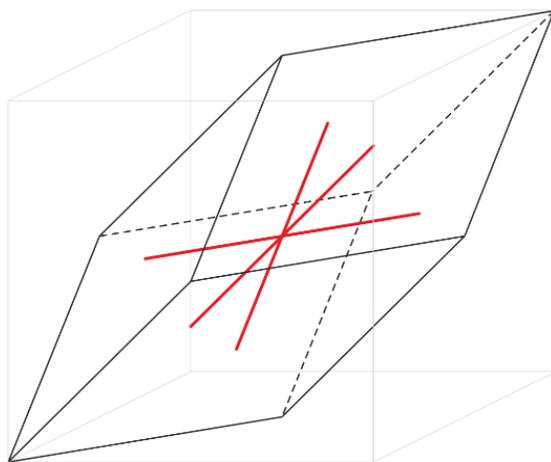


Figura 7 Sistema cristalino trigonal [53]

Los principales picos característicos del ZIF-7 se encuentran en 8.38° y 8.94° en posición 2θ correspondiente a los planos cristalográficos (101) y (110) respectivamente. Los planos cristalográficos están definidos como los recíprocos de las intersecciones de los ejes

(x, y, z) obteniendo los índices de Miller. Por ejemplo, el índice de Miller (110) se dibuja que el plano interseca a los ejes X y Y pero no existe una intersección con el eje Z (Figura 8).

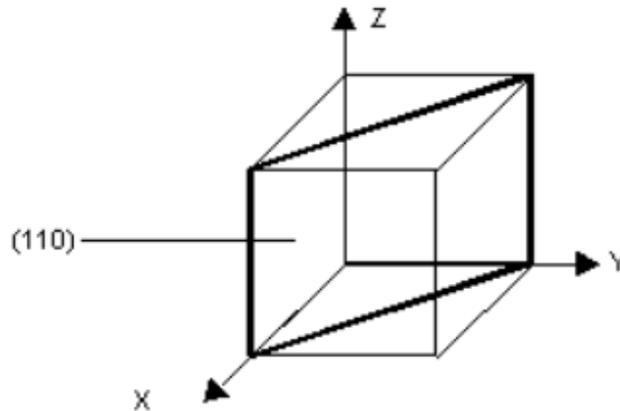


Figura 8 Representación del plano (110) [43]

El pico con mayor intensidad del ZIF-7 corresponde al plano (110) con una intensidad relativa de 100. Esto se debe a que en este plano se encuentra el átomo más pesado de la estructura que corresponde al cinc y donde mayor difracción existe. Por su parte, el primer pico característico en 8.38° en posición 2Θ perteneciente a plano (101) es el tercer plano con mayor intensidad.

Ahora bien, usando el método de síntesis del ZIF-7 propuesto por Yao presenta el primer pico característico en 10.45° en posición 2θ correspondiente al plano (210) como se muestra en el patrón de difracción de rayos X en polvos de la Figura 9. Además, la difracción en este plano (210) es mayor con respecto al nuevo método de síntesis reflejado en intensidad del pico. Al mismo tiempo se muestran diferencias en la familia de planos tanto en posición, existencia e intensidad.

Si apelamos a otro ejemplo, los picos característicos en 12.25° , 14.24° y 16.84° en posición 2θ pertenecientes a los planos (201), (102) y (300) respectivamente, no aparecen en el método de síntesis original. También, el plano (212) muestra menor intensidad y un ligero cambio de posición en 2θ con respecto al método de síntesis modificado. Resumiendo lo planteado en estos dos últimos párrafos, se asume que el material sintetizado con la técnica

inicial propuesto por Yao no es el deseado porque los picos característicos no coinciden con los datos reportados en el archivo cristalográfico.

Retomando los valores de la Tabla 1, se calcula la distancia interplanar a través la ecuación de Bragg. Para la Ley de Bragg, es necesario calcular los valores del $\sin(\theta)$. Estos valores nacen de la posición de cada pico característico (2θ) dividido entre dos para obtener el ángulo (θ) y finalmente se aplica la función *sen*. También, se agregan los índices de Miller (hkl) calculados anteriormente.

Entonces, de la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Despejando la distancia interplanar de la Ec. 3.1 y suponiendo que $n=1$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (3.2)$$

Sustituyendo los valores, sabiendo que $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$

$$d = \frac{1.7903}{2 (0.0730)} = 12.2623 \text{ \AA} \quad (3.3)$$

En conjunto, observamos que los resultados de la ecuación (3.3) son muy similares al obtenido del archivo cristalográfico. En la Tabla 1 donde se muestran los resultados de estos cálculos para cada índice de Miller, la columna de **d[Å]** son los valores reales obtenidos del archivo cristalográfico y la columna **d[Å] exp** son los calculados por la ecuación de Bragg. Ahora bien, el resultado de la distancia interplanar de la ecuación (3.3) expresa que hay una distancia de 12.26 Å entre el plano (101) y (110), mientras que entre el plano (110) y (201) la distancia es de 11.46 Å.

Con la comparación del archivo CIF perteneciente al ZIF-7 que fue sintetizado por Cai en el año 2014 [44] (información del archivo en el apéndice) y el material sintetizado en el IIM-UNAM es el requerido para su aplicación.

Tabla 1. Datos observados y calculados de DRX del ZIF-7

<i>No</i>	<i>Pico</i> 2Θ	$\text{sen}^2 \Theta$	<i>hkl</i>	<i>Intensidad</i> <i>relativa</i>	$d[\text{\AA}] \text{ exp}$	$d [\text{\AA}]$
1	8.52	0.0053	101	42	12.2958	12.2443
2	8.94	0.0061	110	100	11.4612	11.4920
3	12.26	0.0114	201	11	8.3838	8.3828
4	14.24	0.0154	102	19	7.2133	7.2245
5	15.51	0.0182	300	18	6.6353	6.6368
6	16.84	0.0214	202	8	6.1191	6.1150
7	17.89	0.0242	220	34	5.7542	5.7571
8	19.11	0.0275	212	59	5.3980	5.3927
9	21.81	0.0358	401	38	4.7310	4.7317
10	22.99	0.0397	312	39	4.4926	4.4928
11	24.71	0.0458	402	34	4.1828	4.1836
12	25.39	0.0483	303	9	4.0731	4.0741
13	26.91	0.0542	104	18	3.8450	3.8471
14	29.81	0.0662	214	6	3.4791	3.4801
15	31.94	0.0757	413	3	3.2535	3.2540
16	32.63	0.0789	520	7	3.1868	3.1860
17	34.59	0.0884	432	4	3.0107	3.0114
18	37.41	0.1029	440	9	2.7905	2.7913

Difracción de Rayos X en polvos ZIF-7

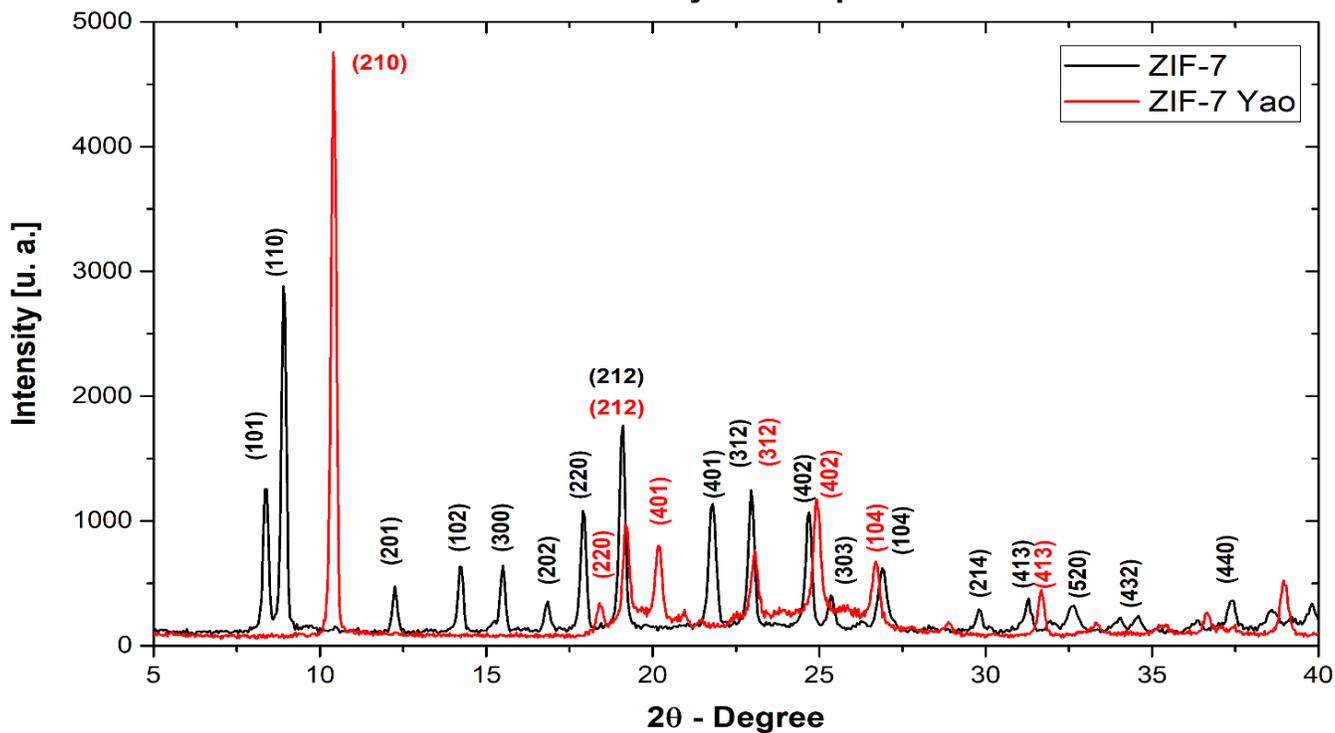


Figura 9 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7. Línea negra el ZIF-7 original, línea roja ZIF-7 usando el método de Yao

Difracción de Rayos X en polvos ZIF-7

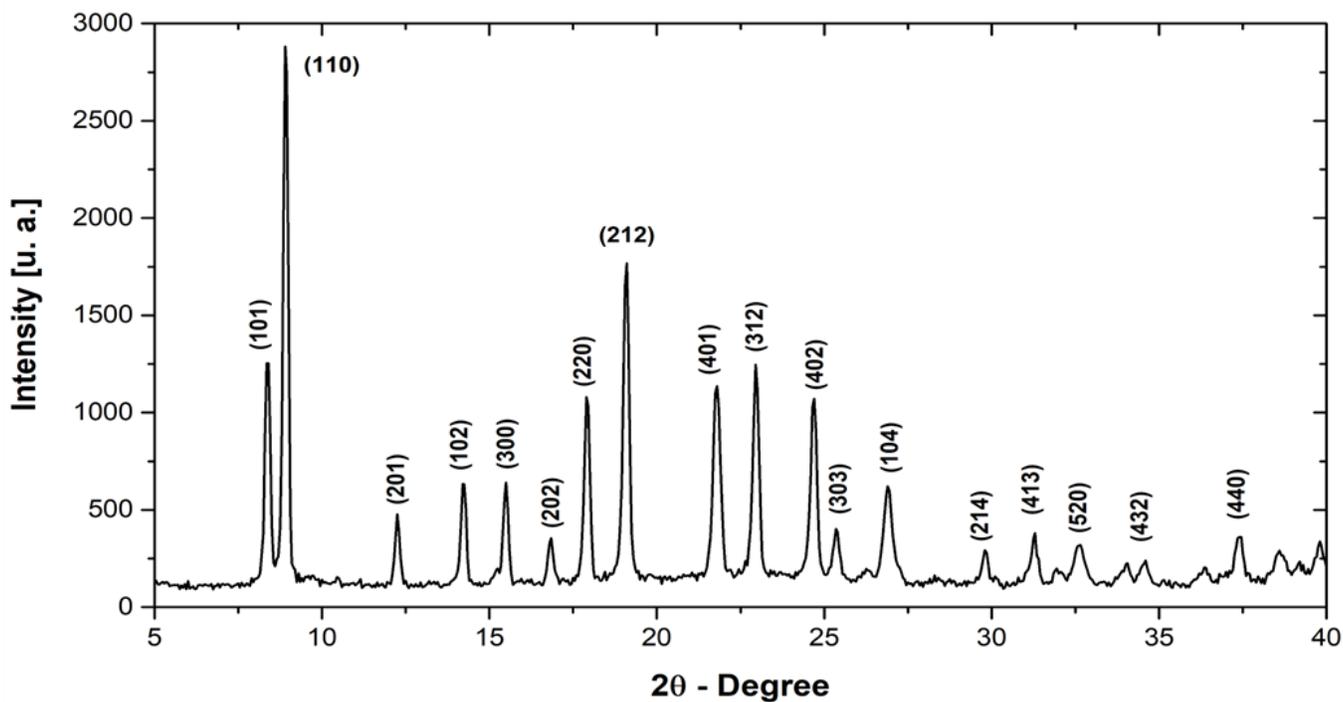


Figura 10 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7

3.2 Espectroscopia en el infrarrojo del ZIF-7

En la Figura 11 se observa el Espectro en Infrarrojo que muestra las vibraciones de los grupos funcionales en el ZIF-7. En la estructura del ligante benzimidazol tiene enlaces N-H que pueden formar puentes hidrógeno cuya vibración la podemos encontrar entre $3250 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ (Espectro en Infrarrojo del bml se muestra en el apartado del Apéndice – A1 - Figura 17). La desaparición de la banda ancha nos indica que el benzimidazol se ha desprotonado permitiendo que el ión metálico Zn^{2+} se una con el nitrógeno con carga parcial negativa, indicando que el ZIF-7 se ha formado.

Entonces, podemos observar las vibraciones de los grupos funcionales de la estructura del ZIF-7 las cuales son:

- $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ocurre la vibración del C – H del bml
- $1600 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ocurre la vibración del C=C del anillo del bml
- $450 \sim 430 \text{ cm}^{-1}$ ocurre la vibración del N – Zn

Sin embargo, la vibración del enlace N – Zn no se muestra en el espectro en infrarrojo porque la resolución del equipo llegó a 500 cm^{-1} .

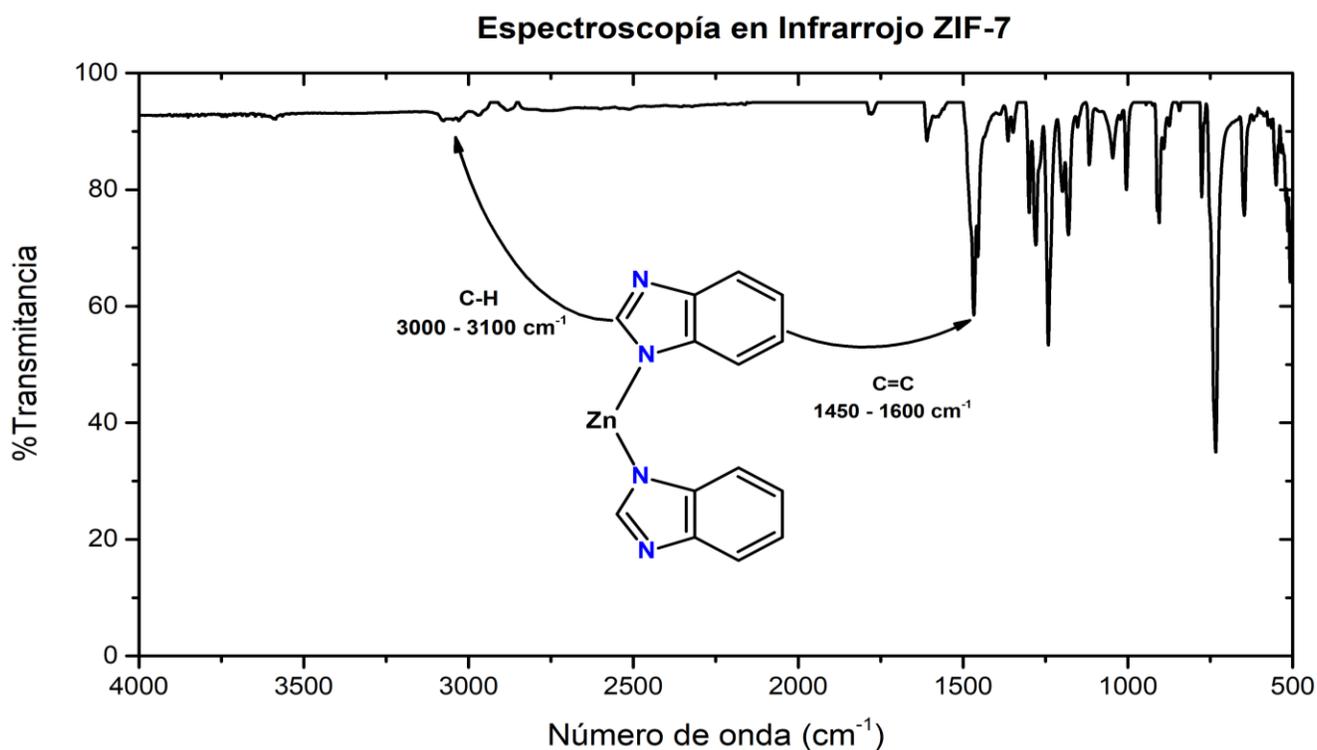


Figura 11 Espectroscopia en Infrarrojo del ZIF-7

3.3 Difracción de Rayos X en el ZIF-7 intercambiado

El resultado del intercambio de ligante se muestra en dos partes. Nuestra variable consiste en los ciclos de intercambio realizados (1 ciclo y 3 ciclos), ambos descritos en las Tablas 2 y Tabla 3 respectivamente. Para ambas muestras, el intercambio de ligante corresponde al bml por 2-mlm enlazada al ión Zn^{2+} que es característico del material ZIF-8.

La Figura 16 muestra el patrón de difracción de rayos X en polvos con un ciclo de intercambio, las posiciones de los máximos de difracción se describen en la Tabla 2. Como se observa en el difractograma, los planos correspondientes al ZIF-7 original aún persisten pero la cantidad de veces en las que son difractados es menor reflejándose en los valores de las intensidades. El plano (110) que esta a 8.94° en posición 2Θ característico de ambas fases existe una superposición el cual sigue siendo el más difractado con una intensidad de 1000 u.a. Al realizar la identificación de cada una de las fases presentes (ZIF-7 y ZIF-8) en el ZIF-7 intercambiado de un ciclo observamos la aparición de tres picos característicos del ZIF-8 en 14.87° , 21.01° y 39.09° posición 2Θ (simulación del patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-8 en el apartado Apéndice Figura 21) correspondientes a los planos (121), (222) y (602) respectivamente.

Dentro de la familia de planos, encontramos que en 10.49° en posición 2Θ perteneciente al plano (210) con una intensidad de 855 u.a., no corresponde a ninguna de las fases propuestas. Este plano que representa el segundo más difractado, fue comparado con los archivos cristalográficos de los precursores (bml, AcZn dihidratado y 2-mlm) para comprobar que no pertenece a ninguno de ellos.

Para el benzimidazol (Simulación de DRX – Figura 18 -Apéndice A1) los tres picos característicos se encuentran en 18.33° , 19.40° y 22.62° en posición 2Θ perteneciente a los planos (201), (111) y (211) respectivamente. El 2-metilimidazol (Simulación de DRX – Figura 22 – Apéndice A3) presenta los tres picos característicos en 18.39° , 21.30° y 26.47° en posición 2Θ perteneciente a los planos (110), (012) y (120) respectivamente. Finalmente, el acetato de zinc dihidratado (Simulación de DRX – Figura 20 – Apéndice A2) presenta los tres picos característicos en 12.49° , 16.46° y 20° en posición 2Θ correspondiente a los planos (200), (002) y (111) respectivamente.

Entonces, este pico característico podría pertenecer a un compuesto intermedio de la propia estructura Core-Shell o una fase de transición del mismo material. Para ello, sería necesario utilizar una técnica de cristalografía más avanzada.

Con base en el patrón de difracción de rayos X en polvos, se obtiene el 6.5% de la fase ZIF-8 y el 93.5% de la fase ZIF-7 con el método RIR y una intensidad de picos residuales del 6.71%. Por otra parte, usando el método Derivada Directa, que es más exacto, obtenemos un 6.9% de la fase ZIF-8 y con una intensidad de picos residuales del 7.2%. Estos valores calculados por el software son confiables puesto que del 100% de los picos del ZIF-7 intercambiado, aproximadamente el 93% de los picos fueron identificados con respecto a los CIF de ambas fases propuestas.

Entonces, podemos deducir que el ZIF-7 intercambiado aún está compuesta en su mayoría por el material original, dando sentido a la similitud entre el difractograma del ZIF-7 y el ZIF-7 intercambiado. Además, es importante mencionar que las posiciones de algunos picos característicos en 8.38° , 16.84° y 22.99° en posición 2θ de ambas fases propuestas se encuentran superpuestas los planos (101), (202) y (312) respectivamente pertenecientes a ambas fases. También, las intensidades de los picos característicos del ZIF-8 aún son bajas por la cantidad de ligante presente en el ZIF-7 intercambiado, por lo que hay mayor similitud entre el ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado (Figura 13).

Tabla 2. Datos observados y calculados de DRX del ZIF-7 intercambiado - 1 ciclo

No.	Pico 2θ	$\text{sen}^2 \theta$	<i>hkl</i>	Intensidad [u.a.]	<i>d</i> [Å] exp
1	8.38	0.0053	101	427	12.2958
2	8.94	0.0061	110/110	1000	11.4612
3	10.49	0.0084	210	855	9.7669
4	12.21	0.0113	201	76	8.4209
5	14.21	0.0153	102	154	7.2369
6*	14.87	0.0168	121	104	6.9062
7	15.51	0.0182	300	151	6.6353
8	16.84	0.0214	202	37	6.1191
9	17.89	0.0242	220	278	5.7542
10	19.11	0.0275	212	553	5.3980
11*	21.01	0.0333	222	73	4.9054
12	21.81	0.0358	401	335	4.7310
13	22.99	0.0397	312	362	4.4926
14	24.71	0.0458	402	341	4.1828
15	25.39	0.0483	303	213	4.0731
16	26.91	0.0542	104	303	3.8450
17	29.81	0.0662	214	52	3.4791
18	31.94	0.0757	413	59	3.2535
19	32.63	0.0789	520	50	3.1868
20	34.59	0.0884	432	45	3.0107
21	37.41	0.1029	440	93	2.7905
22*	39.09	0.1119	602	149	2.6760

*Picos característicos del ZIF-8

Difracción de Rayos X en polvos ZIF-7 Intercambiado 1 Ciclo

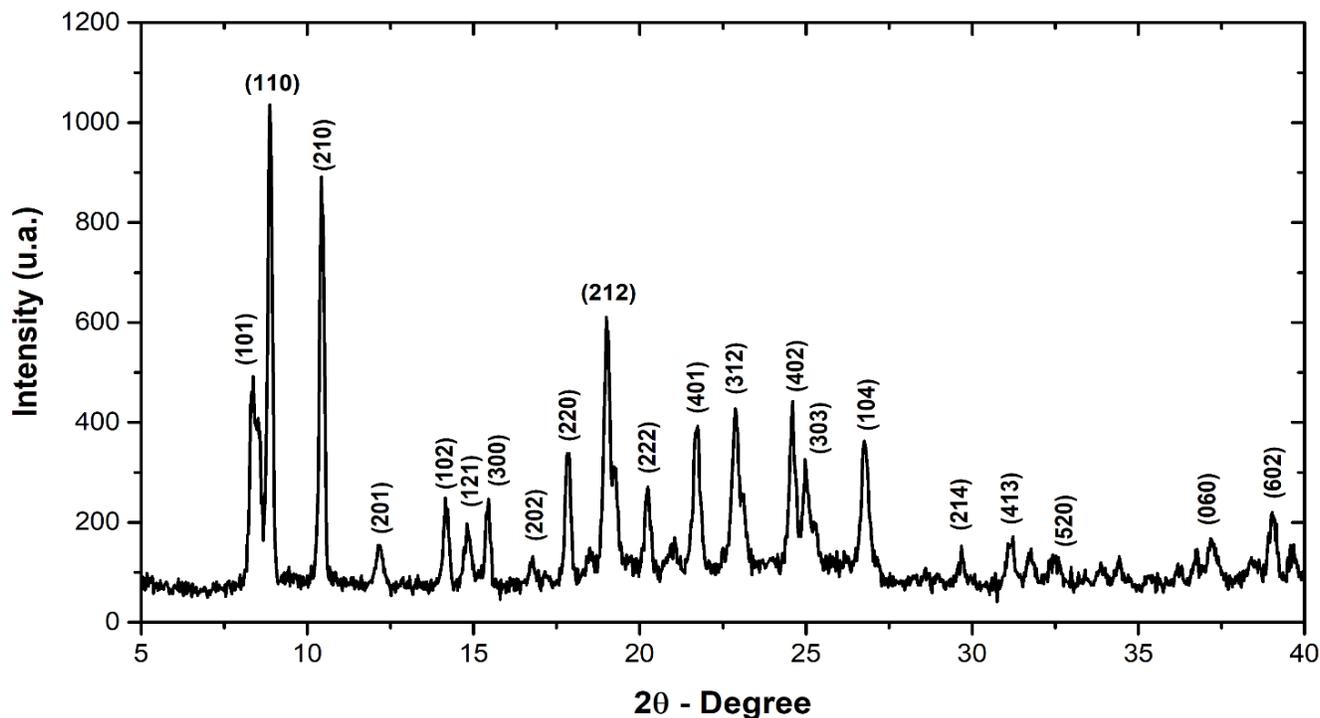


Figura 13 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 intercambiado con 1 ciclo

Difracción de Rayos X en polvos ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado 1 Ciclo

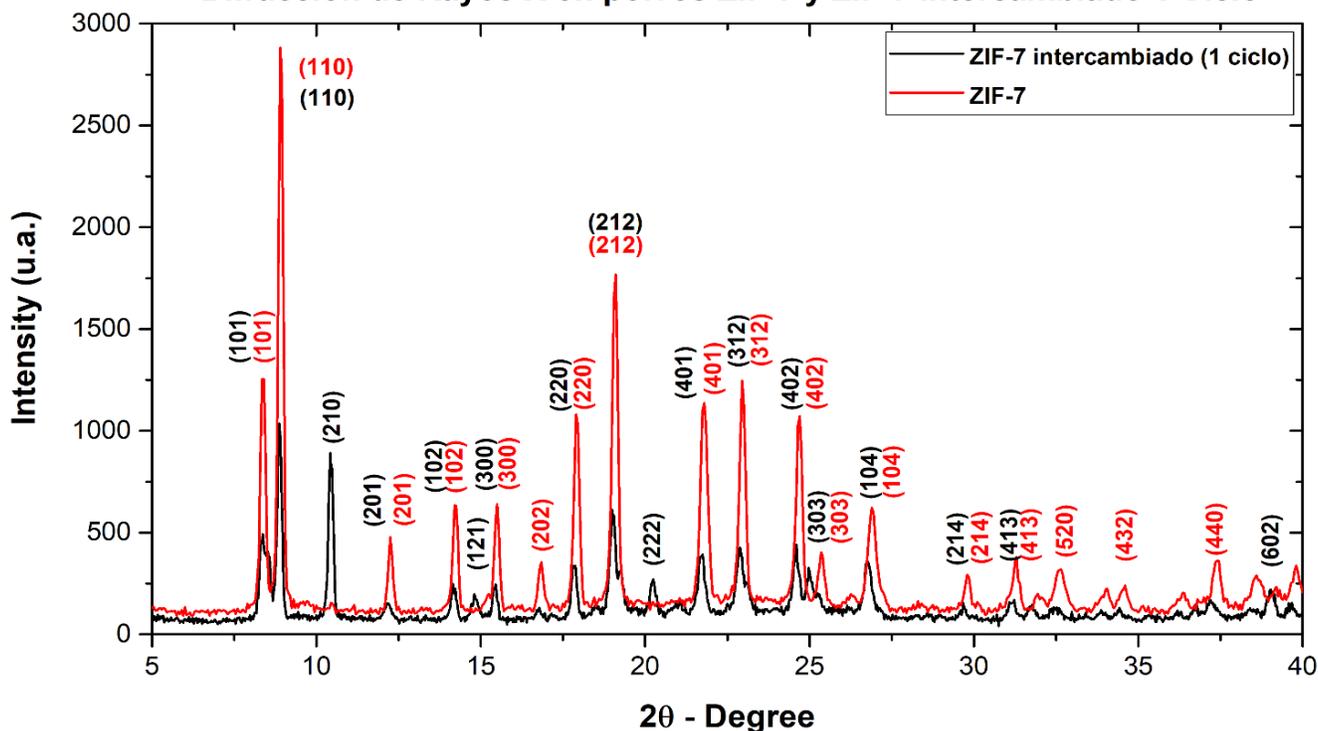


Figura 12 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 (rojo) y ZIF-7 intercambiado un ciclo (negro)

En segundo lugar, el patrón de Difracción de Rayos X en polvos correspondiente al ZIF-7 intercambiado de tres ciclos (Figura 14) muestra la aparición de un nuevo pico en 29.05° en posición 2Θ perteneciente al plano (323) característico del ZIF-8. El plano (110) que está a 8.94° en posición 2Θ de ambas fases es ahora el tercer plano más difractado con una intensidad de 401 u.a. Por otro lado, vemos que el plano (210) descrito anteriormente disminuye su intensidad a 190 u.a.

Además, en la transformación del material nos da un nuevo pico característico en 9.67° en posición 2Θ correspondiente al plano (200). Este pico que no fue identificado por ninguna de las fases propuestas representa el máximo de mayor intensidad con 734 u.a. Similar al plano (210), el nuevo pico fue comparado con los precursores utilizados durante el intercambio de ligante resultando la ausencia de estos. Entonces, el material sigue presentando esta fase de transición durante el intercambio de ligantes. También, en el difractograma se observa que la mayoría de los picos característicos ya no están totalmente definidos, la anchura y la forma nos da un indicio de que existe un cambio en el tamaño del cristal y de las tensiones dentro de la estructura.

Es importante agregar que en el difractograma existe más superposiciones de picos característicos de ambas fases descritos en la Tabla 3. Por ejemplo, a los 12.21° en posición 2Θ el pico correspondiente al plano (201) de la fase ZIF-7 también se encuentra el plano (020) perteneciente al ZIF-8. Similarmente, el software empareja el plano (212) de la fase ZIF-7 ubicado a 19.11° en posición 2Θ con el plano (301) ubicado a 19.29° en posición 2Θ de la fase ZIF-8, en 22.99° en posición 2Θ el plano (312) pertenece a ambas y finalmente a 24.71° en posición 2Θ el plano (402) del ZIF-7 también se encuentra el plano (040) del ZIF-8.

Entonces, el resultado que obtenemos del análisis semicuantitativo es la suma de los picos característicos (incluyendo los que están superpuestos) que empareja el software con cada una de las fases presentes en el ZIF-7 intercambiado de 3 ciclos. Así pues, el método RIR nos da una composición del 27.5% de la fase ZIF-8 con una intensidad de picos residuales del 13.41%. Por otro lado, el método Derivada Directa obtenemos una composición del 29% de la fase ZIF-8 con el 35.78% de intensidad de picos residuales. Con base en la diferencia de los porcentajes de intensidad de los picos residuales de los métodos semicuantitativos

tenemos una mayor confiabilidad en el método RIR, ya que del 100% de los picos del ZIF-7 intercambiado el 86.5% fueron identificados entre ambas fases mientras que, el método de la Derivada Directa del 100% de los picos del ZIF-7 intercambiado solo se identificó el 64.22% de la cantidad presente de ambas fases. No obstante, los picos residuales que no se lograron identificar en su mayoría tienen poca intensidad, perdiéndose en el ruido del difractograma. A pesar de la pérdida de picos, la cantidad de ligante intercambiado tiene un máximo del 29% y aún persiste en su mayoría la fase del ZIF-7 original.

Como se ha planteado, los valores de composición calculados por ambos métodos son semicuantitativos, no obstante, [Thompson \(2012\)](#) utiliza el método cuantitativo mediante RMN para cuantificar la fracción de cada uno de los enlazadores presentes en los cristales con sustitución de ligantes. Este método cuantitativo es un área de oportunidad para lograr la composición deseada puesto que es posible tener un valor más riguroso en las fracciones de cada una de las fases presentes en el intercambio de ligantes y de esta manera controlar la cantidad de ligante que se desea en el ZIF-7 intercambiado.

Tabla 3 Datos observados y calculados de DRX del ZIF-7 intercambiado - 3 ciclos

No.	Pico 2θ	$\text{sen}^2 \theta$	<i>hkl</i>	Intensidad [u.a.]	<i>d</i> [Å] exp
1	8.38	0.0053	101/101*	449	12.2958
2	8.94	0.0061	110	401	11.4612
3	9.67	0.0071	200	734	10.6235
4	10.49	0.0084	210	190	9.7669
5	12.21	0.0113	201/020*	163	8.4209
6	14.21	0.0153	102	274	7.2369
7	14.87	0.0168	121*	244	6.9062
8	15.51	0.0182	300	207	6.6353
9	17.89	0.0242	220	227	5.7542
10	19.11	0.0275	212/301*	351	5.3980
11	21.01	0.0333	222*	252	4.9054
12	21.81	0.0358	401	291	4.7310
13	22.99	0.0397	312/312*	280	4.4926
14	24.71	0.0458	402/040*	203	4.1828
15	25.39	0.0483	303	180	4.0731
16	26.91	0.0542	104	191	3.8450
17	29.05	0.0629	323*	221	3.5692

*Planos superpuestos pertenecientes a la fase del ZIF-8

Difracción de Rayos X en polvos ZIF-7 Intercambiado 3 Ciclos

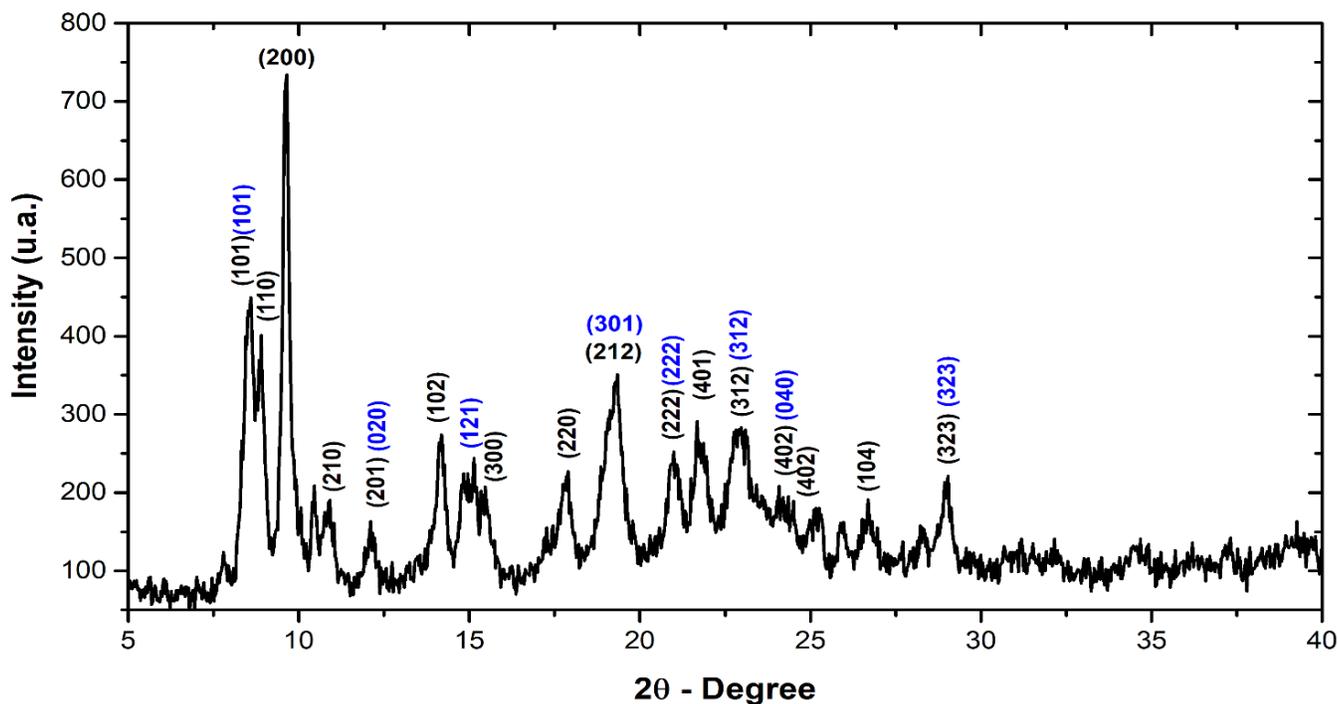


Figura 14 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 intercambiado con 3 ciclos, planos en color azul característicos ZIF-8

Difracción de Rayos X en polvos ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado 3 Ciclos

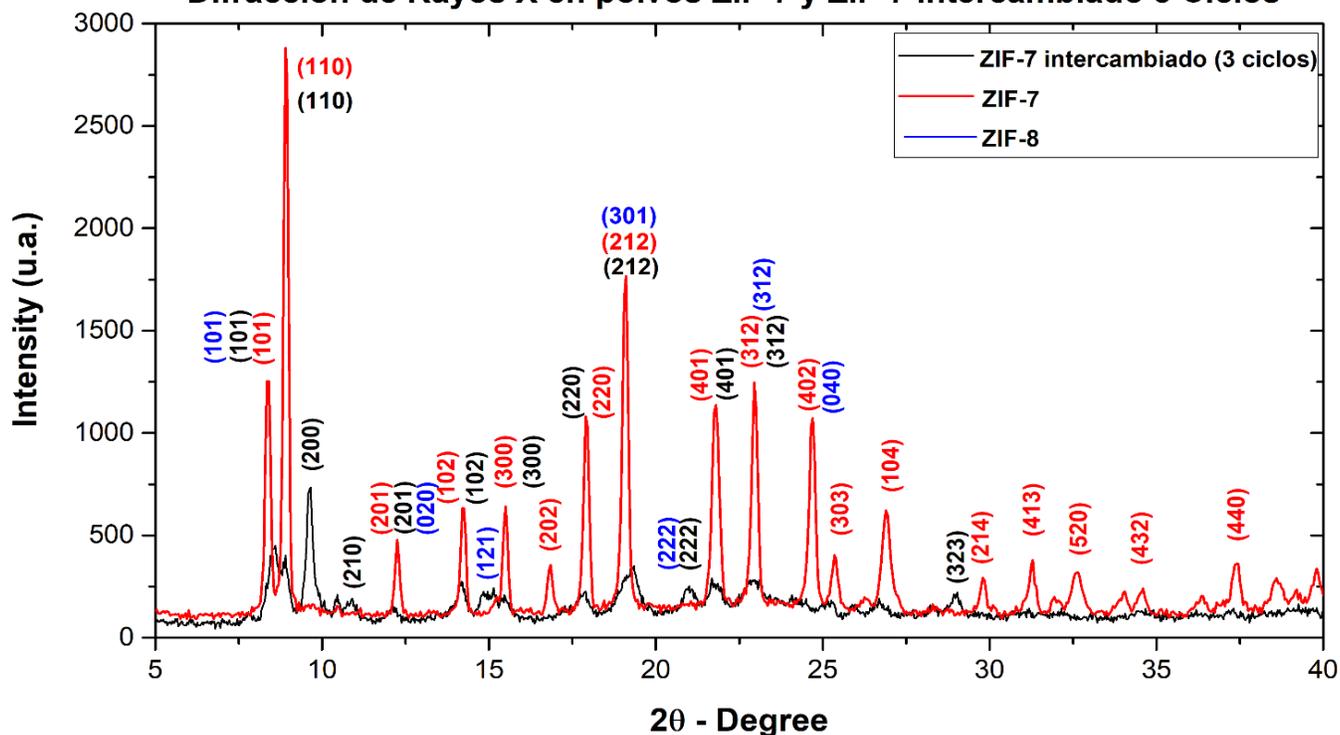


Figura 15 Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7 (rojo) y ZIF-7 intercambiado de 3 ciclos (negro), planos color azul característicos del ZIF-8.

3.4 Espectroscopia en infrarrojo ZIF-7 intercambiado

El Espectro en Infrarrojo del ZIF-7 intercambiado esta descrito en la Figura 16, las especies presentes en la muestra de ZIF-7 intercambiado se encuentra el benzimidazol y el 2-metilimidazol. Las vibraciones presentes en el benzimidazol están descritas en el Apéndice sección A, mientras que las vibraciones del 2-metilimidazol las identificamos a:

- 1586 cm^{-1} ocurre la vibración del C=N
- 433 cm^{-1} ocurre la vibración del Zn-N
- 1146 cm^{-1} ocurre la vibración del C-N
- 1682 cm^{-1} ocurre la vibración del C=C
- 760 cm^{-1} ocurre la vibración del C-H

La vibración en 433 cm^{-1} está asociada al enlace entre el Zn – N del ligante 2-mlm. Esto corrobora el intercambio del ligante benzimidazol por 2-metilimidazol.

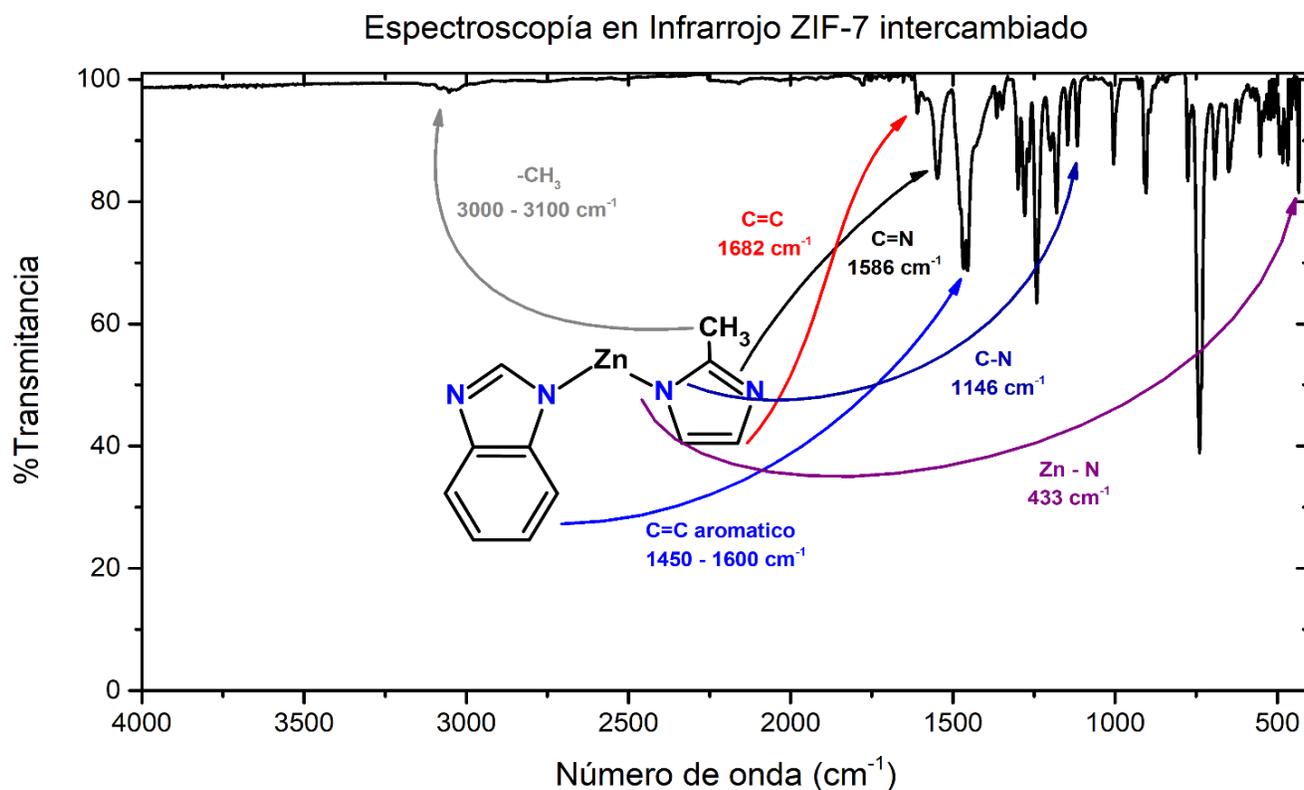


Figura 16 Espectroscopia en Infrarrojo del ZIF-7 intercambiado

3.5 Termodinámica Química

Es conveniente destacar que el proceso de intercambio de ligantes puede ser explicado termodinámicamente a través del método de calorimetría. [Hughes \(2012\)](#) reportaron el $\Delta H_{f,298K}^{\circ}$ del ZIF-7 (74.85 ± 5.82 kJ/mol) y del ZIF-8 (-81.46 ± 2.81 kJ/mol) desde sus precursores. Sin embargo, las entalpías están referidas a diferentes estados de referencia con respecto a las sintetizadas en el IIM-UNAM, puesto que los reactivos, temperatura, presión y volumen son distintos. Con base al ciclo utilizado para calcular entalpías de formación de forma general desde sus componentes, nuestro ΔH_{rxn} para el ZIF-7 quedaría:

Tabla 4. Entalpía de formación desde sus componentes del ZIF-7

Reacción	Entalpía Solución
$\text{AcZn} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{OH}^-_{(ac)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(ac)}$	$\Delta H_1 = \Delta H_s(\text{AcZn} \cdot \text{H}_2\text{O})$
$2[\text{OH-bml}]_{(s)} \rightarrow 2[\text{bml}^- + \text{OH}^-]_{(ac)}$	$\Delta H_2 = 2\Delta H_s(\text{OH-bml})$
$x[\text{EtOH}_{(l)} \rightarrow \text{EtOH}_{(ac)}]$	$\Delta H_3 = x\Delta H_s(\text{EtOH})$
$\text{Zn}^{2+}_{(ac)} + 2\text{bml}^-_{(ac)} + x\text{EtOH}_{(ac)} \rightarrow \text{ZIF-7}_{(s)}$	$\Delta H_4 = -\Delta H_s(\text{ZIF-7})$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ac)}$	$\Delta H_5 = \Delta H_s(\text{H}_2\text{O})$
$\text{AcZn} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2[\text{OH-bml}]_{(s)} + x\text{EtOH}_{(l)} \rightarrow \text{ZIF-7}_{(s)}$	$\Delta H_{rxn} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$

Donde las entalpías de solución pueden ser calculados mediante la técnica de calorimetría y el valor de la fracción x para el etanol es de 1.33, pues la cantidad original era de 9 mL por cada reacción pero se utilizó el 30% más de etanol siendo 12 mL de etanol final.

Sin embargo, de los valores calculados por [Hughes \(2012\)](#) podemos proponer la hipótesis de que la reacción de intercambio de ligantes favorece la formación del ZIF-8. Esta hipótesis se sustenta en que la diferencia de entalpías es grande, aún cuando las esperadas en nuestras condiciones no utilizarían el mismo estado de referencia. La entalpía negativa del ZIF-8 indica que esta especie tiene el valor de energía más bajo. Por el contrario, si partimos del ZIF-8 y realizamos intercambio de ligantes para obtener ZIF-7 solo sería posible cuando se utilice concentraciones de benzimidazol muy grandes en el reactor.

3.6 Composición elemental y estructura Core-Shell

De acuerdo al software Match! el %peso de cada elemento presente en el ZIF-7 va cambiando en la medida que el ZIF-7 va siendo modificado, debido al tipo de ligante con la que es intercambiado. En este caso, el bml está compuesto por 7 carbonos mientras que el 2-mlm está compuesto por 4 carbonos, por ello, la cantidad de carbono va disminuyendo entre mayor sea el intercambio de ligantes, similarmente el oxígeno va disminuyendo ya que la fórmula química del ZIF-7 ($C_{14}H_{10}N_4O_{2.24}Zn$) [33] tiene átomos de oxígeno a diferencia del ZIF-8 ($C_6H_6N_4Zn$) [5] que no los tiene, por el contrario el Zn y el N va aumentando. De esta forma, en la Tabla 5 hay una concordancia en la cantidad de % elemental con respecto a la cantidad de ligante intercambiado.

Tabla 5. Porcentaje de composición

Material \ Elemento	%C	%Zn	%N	%O
ZIF-7	50.1	19.5	16.7	10.7
ZIF-7 intercambiado 1 ciclo	49.2	20.4	17.5	9.9
ZIF-7 intercambiado 3 ciclos	46.1	23.3	20	7.6

Como se ha mencionado anteriormente, a pesar de que los ZIFs han presentado un gran desempeño en la separación de gases, los intercambios de ligante mediante la técnica SALE han mostrado sintonizar sus propiedades para mejorar la separación de hidrocarburos ligeros como lo son las olefinas/parafinas [10].

Finalmente, para la estructura Core-Shell se recomienda utilizar la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para observar que fase actúa como el núcleo y cuál como cubierta. De acuerdo con Xu (2016) quienes realizaron intercambios de ligantes en ZIF-8@ZIF-67, muestran que la fase inicial (ZIF-8) es el Core (núcleo) mientras que la fase introducida (ZIF-67) es el Shell (cubierta) mediante imágenes por TEM. Con esto, se espera que la estructura resultante del intercambio de ligantes ZIF-7@ZIF-8 la fase inicial (ZIF-7) actúe como el núcleo mientras que la fase agregada (ZIF-8) será la cubierta, pero se necesita utilizar la técnica TEM para confirmar. También para ver las interacciones presentes entre el ligante y el ion, su densidad, la rotación del material, entre otras propiedades.

CONCLUSIONES

En esta investigación, se optimizó el proceso de síntesis del ZIF-7 mediante cambios en la técnica de experimentación. A través, de la Difracción de Rayos X en polvos, archivos cristalográficos y en las vibraciones de los enlaces en la Espectroscopía en Infrarrojo se confirmó la síntesis del ZIF-7. También, se logró realizar modificaciones postsíntesis en los intercambios parciales del ligante benzimidazol del ZIF-7 por 2-metilimidazol utilizando la técnica SALE. Mediante patrones de Difracción de Rayos X en polvos y análisis semicuantitativos, se obtuvo un 6.9% de ligante intercambiado con ciclo y una confiabilidad del 93%. Mientras que, con tres ciclos de intercambio de ligante se obtuvo un máximo del 29% y una confiabilidad del 86.6%. Entonces, la cantidad de ciclos intercambiados es un factor para aumentar la cantidad de ligante intercambiado. Finalmente, la estructura Core-Shell está compuesta por ZIF-7 en el núcleo y ZIF-8 en la cubierta.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(3), 952–957. doi:10.1039/c6ta07860e.
- [2] Li, Y. S., Liang, F., Bux, H., Feldhoff, A., Yang, W. S., & Caro, J. (2010). Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity. *Angewandte Chemie*, 122(3), 558–561. doi:10.1002/ange.200905645.
- [3] Qian, J., Sun, F., & Qin, L. (2012). Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 82, 220–223. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.077.
- [4] Li, Y., Liang, F., Bux, H., Yang, W., & Caro, J. (2010). Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 354(1-2), 48–54. doi:10.1016/j.memsci.2010.02.074
- [5] Karagiari, O., Lalonde, M. B., Bury, W., Sarjeant, A. A., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2012). Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45), 18790–18796. doi:10.1021/ja308786r
- [6] Thompson, J. A., Vaughn, J. T., Brunelli, N. A., Koros, W. J., Jones, C. W., & Nair, S. (2014). Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO₂ separation from natural gas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 192, 43–51. doi:10.1016/j.micromeso.2013.06.036
- [7] Bendt, S., Hovestadt, M., Böhme, U., Paula, C., Döpken, M., Hartmann, M., & Keil, F. J. (2016). Olefin/Paraffin Separation Potential of ZIF-9 and ZIF-71: A Combined Experimental and

Theoretical Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016(27), 4440–4449. doi:10.1002/ejic.201600695

[8] Martins, V. F. D., Ribeiro, A. M., Kortunov, P., Ferreira, A., & Rodrigues, A. E. (2019). High purity ethane/ethylene separation by gas phase simulated moving bed using ZIF-8 adsorbent. *AIChE Journal*, e16619. doi:10.1002/aic.16619

[9] Triguero, A. L. (2019). Separación de olefinas y parafinas en materiales porosos para aplicaciones industriales. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, 34, 18.

[10] James, J. B., Lang, L., Meng, L., & Lin, J. Y. S. (2019). Post-Synthetic Modification of ZIF-8 Membranes via Membrane Surface Ligand Exchange for Light Hydrocarbon Gas Separation Enhancement. *ACS Applied Materials & Interfaces*. doi:10.1021/acsami.9b19964

[11] Ebrahimi, Z., Rad, M., Safarifard, V., & Moradi, M. (2022). Solvent-assisted ligand exchange as a post-synthetic surface modification approach of Zn-based (ZIF-7, ZIF-8) and Co-based (ZIF-9, ZIF-67) zeolitic frameworks for energy storage application. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 120018. doi: 10.1016/j.molliq.2022.120018

[12] Zhang, T., Zhang, X., Yan, X., Kong, L., Zhang, G., Liu, H., ... Yeung, K. L. (2013). Synthesis of Fe₃O₄@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor. *Chemical Engineering Journal*, 228, 398–404. doi:10.1016/j.cej.2013.05.020

[13] Martínez Laguna, N. (2001). Evolución y expresión territorial de la industria petroquímica en México. *Investigaciones geográficas*, (46), 98-116.

[14] Van den Bergh, J., Gücüyener, C., Pidko, E. A., Hensen, E. J. M., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2011). Understanding the Anomalous Alkane Selectivity of ZIF-7 in the Separation of Light Alkane/Alkene Mixtures. *Chemistry - A European Journal*, 17(32), 8832–8840. doi:10.1002/chem.201100958

- [15] Asociación Nacional de la Industria Química. (s.f). Enfoque general de la industria petroquímica en México. Recuperado el 19 de marzo, 2021 de <https://aniq.org.mx/anuario/2019/Capitulo9/introduccion.html>
- [16] Imbert, F., Sosa, E., González, G., Aguirre, F., Rodríguez, P., Uzcátegui, Á., & Fernández, J. (2012). Novedoso método para preparar materiales nanoporosos compuestos MFI/MCM-41 a partir de caolín venezolano. Efecto de la concentración de NaOH. *Avances en química*, 7(1), 65-75.
- [17] Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2010). Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 58–67. doi:10.1021/ar900116g, doi:10.1021/ar900116g
- [18] de la Torre Sánchez, R. (2016). Instituto de Investigaciones en Materiales- UNAM. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 9(16), 77-95.
- [19] Book, G. (2014). *Compendium of chemical terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 528.
- [20] Roque-Malherbe, R. M. (2018). *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. CRC press.
- [21] Hendon, C. H., Bonnefoy, J., Quadrelli, E. A., Canivet, J., Chambers, M. B., Rouse, G., Mellot-Draznieks, C. (2016). A Simple and Non-Destructive Method for Assessing the Incorporation of Bipyridine Dicarboxylates as Linkers within Metal-Organic Frameworks. *Chemistry - A European Journal*, 22(11), 3713–3718. doi:10.1002/chem.201600143
- [22] Berger, M. (2019). *Nanoengineering: The Skills and Tools Making Technology Invisible*. Royal Society of Chemistry.
- [23] Lian, X., Fang, Y., Joseph, E., Wang, Q., Li, J., Banerjee, S., Zhou, H.-C. (2017). Enzyme–MOF (metal–organic framework) composites. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3386–3401. doi:10.1039/c7cs00058h

- [24] He, M., Yao, J., Liu, Q., Zhong, Z., & Wang, H. (2013). Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. *Dalton Transactions*, 42(47), 16608. doi:10.1039/c3dt52103f
- [25] Liu, X., Li, Y., Ban, Y., Peng, Y., Jin, H., Yang, W., & Li, K. (2014). Synthesis of zeolitic imidazolate framework nanocrystals. *Materials Letters*, 136, 341–344. doi:10.1016/j.matlet.2014.08.058
- [26] Alifah, M., Devianti, V. A., Mukminin, A., Rachmawati, Y., Ainul Fahmi, M., & Ediati, R. (2015). The Effect of KOH Activation in Synthesis and Characterization of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Templated Mesoporous Carbon. *Advanced Materials Research*, 1123, 78–83. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.1123.78
- [27] Fairen-Jimenez, D., Moggach, S. A., Wharmby, M. T., Wright, P. A., Parsons, S., & Düren, T. (2011). Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23), 8900–8902. doi:10.1021/ja202154j
- [28] James, J. B., & Lin, Y. S. (2016). Kinetics of ZIF-8 Thermal Decomposition in Inert, Oxidizing, and Reducing Environments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(26), 14015–14026. doi:10.1021/acs.jpcc.6b01208
- [29] Lee, Y. R., Jang, M. S., Cho, H. Y., Kwon, H. J., Kim, S., & Ahn, W. S. (2015). ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal*, 271, 276–280. doi:10.1016/j.cej.2015.02.094
- [30] Ghosh Chaudhuri, R., & Paria, S. (2011). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, 112(4), 2373–2433. doi:10.1021/cr100449n
- [31] Hu, P., Morabito, J. V., & Tsung, C.-K. (2014). Core–Shell Catalysts of Metal Nanoparticle Core and Metal–Organic Framework Shell. *ACS Catalysis*, 4(12), 4409–4419. doi:10.1021/cs5012662

- [32] Servalli, M., Ranocchiari, M., & Van Bokhoven, J. A. (2012). Fast and high yield post-synthetic modification of metal–organic frameworks by vapor diffusion. *Chemical Communications*, 48(13), 1904. doi:10.1039/c2cc17461h
- [33] Yin, Z., Wan, S., Yang, J., Kurmoo, M., & Zeng, M.-H. (2017). Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions. *Coordination Chemistry Reviews*. doi:10.1016/j.ccr.2017.11.015
- [34] Huang, L., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2016). A mercapto functionalized magnetic Zr-MOF by solvent-assisted ligand exchange for Hg²⁺ removal from water. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 5159–5166. doi:10.1039/c6ta00343e
- [35] Zhao, H., Wang, Y., & Zhao, L. (2017). Magnetic Nanocomposites Derived from Hollow ZIF-67 and Core-Shell ZIF-67@ZIF-8: Synthesis, Properties, and Adsorption of Rhodamine B. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(35), 4110–4116. doi:10.1002/ejic.201700587
- [36] Xu, J., Liu, S., & Liu, Y. (2016). Co₃O₄/ZnO nanoheterostructure derived from core–shell ZIF-8@ZIF-67 for supercapacitors. *RSC Advances*, 6(57), 52137–52142. doi:10.1039/c6ra07773k
- [37] Putz, H., & Brandenburg, K. (2014). Match! phase analysis using powder diffraction. *Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr, 102, 53227*.
- [38] Universidad Politécnica de Cartagena. (s.f). Difracción de Rayos X. Recuperado el 18 de diciembre, 2022 de https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- [39] International Centre for Diffraction Data. (s.f). Quantitative Analysis – Reference Intensity Ratio. Recuperado el 18 de diciembre, 2022 de <https://www.icdd.com/assets/tutorials/Quantitative-Analysis-RIR.pdf>
- [40] Toraya, H. (2018). A new method for quantitative phase analysis: Direct derivation of weight fractions from observed intensities and chemical composition data of individual crystalline phases. *Rigaku J.*, 34, 3-8.

- [41] Tokumoto, M. S., Briois, V., Santilli, C. V., & Pulcinelli, S. H. (2003). Preparation of ZnO nanoparticles: structural study of the molecular precursor. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1/3), 547–551. doi:10.1023/a:1020711702332
- [42] Apelblat, A., & Manzurola, E. (1999). Solubilities of magnesium, calcium, barium, cobalt, nickel, copper, and zinc acetates in water from $T = (278.15 \text{ to } 348.15) \text{ K}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 31(10), 1347–1357. doi:10.1006/jcht.1999.0548
- [43] Amitrano, M. (2009). Estudio de la viabilidad sobre el uso de los modelos de plasticidad cristalina en la modelización de la deformación plástica de cristales hexagonales. (Tesis Licenciatura, Universidad Politécnica de Cataluña). <http://hdl.handle.net/2099.1/6711>
- [44] Cai, W., Lee, T., Lee, M., Cho, W., Han, D.-Y., Choi, N., ... Choi, J. (2014). Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7). *Journal of the American Chemical Society*, 136(22), 7961–7971. doi:10.1021/ja5016298
- [45] Thompson, J. A., Blad, C. R., Brunelli, N. A., Lydon, M. E., Lively, R. P., Jones, C. W., & Nair, S. (2012). Hybrid Zeolitic Imidazolate Frameworks: Controlling Framework Porosity and Functionality by Mixed-Linker Synthesis. *Chemistry of Materials*, 24(10), 1930–1936. doi:10.1021/cm3006953
- [46] Hughes, J. T., Bennett, T. D., Cheetham, A. K., & Navrotsky, A. (2012). Thermochemistry of Zeolitic Imidazolate Frameworks of Varying Porosity. *Journal of the American Chemical Society*, 135(2), 598–601. doi:10.1021/ja311237m
- [47] Ishioka, T., Shibata, Y., Takahashi, M., Kanetsaka, I., Kitagawa, Y., & Nakamura, K. (1998). Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates I. Zinc acetate dihydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(12), 1827–1835. doi:10.1016/s1386-1425(98)00063-8
- [48] Brzezinski, B., & Zundel, G. (1998). Formation of hydrogen-bonded chains between strong N-base and N-H acids — a FTIR study. *Journal of Molecular Structure*, 446(3), 199–207. doi:10.1016/s0022-2860(98)00281-6

- [49] Li, F., Li, Q., Bao, X., Gui, J., & Yu, X. (2014). Preparation and Gas Permeability of ZIF-7 Membranes Prepared via Two-step Crystallization Technique. *Korean Chemical Engineering Research*, 52(3), 340–346. <https://doi.org/10.9713/KCER.2014.52.3.340>
- [50] He, M., Yao, J., Liu, Q., Zhong, Z., & Wang, H. (2013). Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. *Dalton Transactions*, 42(47), 16608. doi:10.1039/c3dt52103f
- [51] Bux, H., Chmelik, C., Krishna, R., & Caro, J. (2011). Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 284–289. doi:10.1016/j.memsci.2010.12.001
- [52] Chen, L., Peng, Y., Wang, H., Gu, Z., & Duan, C. (2014). Synthesis of Au@ZIF-8 single- or multi-core-shell structures for photocatalysis. *Chemical Communications*, 50(63), 8651. doi:10.1039/c4cc02818j
- [53] Generalic, Eni. "Sistemas cristalinos y redes de Bravais." EniG. Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, 29 June 2022. <<https://www.periodni.com/es/sistemas-cristalinos-y-redes-de-bravais.html>>
- [54] Li, Y., Zhou, K., He, M., & Yao, J. (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 287–292. doi:10.1016/j.micromeso.2016.07.039
- [55] Nordin, N. A. H. M., Ismail, A. F., Mustafa, A., Goh, P. S., Rana, D., & Matsuura, T. (2014). Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine. *RSC Adv.*, 4(63), 33292–33300. doi:10.1039/c4ra03593c
- [56] Xiao, T., & Liu, D. (2019). Progress in the synthesis, properties and applications of ZIF-7 and its derivatives. *Materials Today Energy*, 14, 100357. doi:10.1016/j.mtener.2019.100357.
- [57] Rashidi, F., Blad, C. R., Jones, C. W., & Nair, S. (2015). Synthesis, characterization, and tunable adsorption and diffusion properties of hybrid ZIF-7-90 frameworks. *AIChE Journal*, 62(2), 525–537. doi:10.1002/aic.15102

- [58] Du, Y., Wooller, B., Nines, M., Kortunov, P., Paur, C. S., Zengel, J., ... Ravikovitch, P. I. (2015). New High- and Low-Temperature Phase Changes of ZIF-7: Elucidation and Prediction of the Thermodynamics of Transitions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(42), 13603–13611. doi:10.1021/jacs.5b08362
- [59] Mohan, S., Sundaraganesan, N., & Mink, J. (1991). FTIR and Raman studies on benzimidazole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 47(8), 1111–1115. doi:10.1016/0584-8539(91)80042-h
- [60] Duan, Y., Li, J., Yang, X., Hu, L., Wang, Z., Liu, Y., & Wang, C. (2008). Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG–FTIR study of zinc acetate dihydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 1–6. doi:10.1016/j.jaap.2008.05.001
- [61] Keyvanloo, Z., Pour, A. N., & Moosavi, F. (2022). Adsorption and diffusion of the H₂/CO₂/CO/MeOH/EtOH mixture into the ZIF-7 using molecular simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 116, 108275. doi: 10.1016/j.jmgm.2022.108275
- [62] Abraira, P. S., & Horcajada, P. (2021). Redes Metal-Orgánicas: Tipos, síntesis, modificaciones y materiales compuestos. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 2, pp. 92-99). Real Sociedad Española de Química.
- [63] Berger, M. (2009). *Nano-Society: Pushing the Boundaries of Technology* (RSC Nanoscience and Nanotechnology).
- [64] Yuan, W., Zhang, X., & Li, L. (2017). Synthesis of zeolitic imidazolate framework-69 for adsorption separation of ethane and ethylene. *Journal of Solid State Chemistry*, 251, 198–203. doi:10.1016/j.jssc.2017.04.018
- [65] Chen, Z., He, Z., Luo, X., Wu, F., Tang, S., & Zhang, J. (2020). Synthesis of MOF@COF Hybrid Magnetic Adsorbent for Microextraction of Sulfonamides in Food and Environmental Samples. *Food Analytical Methods*, 1-11. doi:10.1007/s12161-020-01750-2

- [66] Şahin, F., Topuz, B., & Kalıpçılar, H. (2018). Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 259–267. doi:10.1016/j.micromeso.2017.11.020
- [67] Arce Aix, I. (2019). Materiales tipo MOF bimetálicos obtenidos a través de procesos de intercambio. Métodos y estudio de propiedades (Tesis de Maestría, Universidad Politécnica de Valencia). <<http://hdl.handle.net/10251/130329>>
- [68] Moreno, P. & Alvarado, J. (2015). Estudio de la síntesis de nanoestructuras tipo Core-Shell PbS/SiO₂ (Tesis de Maestría, Universidad de Sonora). <<http://hdl.handle.net/20.500.12984/6187>>
- [69] Gücüyener, C., van den Bergh, J., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2010). Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal–Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 132(50), 17704–17706. doi:10.1021/ja1089765
- [70] Keyvanloo, Z., Pour, A. N., & Moosavi, F. (2022). Adsorption and diffusion of the H₂/CO₂/CO/MeOH/EtOH mixture into the ZIF-7 using molecular simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 116, 108275. doi:org/10.1016/j.jmgm.2022.108275
- [71] B.Hachula, M.Nowak, J.Kusz CCDC 709669: Experimental Crystal Structure Determination, 2010, DOI: 10.5517/ccrtgkk
- [72] N Vijayan, R Ramesh Babu, R Gopalakrishnan, P Ramasamy, W.T.A Harrison CCDC 2220433: Experimental Crystal Structure Determination, 2022, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2djjwc
- [73] Ishioka, T., Murata, A., Kitagawa, Y., & Nakamura, K. T. (1997). Zinc (II) acetate dihydrate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 53(8), 1029-1031, obtenido de <http://www.crystallography.net/cod/2006420.html>
- [74] Karagiari, O., Lalonde, M. B., Bury, W., Sarjeant, A. A., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2012). Opening ZIF-8. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 18790 – 18796, obtenido de <http://www.crystallography.net/cod/4118891.html>

APÉNDICE

A. Precursores del ZIF-7 y ZIF-7 intercambiado

Los precursores del ZIF-7 y del ZIF-7 intercambiado se caracterizaron mediante espectroscopia en infrarrojo para identificar los grupos funcionales característicos que están ausentes o presentes en la síntesis final de cada producto deseado mencionado anteriormente. Además se agrega la simulación del patrón de Difracción de Rayos X obtenidas de archivos cristalográficos

A.1 Benzimidazol

. En la Figura 17 se observa el enlace N-H presente entre 2500 – 3250 cm^{-1} del benzimidazol es donde la molécula se desprotona para que exista el enlace N-Zn como se muestra en la Figura 11 del Capítulo 3 – Resultados dando como resultado el ZIF-7.

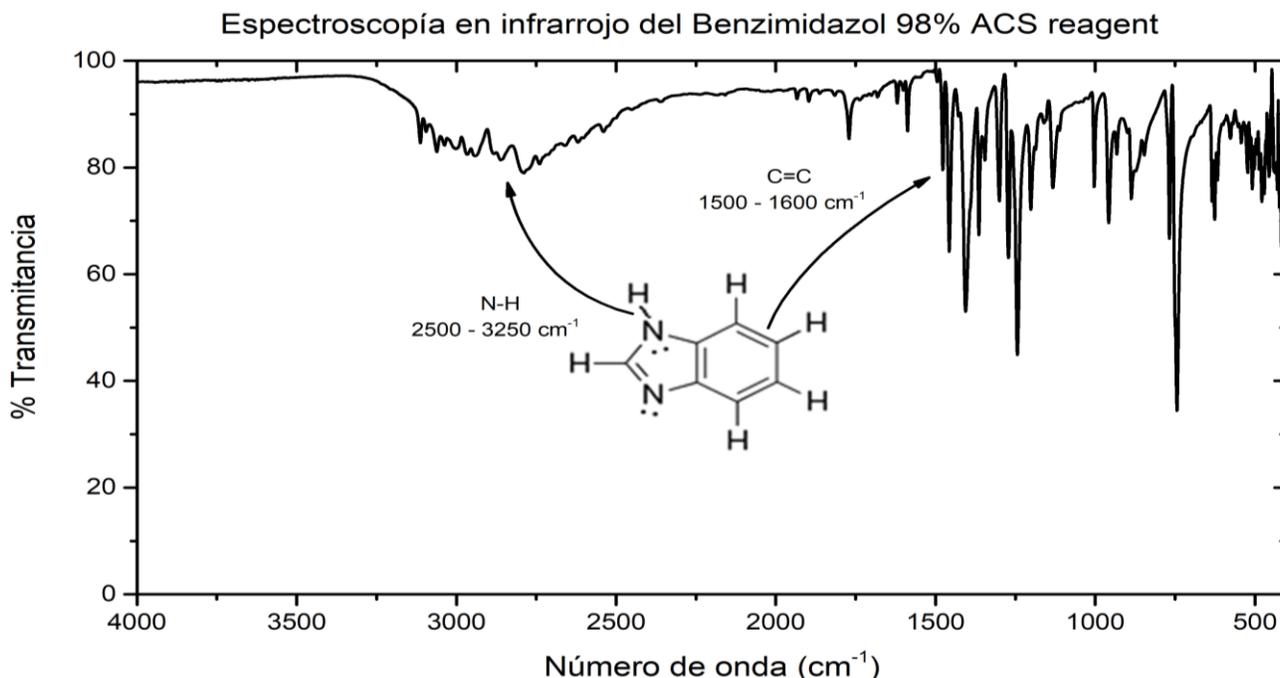


Figura 17 Espectroscopía en infrarrojo del benzimidazol 98% ACS Reagent

En la Figura 18 presentamos la simulación del patrón de Difracción de Rayos X obtenido en una base de datos cristalográficos CCDC con el número 2220433 y los principales picos característicos del benzimidazol descritos en la Tabla 6.

Tabla 6 Principales picos característicos del benzimidazol.

No.	Pico 2θ	hkl	Intensidad [u.a.]	d [Å]
1	15.35	200	50.9	6.7
2	16.97	110	133	6.06
3	21.22	011	164	4.85
4	21.41	201	1000	4.82
5	22.60	111	756	4.56
6	26.33	211	433	3.93
7	31.53	311	311	3.28
8	33.74	202	216	3.08
9	41.2	312	80	2.54

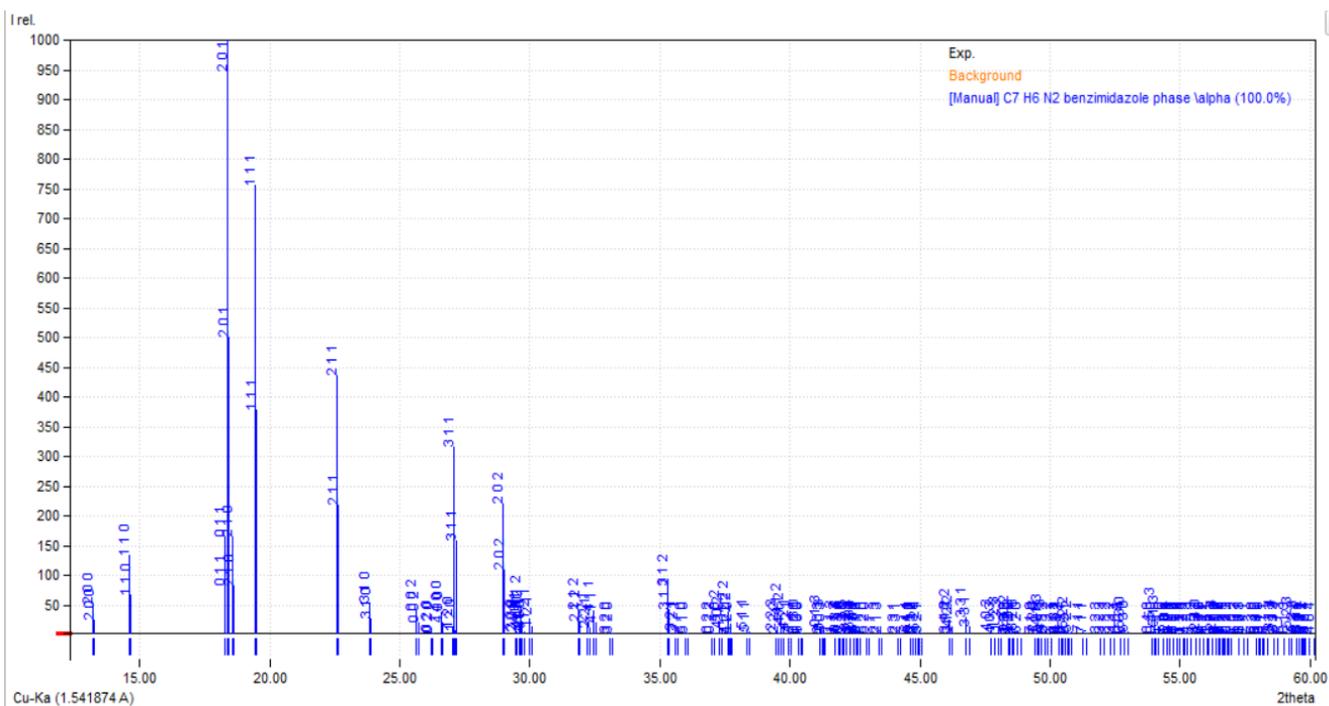


Figura 18 Simulación del patrón de Difracción de Rayos X del benzimidazol

A.2 Acetato de Zinc dihidratado

De acuerdo con [Ishioka 1998](#), quienes determinaron las vibraciones del acetato de zinc dihidratado presenta el grupo funcional característico proveniente del grupo ácido carboxílico R-COO y de las moléculas de agua en la que el reactivo suele encontrarse de forma comercial, el enlace Zn – O aparece por debajo de los 500 cm^{-1} , por ello el espectro de infrarrojo no se alcanza a observar en la Figura 19.

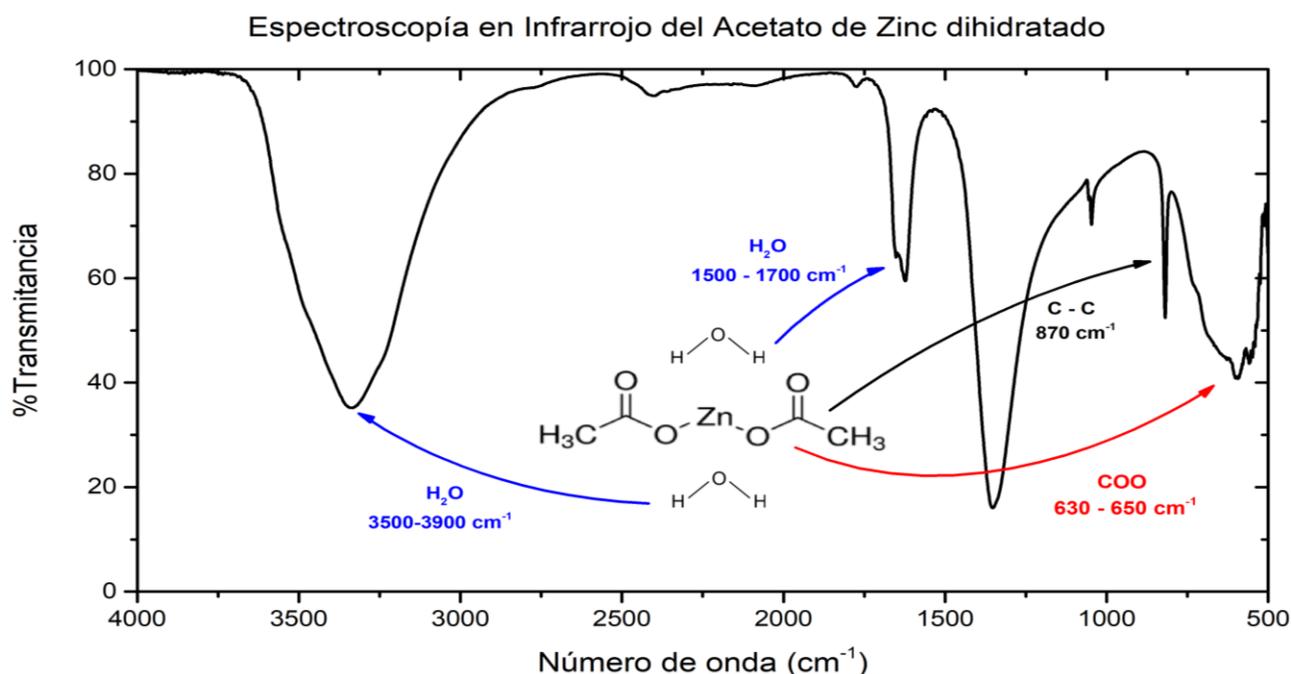


Figura 19 Espectroscopía en infrarrojo del acetato de zinc dihidratado

En la Figura 20 presentamos la simulación del patrón de Difracción de Rayos X obtenido en una base de datos cristalográficos COD con el número 2006420 y los principales picos característicos del acetato de zinc dihidratado descritos en la Tabla 7.

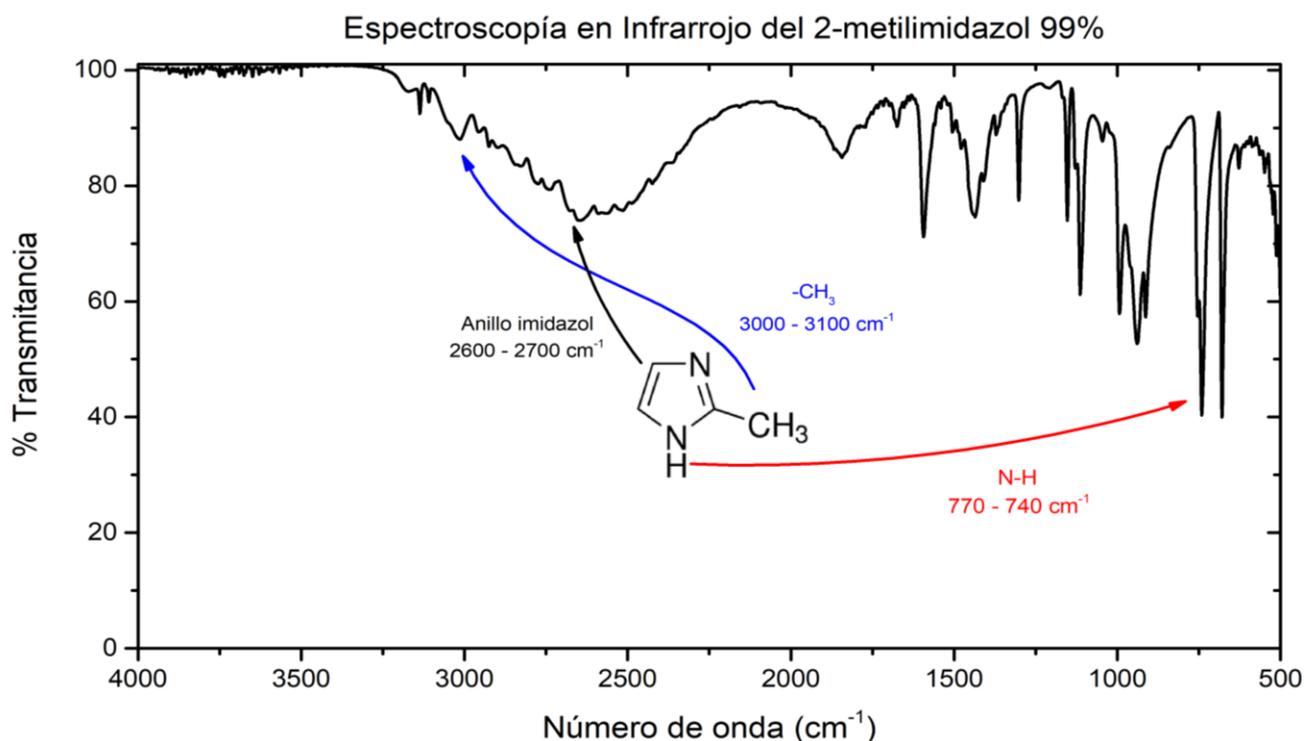


Figura 21 Espectroscopía en infrarrojo del 2-metilimidazol 99%

En la Figura 22 presentamos la simulación del patrón de Difracción de Rayos X obtenido en una base de datos cristalográficos CCDC con el número 709669 y los principales picos característicos del 2-metilimidazol descritos en la Tabla 8.

Tabla 8 Principales picos característicos del 2-metilimidazol

No.	Pico 2θ	hkl	Intensidad [u.a.]	d [Å]
1	14.22	011	89	6.24
2	18.35	110	1000	4.83
3	21.30	012	323	4.16
4	21.79	020	144	4.07
5	26.00	112	195	3.42
6	26.40	120	411	3.37
7	32.31	122	66	2.76
8	36.25	130	55	2.47
9	37.19	220	99	2.41

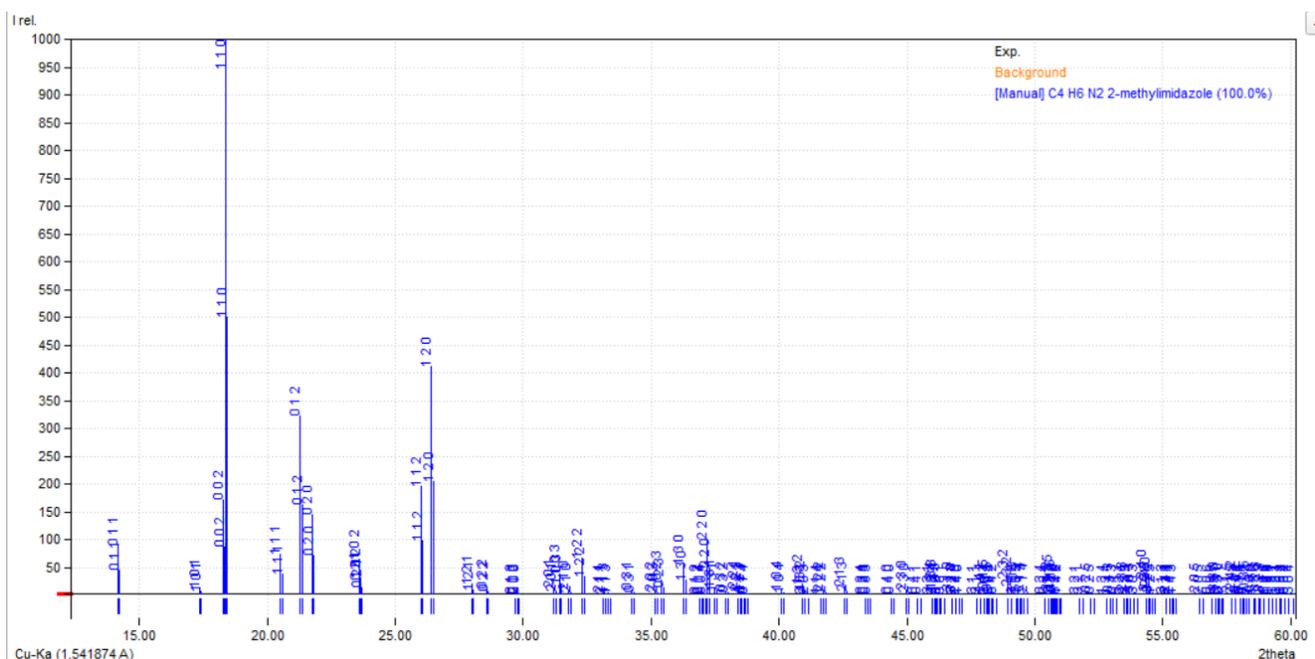


Figura 22 Simulación del patrón de Difracción de Rayos X del 2-metilimidazol

B. Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-7

De acuerdo con [Cai 2014](#), sintetizaron el ZIF-7 por otra vía de síntesis utilizando la técnica solvotermal y dieron acceso al archivo de información cristalográfica (CIF) por sus siglas en inglés Crystal Information File, el cual utilizamos para poder verificar que el compuesto obtenido por la vía de síntesis explicada en el procedimiento experimental sea el mismo compuesto. Con el software Match! se obtiene más información del producto inicial (ZIF-7) y se compara con el ya publicado en la ACS.

En la Figura 23 se observa la comparación de los patrones de difracción, el color azul es el ZIF-7 sintetizado en el IIM-UNAM, así mismo las líneas rojas representan el ZIF-7 del archivo CIF publicado, dándonos seguridad que el compuesto es el deseado.

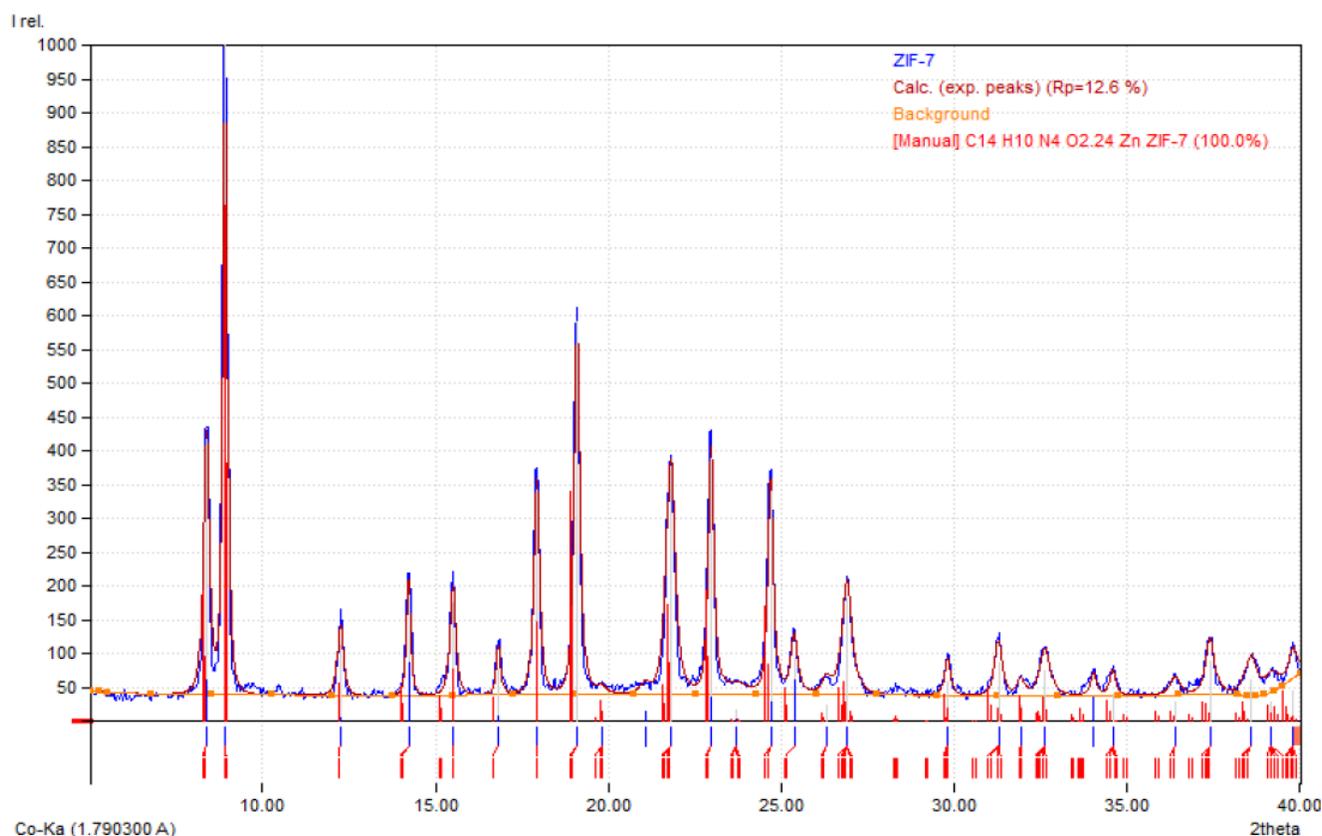


Figura 23 Patrones de difracción ZIF-7, azul sintetizado en el IIM-UNAM y líneas rojas por Cai en 2014

C. Reporte Match! para el ZIF-7

Match! Phase Analysis Report

Sample: ZIF-7

Sample Data

File name	ZIF-7 BUENO.raw
File path	F:/IIM/Q-Jorge Balmaseda/MAX
Data collected	12/16/19 22:45:56
Data range	5.010° - 40.010°
Original data range	5.000° - 40.000°
Number of points	1401
Orig. number of points	701
Step size	0.025
Original step size	0.050
Rietveld refinement converged	No
Alpha2 subtracted	No
Background subtr.	No
Data smoothed	No
2theta correction	0.01°
Radiation	X-rays
Wavelength	1.790300 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	100.0	ZIF-7	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O _{2.24} Zn
	23.2	Unidentified peak area	

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

Elemental composition of sample (identified crystalline phases only)

Element	Amount (weight %)
C	50.12%(*)
Zn	19.49%
N	16.70%(*)
O	10.68%(*)
H	3.00%(*)
*LE (sum)	80.51%

Matching entry details

A: ZIF-7 (100.0 %)

Formula sum	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O _{2.24} Zn
Entry number	Manual
Figure-of-Merit (FoM)	0.853993
Total number of peaks	192
Peaks in range	114
Peaks matched	87
Intensity scale factor	0.76
Space group	R -3
Crystal system	trigonal (hexagonal axes)
Unit cell	a= 22.9890 Å c= 15.7630 Å
I/Ic	2.81
Calc. density	1.390 g/cm ³
Color	colourless
Reference	Cai Wanxi, Lee Taehee, Lee Maro, Cho Woosuk, Han Doug-Young, Choi Nakwon, Yip Alex C. K., Choi Jungkyu, "Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7).", Journal of the American Chemical Society 136 (22), 7961 (2014)

Integrated Profile Areas

Based on calculated profile

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	313075	100.00%
Background radiation	161755	51.67%
Diffraction peaks	151319	48.33%
Peak area belonging to selected phases	78687	25.13%
Peak area of phase A (ZIF-7)	78687	25.13%
Unidentified peak area	72632	23.20%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	3701	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	3635	98.21%
Unidentified peak intensity	66	1.79%

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0 (peak height)	Counts (peak area)	FWHM	Matched
1	8.38	12.2443	417.43	290.16	0.2000	A
2	8.94	11.4920	1000.00	521.33	0.1500	A
3	12.26	8.3828	112.41	78.14	0.2000	A
4	14.24	7.2245	186.53	97.24	0.1500	A
5	15.51	6.6338	175.79	122.19	0.2000	A
6	16.84	6.1150	78.91	41.14	0.1500	A
7	17.94	5.7428	343.02	238.44	0.2000	A
8	19.11	5.3927	591.54	411.18	0.2000	A
9	19.81	5.2039	12.56	13.09	0.3000	A
10	21.06	4.8982	15.87	16.55	0.3000	
11	21.81	4.7317	377.10	393.18	0.3000	A
12	22.99	4.4928	390.70	271.57	0.2000	A
13	23.71	4.3573	17.12	47.59	0.8000	A
14	24.71	4.1836	341.73	237.54	0.2000	A
15	25.39	4.0741	94.59	82.19	0.2500	A
16	26.31	3.9332	24.92	25.99	0.3000	A
17	26.91	3.8471	182.02	221.42	0.3500	A
18	29.81	3.4801	59.98	41.69	0.2000	A
19	31.29	3.3199	86.73	75.36	0.2500	A
20	31.94	3.2540	25.55	22.20	0.2500	A
21	32.63	3.1860	74.61	90.76	0.3500	A
22	34.03	3.0586	35.45	24.64	0.2000	
23	34.59	3.0114	39.97	27.78	0.2000	A
24	36.38	2.8671	28.78	35.01	0.3500	A
25	37.41	2.7913	88.75	92.53	0.3000	A
26	38.59	2.7094	61.49	85.48	0.4000	A
27	39.18	2.6695	28.30	49.18	0.5000	A
28	39.81	2.6292	45.70	47.65	0.3000	A

D. Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-8

[Karagiariidi 2012](#), sintetizaron el ZIF-8 mediante la técnica solvotermal a 120 °C por 24 horas y dieron acceso al archivo cristalográfico para poder obtener el patrón de difracción de rayos X, sus planos y propiedades. Con ello, fue posible calcular el parámetro de red siendo una cúbica y las distancias interplanares, usando las siguientes ecuaciones:

Para el parámetro de red, tenemos:

$$a = \frac{\lambda}{2} \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\text{sen}^2(\theta)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Mientras que el cálculo de la distancia interplanar es:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Los resultados están descritos en la Tabla 9 y la simulación del difractograma se muestra la Figura 21;

Tabla 9 Principales picos característicos del ZIF-8

No.	Pico 2θ	$\text{sen}^2 \theta$	hkl	Intensidad [u.a.]	a [Å]	d [Å]
1	8.59	0.0056	101	1000	16.836	11.9048
2	12.27	0.0114	020	79	16.836	8.3838
3	14.92	0.0168	121	394	16.836	6.9062
4	21.25	0.0340	222	193	16.836	4.8539
5	22.68	0.0385	312	31	16.836	4.5621
6	24.64	0.0455	040	12	16.836	4.1965
7	28.87	0.0621	323	47	16.836	3.5921
8	31.45	0.0735	501	70	16.836	3.3018
9	34.58	0.0880	404	32	16.836	3.0176
10	35.68	0.0935	503	26	16.836	2.9275
11	36.8	0.0990	060	16	16.836	2.8450
12	37.78	0.1045	611	32	16.836	2.7691
13	39.09	0.1192	602	5	16.836	2.6611

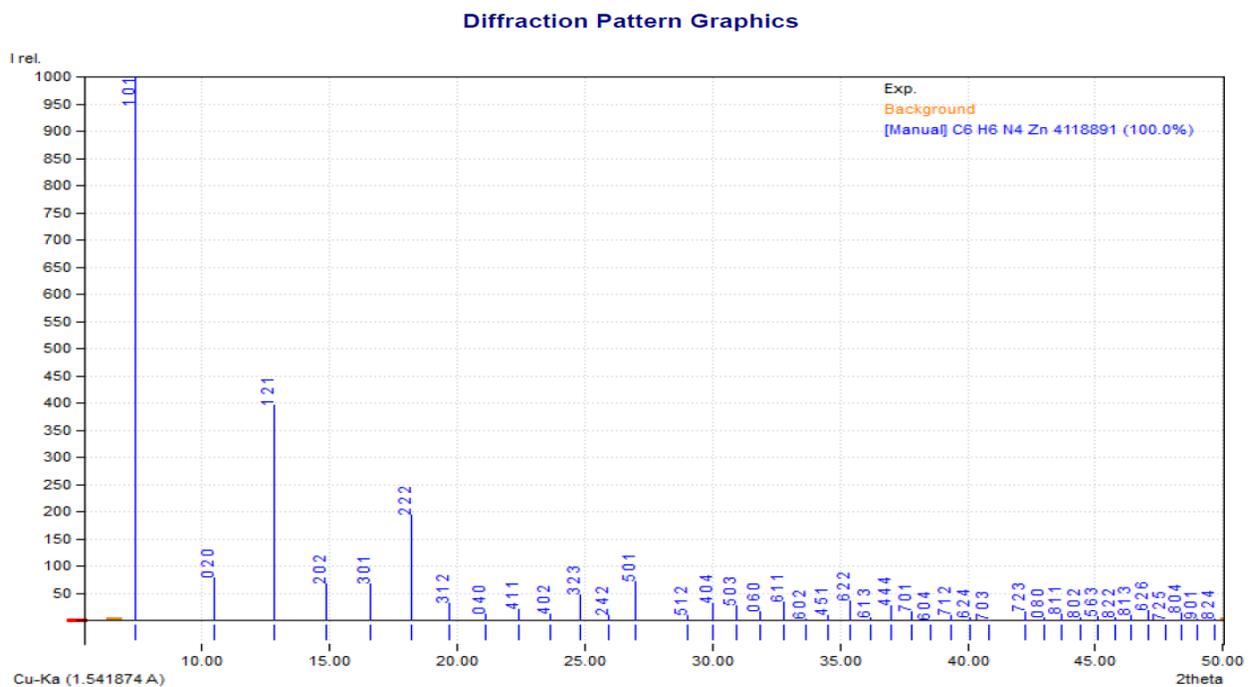
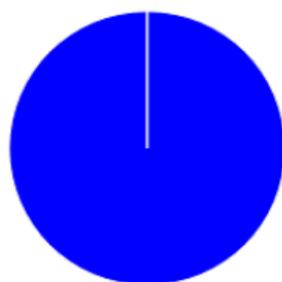


Figura 24 Simulación del Patrón de Difracción de Rayos X en polvos del ZIF-8

E. Reporte Match! para el ZIF-8

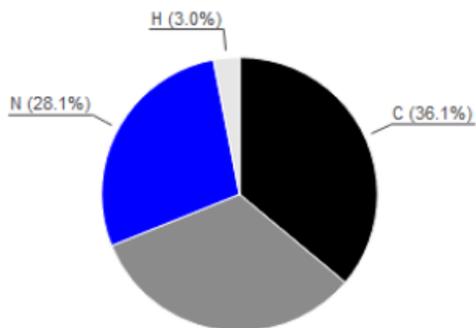
Analysis Results

Phase composition (Weight %)



4118891 (100.0%)

Elemental composition (Weight %)



Zn (32.8%)

Index	Amount (%)	Name
A	100.0	4118891
	n.a.	Unidentified peak area

Formula sum
C6 H6 N4 Zn

Element	Amount (weight %)
C	36.1% (*)
Zn	32.8%
N	28.1% (*)
H	3.0% (*)
*LE (sum)	67.2%

Details of identified phases

A: 4118891 (100.0 %)

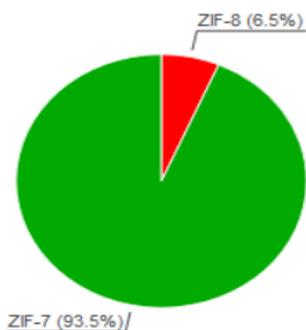
Formula sum	C6 H6 N4 Zn
Entry number	Manual
Total number of peaks	120
Space group	I -4 3 m
Crystal system	cubic
Unit cell	a= 16.8303 Å
I/Ic	11.02
Calc. density	0.834 g/cm ³
Color	colourless
Reference	Olga Karagiari, Marianne B. Lalonde, Wojciech Bury, Amy A. Sarjeant, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp, "Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers", Journal of the American Chemical Society 134, 18790-18796 (2012)

F. Reporte Match! para el ZIF-7 intercambiado de un ciclo

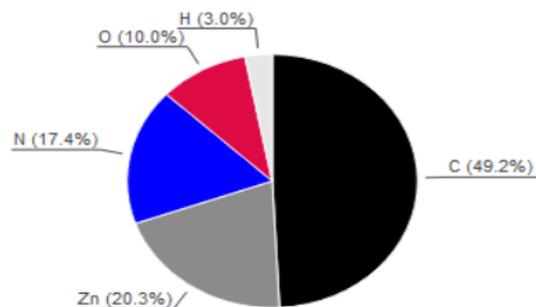
Se presentan dos resultados, los cuales presentan el método semicuantitativo utilizado en cada uno y las fracciones presentes de cada una de las fases. Por otra parte, la lista de picos es el mismo para ambos así como el difractograma presentado para un ciclo de intercambio.

Analysis Results

Phase composition (Weight %)



Elemental composition (Weight %)



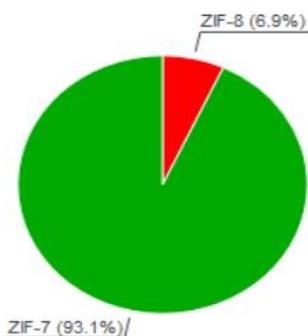
Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	6.5	ZIF-8	C ₆ H ₆ N ₄ Zn
B	93.5	ZIF-7	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O _{2.24} Zn
	21.9	Unidentified peak area	

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

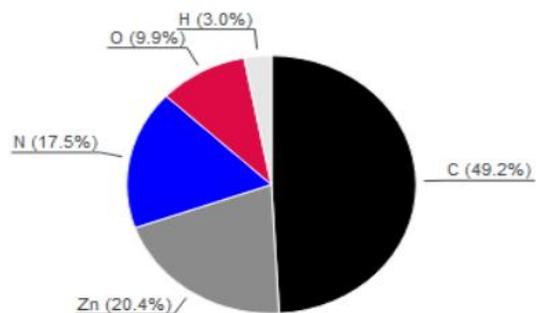
Element	Amount (weight %)
C	49.2% (*)
Zn	20.3%
N	17.4% (*)
O	10.0% (*)
H	3.0% (*)
*LE (sum)	79.7%

Analysis Results

Phase composition (Weight %)



Elemental composition (Weight %)



Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	6.9	ZIF-8	C ₆ H ₆ N ₄ Zn
B	93.1	ZIF-7	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O _{2.24} Zn
	22.4	Unidentified peak area	

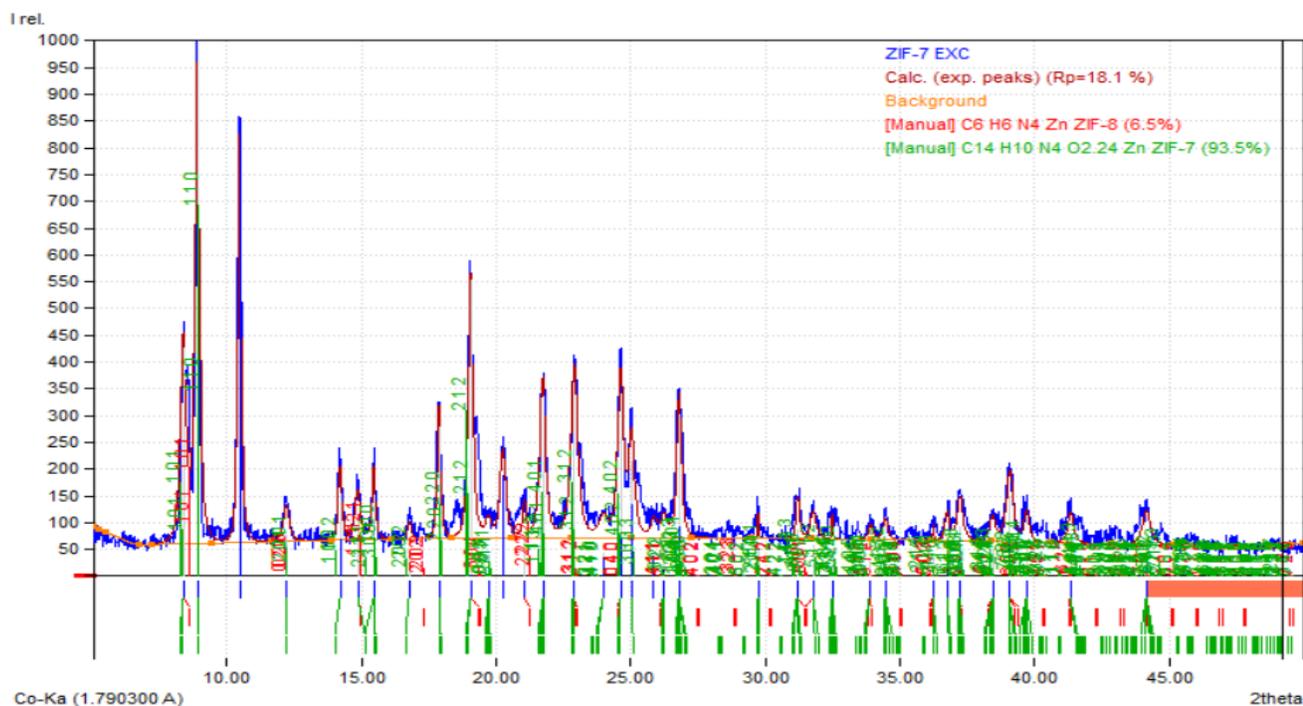
Amounts calculated by Toraya "Direct Derivation" (DD) analysis (H. Toraya, *Rigaku Journal* 34(1), 3-8 (2016))

Element	Amount (weight %)
C	49.2% (*)
Zn	20.4%
N	17.5% (*)
O	9.9% (*)
H	3.0% (*)
*LE (sum)	79.6%

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0 (peak height)	Counts (peak area)	FWHM	Matched
1	8.39	12.2370	395.47	153.05	0.3046	A,B
2	8.91	11.5177	1000.00	191.59	0.1508	B
3	10.49	9.7922	863.25	171.51	0.1564	
4	12.21	8.4135	86.31	26.30	0.2398	A,B
5	14.21	7.2346	170.06	39.09	0.1809	B
6	14.87	6.9199	98.36	31.24	0.2500	A,B
7	15.46	6.6530	143.73	27.40	0.1500	B
8	16.79	6.1313	50.00	11.71	0.1843	B
9	17.89	5.7571	293.17	66.75	0.1792	B
10	19.06	5.4053	490.47	186.35	0.2990	A,B
11	19.71	5.2287	48.56	26.53	0.4299	B
12	20.27	5.0882	196.15	49.96	0.2004	
13	21.07	4.8971	81.75	38.25	0.3682	A
14	21.74	4.7468	317.74	100.93	0.2500	B
15	22.91	4.5064	326.83	148.50	0.3576	A,B
16	23.99	4.3072	41.54	21.11	0.4000	B
17	24.64	4.1953	323.11	102.64	0.2500	A,B
18	25.04	4.1293	201.74	64.08	0.2500	B
19	25.87	3.9997	44.42	38.47	0.6815	
20	26.24	3.9435	26.80	6.48	0.1904	A,B
21	26.82	3.8605	297.01	102.45	0.2715	B
22	29.74	3.4881	62.70	17.86	0.2242	B
23	31.21	3.3271	96.18	33.23	0.2719	A,B
24	31.79	3.2685	55.66	17.68	0.2500	A,B
25	32.49	3.1999	59.14	28.13	0.3744	B
26	33.91	3.0691	41.10	15.35	0.2940	A,B
27	34.46	3.0216	51.59	17.47	0.2665	B
28	36.24	2.8782	37.14	15.61	0.3307	A,B
29	36.77	2.8385	57.39	12.42	0.1703	B
30	37.24	2.8036	92.51	51.88	0.4413	A,B
31	38.44	2.7192	48.33	15.35	0.2500	A,B
32	39.09	2.6757	141.71	54.02	0.3000	A,B
33	39.72	2.6353	61.90	15.73	0.2000	B
34	41.34	2.5359	68.50	48.32	0.5552	A,B
35	44.16	2.3811	67.31	61.89	0.7237	A,B

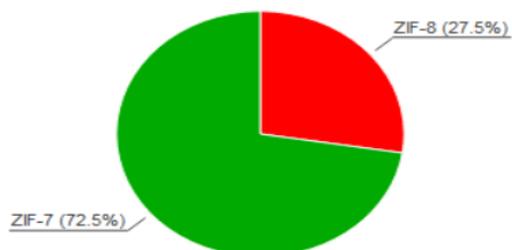
Diffraction Pattern Graphics



G. Reporte Match! para el ZIF-7 intercambiado 3 ciclos

Analysis Results

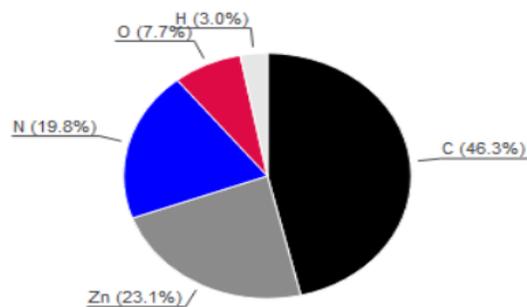
Phase composition (Weight %)



Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	27.5	ZIF-8	C ₆ H ₆ N ₄ Zn
B	72.5	ZIF-7	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O _{2.24} Zn
	19.7	Unidentified peak area	

Amounts calculated by RIR (Reference Intensity Ratio) method

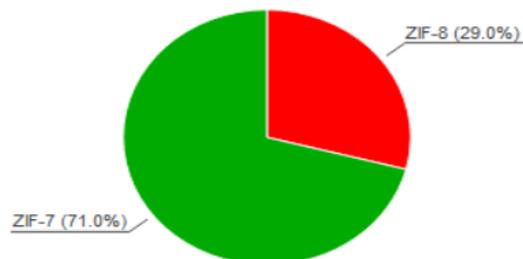
Elemental composition (Weight %)



Element	Amount (weight %)
C	46.3% (*)
Zn	23.1%
N	19.8% (*)
O	7.7% (*)
H	3.0% (*)
*LE (sum)	76.9%

Analysis Results

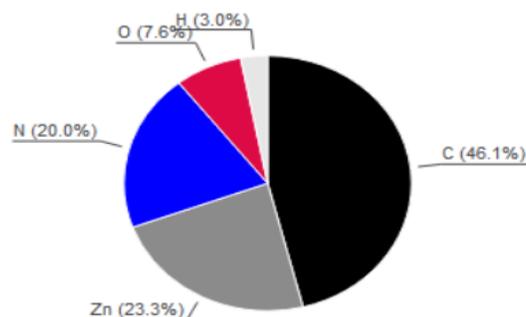
Phase composition (Weight %)



Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	29.0	ZIF-8	C ₆ H ₆ N ₄ Zn
B	71.0	ZIF-7	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O _{2.24} Zn
	20.7	Unidentified peak area	

Amounts calculated by Toraya 'Direct Derivation' (DD) analysis (H. Toraya, Rigaku Journal 34(1), 3-6 (2016).)

Elemental composition (Weight %)



Element	Amount (weight %)
C	46.1% (*)
Zn	23.3%
N	20.0% (*)
O	7.6% (*)
H	3.0% (*)
*LE (sum)	76.7%

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0 (peak height)	Counts (peak area)	FWHM	Matched
1	8.59	11.9526	541.22	152.68	0.3397	A,B
2	8.92	11.5112	354.16	76.77	0.2610	B
3	9.67	10.6203	1000.00	181.97	0.2191	
4	10.51	9.7736	109.51	120.77	1.3280	
5	10.93	9.3991	85.66	11.98	0.1684	
6	12.16	8.4514	104.01	28.32	0.3279	A,B
7	14.23	7.2270	280.84	77.09	0.3305	B
8	14.89	6.9084	175.03	37.46	0.2577	A
9	15.16	6.7860	152.23	31.59	0.2499	B
10	15.52	6.6296	148.45	48.28	0.3917	B
11	17.89	5.7571	191.70	78.09	0.4905	B
12	19.36	5.3237	371.00	196.29	0.6371	A,B
13	21.01	4.9097	207.69	82.79	0.4800	A
14	21.79	4.7360	236.95	106.26	0.5400	B
15	22.96	4.4977	262.78	157.11	0.7200	A,B
16	24.13	4.2826	106.82	53.22	0.6000	
17	25.30	4.0875	118.24	40.76	0.4152	B
18	25.96	3.9853	91.69	15.96	0.2096	A,B
19	26.74	3.8711	110.99	51.57	0.5595	B
20	28.36	3.6541	70.74	33.95	0.5779	B
21	29.05	3.5691	169.75	51.24	0.3635	A,B
22	39.31	2.6613	70.14	142.62	2.4487	A,B
23	39.76	2.6324	103.41	10.30	0.1200	B

Diffraction Pattern Graphics

