



# **UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**

## **CAMPUS TUXTEPEC**

---

**LICENCIATURA EN CIENCIA QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS  
POROSOS (MOF'S) CON POTENCIAL APLICACIÓN EN EL  
ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO O METANO**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Licenciado en Ciencias Químicas**

**PRESENTA:**

**BRANDON ALBERTO PULIDO HERNÁNDEZ**

**Director: Dr. Erick Adrián Juárez Arellano**

**SAN JUAN BAUTISTA TUXTEPEC, OAXACA, 2019.**

**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN****CAMPUS TUXTEPEC**

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 03 de diciembre de 2018

**Asunto:** Autorización de impresión de tesis

**M. E. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**  
**P R E S E N T E**

Sirva la presente para informarle que los miembros de la Comisión Revisora del trabajo de tesis del C. **BRANDON ALBERTO PULIDO HERNÁNDEZ**, pasante de la carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas con número de matrícula 12060004 revisó y aprobó el trabajo de investigación denominado "Síntesis y Caracterización de Compuestos Organometálicos Porosos (MOF'S) con Potencial Aplicación en el Almacenamiento de Hidrógeno o Metano" mismo que será presentado como prueba escrita del acto de recepción profesional, para obtener el Título de Licenciado en Ciencias Químicas.

Sin otro asunto en particular le agradecemos la atención a la presente.



**Atentamente**  
*terra uberrima, mens aperta*  
*B'ou Lo-tama, chi ji jú*

**Dra. Roxana Martínez Pascual**  
**Jefa de Carrera**  
**Licenciatura en Ciencias Químicas**



C.e.p. M. en C. Héctor López Arjona. Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.  
C.e.p. Archivo de la jefatura de carrera

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

**Campus Tuxtepec**  
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial  
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

**Campus Loma Bonita**  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN****CAMPUS TUXTEPEC**

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 26 de noviembre de 2018

Asunto: Autorización de impresión de tesis

**M. E. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
**JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**  
**P R E S E N T E**

Sirva la presente para informarle que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis presentada por Brandon Alberto Pulido Hernández (Matrícula 12060004) pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas, manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título "Síntesis y Caracterización de Compuestos Organometálicos Porosos (MOF'S) con Potencial Aplicación en el Almacenamiento de Hidrógeno o Metano" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante. El trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Erick A. Juárez Arellano.

Sin otro asunto en particular le agradecemos la atención a la presente.

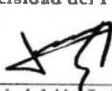
**Atentamente***terra uberrima, mens aperta**Bea. Lo tuma, chi ji ju*

  
Dr. Omar Viñas Bravo  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan

  
Dr. José Antonio Morales Serna  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan



  
Dr. Adolfo López Torres  
Profesor Investigador  
Universidad del Papaloapan

  
Dr. Erick Adrián Juárez Arellano  
Profesor Investigador  
Director de Tesis



Cep. M. en C. Hilmer López Arce, Vice-Rector Académico de la UNPA, por su encargo.  
Cep. Dra. Rosaura Martínez Pascual, Jefa de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

Campus Tuxtepec  
Calle Circuito Central, No.200, col. Parque Industrial  
C.P. 68301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

El presente trabajo, titulado “Síntesis y caracterización de compuestos Organometálicos Porosos (MOF’s) con Potencial Aplicación en el Almacenamiento de Hidrógeno o Metano” fue desarrollado en el laboratorio de Química Inorgánica e Instrumental de la Universidad del Papaloapan, Campus Tuxtepec y en LINAN-UNPA, bajo la dirección del Dr. Erick Adrián Juárez Arellano.

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer, antes que nada, a la **Universidad del Papaloapan**, por acogerme en su seno y permitirme desarrollar en él.

Agradezco al **Dr. Erick Adrián Juárez Arellano**, por darme la oportunidad de trabajar bajo su tutela, por brindarme su experiencia, sus consejos y conocimientos, y sobre todo, por la inmensa paciencia que me tuvo a lo largo de este proyecto.

A mis sinodales: **Dr. Omar Viñas Bravo**, **Dr. Adolfo López Torres**, **Dr. José Antonio Morales Serna**, por sus acertadas observaciones, sugerencias, y por ayudar a que mi trabajo mejorase sustancialmente.

Agradezco a todos, profesores y amigos que me acompañaron en este largo trayecto. A Lipe, Gaby, Fanni, Celia, Xhu y Coyo. A Shardy, Héctor, Sari, Joaco, Clary. A la Dra. Lety, al Dr. Aurelio. A todos ustedes y a todos los que olvido en este momento. Gracias.

Quisiera agradecer muy especialmente a mi familia. A mi padre, por inculcarme esas ganas de saber y de conocer, por ser el gigante sobre el cuál sé que siempre podré apoyarme. Por enseñarme a afrontar la vida con una sonrisa. Gracias mi joven trueno. A mi madre, mujer de corazón de sol y flores. Gracias por brindarme tu calidez y tu Amor incondicional. Por enseñarme la importancia de la perseverancia y del corazón. Gracias mamá. A mi manita, porque no me imagino como pudiese haber sobrevivido a las peripecias de la vida de adulto sin ti. A veces pareces tú la hermana mayor. Gracias por todo mi chulita. A Mayuquis (“chiquistrikis”), por ser mi amiga, contigo descubrí lo que es tener una estrellita acompañándote sin haber viajado al espacio.

A ti, Chechybelli, a ti que me brindaste tu amistad, tu cariño y tu corazón. Gracias por permitirme conocer tu Alma y por acrecentar la flama de la mía. Por ayudarme a ser un mejor estudiante y por la resonancia que nuestros espíritus experimentaron al conocerse. Gracias por todo.

Gracias a todos.

## DEDICATORIA

A la **FUERZA UNA**.

Directora del flujo energético del universo.

«Los labios del conocimiento permanecen cerrados, excepto para el oído capaz de comprender.»

*El Kybalion.*

## ÍNDICE

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>LISTA DE TABLAS</b>                                           | <b>I</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>                                          | <b>II</b> |
| <b>RESUMEN</b>                                                   | <b>V</b>  |
| 1. INTRODUCCIÓN                                                  | 1         |
| 2. ANTECEDENTES                                                  | 2         |
| 2.1 COMBUSTIBLES FÓSILES Y EL CALENTAMIENTO GLOBAL               | 2         |
| 2.2 ENERGÍAS ALTERNATIVAS                                        | 3         |
| 2.2.1 METANO COMO GAS NATURAL Y FUENTE ENERGÉTICA                | 5         |
| 2.3 MATERIALES ORGANOMETÁLICOS POROSOS (MOF'S)                   | 6         |
| 3. MARCO TEÓRICO                                                 | 14        |
| 3.1 HIDRÓGENO Y METANO                                           | 14        |
| 3.1.1 ENERGÍAS ALTERNATIVAS                                      | 14        |
| 3.1.2 EL HIDRÓGENO Y METANO COMO FUENTE DE ENERGÍA               | 15        |
| 3.1.3 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y METANO                       | 15        |
| 3.1.3.1 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO                              | 15        |
| 3.1.3.1 ALMACENAMIENTO DE METANO                                 | 17        |
| 3.2 MOF's                                                        | 18        |
| 3.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS (MOF'S) | 18        |
| 3.2.1.1 TAMAÑOS DE PORO                                          | 19        |
| 3.2.1.2 INTERPENETRACIÓN DE LA ESTRUCTURA.                       | 19        |
| 3.2.1.3 FLEXIBILIDAD DE LA ESTRUCTURA                            | 19        |
| 3.2.1.4 CENTROS METÁLICOS EXPUESTOS                              | 20        |
| 3.2.1.5 VERSATILIDAD ESTRUCTURAL                                 | 21        |
| 3.2.1.5 SUPERFICIES ESPECÍFICAS                                  | 22        |
| 3.2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS MOF's                    | 22        |
| 3.2.2.1 SÍNTESIS SOLVOTERMAL                                     | 23        |
| 3.2.2.1.1 RECIPIENTES DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS SOLVOTERMAL   | 23        |
| 3.2.2.2 OTROS MÉTODOS DE SÍNTESIS                                | 25        |
| 3.2.3 ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS GASEOSAS                            | 27        |
| 4. JUSTIFICACIÓN                                                 | 30        |
| 5. HIPÓTESIS                                                     | 31        |
| 6. OBJETIVOS                                                     | 32        |
| 7. EQUIPOS Y REACTIVOS                                           | 33        |
| 8. METODOLOGÍA                                                   | 34        |
| 8.1 SÍNTESIS SOLVOTERMAL                                         | 34        |
| 8.1.1 SISTEMA Zn-DHTP                                            | 36        |
| 8.1.2 SÍNTESIS Cu -DHTP                                          | 36        |
| 8.1.3 SÍNTESIS Zn/Cu-DHTP                                        | 36        |
| 8.1.4 SÍNTESIS Al -DHTP                                          | 36        |
| 8.1.5 SÍNTESIS Ag -DHTP                                          | 37        |
| 8.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X                                        | 37        |
| 8.2.1 FENOMENO DE DIFRACCIÓN                                     | 37        |
| 8.2.2 PRODUCCIÓN DE RAYOS X                                      | 38        |
| 8.2.3 LEY DE BRAGG                                               | 39        |
| 8.2.4 MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE POLVOS                             | 40        |
| 8.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)                             | 41        |
| 8.3.1 REGIONES DEL INFRARROJO                                    | 41        |
| 8.3.2 FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA DE IR                             | 42        |
| 8.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)                    | 44        |
| 8.5 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL (BET)                     | 45        |
| 8.5.1 BET (Brunauer, Emmett y Teller)                            | 45        |
| 8.5.2 MÉTODO BET                                                 | 47        |
| 8.5.3 TRATAMIENTO PRE-MEDICIÓN                                   | 47        |

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.5.4 MEDICIÓN                                                                            | 49  |
| 9. RESULTADOS Y DISCUSIONES                                                               | 50  |
| 9.1 SÍNTESIS SOLVOTERMAL/MOF'S                                                            | 50  |
| 9.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Zn-DHTP                                                   | 50  |
| 9.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Zn-DHTP                                                    | 51  |
| 9.2.2 ESPECTROSCOPIA IR DE Zn-DHTP                                                        | 53  |
| 9.2.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Zn-DHTP                                | 54  |
| 9.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Zn-DHTP POST TRATAMIENTO TÉRMICO                           | 57  |
| 9.2.4.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn-DHTP80                                                  | 58  |
| 9.2.4.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn-DHTP80 POR EL MÉTODO Le Bail                          | 60  |
| 9.2.4.3 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn-DHTP200                                                 | 62  |
| 9.2.4.4 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn-DHTP200 POR EL MÉTODO DE Le Bail                      | 63  |
| 9.2.5 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Zn-DHTP POR EL MÉTODO DE BET               | 64  |
| 9.3 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP                                                | 66  |
| 9.3.1 DIAGRAMA DE FASE COMO EXPLICACIÓN A LA VARIACIÓN EN EL SISTEMA Zn,Cu-DHTP           | 67  |
| 9.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Zn,Cu-DHTP                                                 | 69  |
| 9.3.2.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 1 Y 2                            | 71  |
| 9.3.2.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 1 Y 2 POR EL MÉTODO DE Le BAIL | 72  |
| 9.3.2.3 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 3                                | 73  |
| 9.3.2.4 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 3 POR EL MÉTODO DE Le Bail     | 74  |
| 9.3.3 ESPECTROSCOPIA IR DE Zn,Cu-DHTP                                                     | 75  |
| 9.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Zn,Cu-DHTP                             | 76  |
| 9.3.5 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP POR EL MÉTODO DE BET            | 79  |
| 9.4 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Cu-DHTP                                                   | 81  |
| 9.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Cu-DHTP                                                    | 81  |
| 9.4.1.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Cu-DHTP                                                    | 83  |
| 9.4.1.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Cu-DHTP POR EL MÉTODO DE Le BAIL                         | 83  |
| 9.4.2 ESPECTROSCOPÍA IR DE Cu-DHTP                                                        | 84  |
| 9.4.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Cu-DHTP                                | 86  |
| 9.4.4 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Cu-DHTP POR EL MÉTODO DE BET               | 87  |
| 9.5 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Ag-DHTP                                                   | 89  |
| 9.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Ag-DHTP                                                    | 89  |
| 9.5.2 ESPECTROSCOPÍA IR DE Ag-DHTP                                                        | 90  |
| 9.5.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Ag-DHTP                                | 92  |
| 9.6 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Al-DHTP                                                   | 93  |
| 9.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Al-DHTP                                                    | 93  |
| 9.6.1.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Al-DHTP                                                    | 94  |
| 9.6.1.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Al-DHTP POR EL MÉTODO DE Le BAIL                         | 94  |
| 9.6.2 ESPECTROSCOPIA IR DE Al-DHTP                                                        | 96  |
| 9.6.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Al-DHTP                                | 97  |
| 9.6.3 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Al-DHTP POR EL MÉTODO DE BET               | 98  |
| 9.7 MECANISMO GENERAL DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS METAL-ORGÁNICOS:                      | 100 |
| 10. CONCLUSIONES                                                                          | 103 |
| 11. PERSPECTIVAS                                                                          | 105 |
| 12. BIBLIOGRAFÍA                                                                          | 106 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Clasificación de energías alternativas de acuerdo a su carácter renovable o no renovable. ....                    | 5  |
| <b>Tabla 2.</b> Comparación de los distintos métodos de síntesis para MOF's (Bazán B., 2012). ....                                | 26 |
| <b>Tabla 3.</b> Comparación de las características de la fisisorción y la quimisorción <sup>70,71</sup> . ....                    | 27 |
| <b>Tabla 4.</b> Lista de reactivos utilizados para la síntesis.....                                                               | 33 |
| <b>Tabla 5.</b> Equipos utilizados para la síntesis. ....                                                                         | 33 |
| <b>Tabla 6.</b> Regiones del espectro infrarrojo.....                                                                             | 42 |
| <b>Tabla 7.</b> Productos de síntesis por el método solvotermal. ....                                                             | 50 |
| <b>Tabla 8.</b> Resultados de la indexación del programa DICVOL del patrón de difracción de rayos X de la muestra Zn-DHTP80. .... | 58 |
| <b>Tabla 9.</b> Resultado de la indexación del programa TREOR del patrón de difracción de rayos X de la muestra Zn-DHTP80. ....   | 59 |
| <b>Tabla 10.</b> Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X de la muestra Zn-DHTP200 (ZnO).....              | 62 |
| <b>Tabla 11.</b> Parámetros de red y sistema cristalino del compuesto ZnO reportado en la ICSD# 670886.....                       | 62 |
| <b>Tabla 12.</b> Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Zn,Cu-DHTP, síntesis 1 y 2.....      | 71 |
| <b>Tabla 13.</b> Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Zn,Cu-DHTP, síntesis 3. ....         | 73 |
| <b>Tabla 14.</b> Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Cu-DHTP.....                         | 83 |
| <b>Tabla 15.</b> Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Al-DHTP. ....                        | 94 |
| <b>Tabla 16.</b> Área superficial reportadas del MOF MIL-53 (Aluminio-Ácido teraftálico) en distintos trabajos. ....              | 99 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Efecto Invernadero. El cambio de longitud de onda es representado en la figura con flechas azules y rojas. Estas ilustran la diferencia entre la luz que incide en la superficie terrestre (azul: visible y ultravioleta) y la que es reflejada por la superficie terrestre una vez que se ha calentado (roja: infrarrojo). (Caballero, M. et al., 2007). <sup>3</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 3  |
| <b>Figura 2.</b> Crecimiento global de energías renovables comparado con el consumo total de energía final. Tomada de la Red de Políticas de Energías Renovables para el siglo 21 (REN21). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 4  |
| <b>Figura 3.</b> Participación de las energías renovables en la capacidad instalada mundial en 2016. Fuente: Elaborado por SENER, con información de Renewable Energy Statics 2017. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 4  |
| <b>Figura 4.</b> Yacimiento de lulitas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 6  |
| <b>Figura 5.</b> MOF-74: a) Representación de SBU (unidad de construcción secundaria); b) SBU de Zn mostrados como poliedros; y c) Vista del armazón cristalino con SBU inorgánicas unidas entre sí a través del anillo de benceno del ácido-2,5-dihidroxiteraftálico. (Se han omitido moléculas huésped de DMF y H <sub>2</sub> O para mayor claridad). Condiciones de dibujo: rojo= O, azul = Zn, negro = C. (Rosi L. N. et al., 2005). <sup>179</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 9  |
| <b>Figura 6.</b> Celda unidad del HKUST-1. (Condiciones de dibujo: O= esferas color rojo, C= esferas color gris, Cu= esferas color azul). (Kuen-Song et al., 2012). <sup>32</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 10 |
| <b>Figura 7.</b> Al-soc-MOF. (Condiciones de dibujo: Oxo-centered trinuclear = SBU prisma trigonal del clúster de Aluminio (III), H <sub>4</sub> L1= Ligante tetracarboxilato, Al-soc-MOF-1= celda unitaria del MOF). (Eddaoudi, M. et. al, 2015). <sup>40</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 11 |
| <b>Figura 8.</b> a) Esquema de reacción general de la transformación del alquino terminal y el CO <sub>2</sub> en un ácido propiólico. b) Esquema de la reacción experimental llevándose a cabo la transformación del 1-etinilbenceno y CO <sub>2</sub> a ácido-3-fenilpropiólico. El lugar del composito Ag-MIL-100 (Fe) en la reacción tiene lugar en el proceso de catálisis .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 12 |
| <b>Figura 9.</b> Mecanismo de reacción propuesto para la transformación del alquino terminal y el CO <sub>2</sub> en un ácido propiólico. <sup>41</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 13 |
| <b>Figura 10.</b> Clasificación de las energías alternativas (Posso F., 2002). <sup>42</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 14 |
| <b>Figura 11.</b> Esquema de la interpenetración de la estructura en un material MOF. (Orcajo M. G. et al., 2012). <sup>56</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 19 |
| <b>Figura 12.</b> Esquema del sistema de poros de: a) MIL-53 tras la síntesis; b) MIL-53 tras la evacuación; y c) MIL-53 con agua adsorbida. <sup>59</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 20 |
| <b>Figura 13.</b> a) La unidad de construcción secundaria formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. La unión de estas SBUs con ligandos lineales producen el tipo de red pcu, independientemente de la longitud del ligando. b) Dos átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una SBU cuya forma simplificada es un cuadrado. La combinación de estas unidades con ligando triangulares puede dar lugar al menos a dos tipos de redes, pto y tbo. La letra a detrás del nombre de las redes representadas a la derecha de la figura denota que estas son las representaciones aumentadas de las susodichas redes, lo que significa que los nodos son remplazados por las figuras geométricas correspondientes a su número y forma de coordinación (Gándara F, 2012). .... | 21 |
| <b>Figura 14.</b> Ejemplos de disolventes orgánicos polares utilizados en el método de síntesis solvotermal....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 23 |
| <b>Figura 15.</b> Esquema ilustrativo del sistema conformado por el recipiente de reacción y el encamisado de teflón utilizado en la síntesis solvotermal. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 24 |
| <b>Figura 16.</b> Esquema de adsorción: a) Monocapa; b) Multicapa.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 28 |
| <b>Figura 17.</b> Esquema de adsorción para H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y Ar de MOF ultramicroporoso con alta concentración de Cu (II). Las líneas punteadas corresponden a los resultados experimentales. Las líneas continuas a simulaciones de gran canónico Monte Carlo (GCMC). <sup>73</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 29 |
| <b>Figura 18.</b> Clasificación de los tipos de isothermas adjudicados por la IUPAC después de 1984. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 29 |
| <b>Figura 19.</b> Equipos utilizados en el proceso de síntesis solvotermal. De izquierda a derecha: Reactores y encamisados de teflón, horno y centrífuga. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 34 |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama del procedimiento de síntesis solvotermal .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 35 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 21.</b> Fenómeno de difracción. Los puntos en negro representan la interferencia constructiva (en fase), los puntos en blanco la interferencia destructiva (contrafase). La interferencia constructiva genera el patrón de difracción.....                                            | 38 |
| <b>Figura 22.</b> Esquema de un tubo convencional de rayos X y el principio de generación de estos. ....                                                                                                                                                                                        | 39 |
| <b>Figura 23.</b> Descripción gráfica del modelo de Bragg. Este ejemplo muestra secuencias de planos del mismo espaciado pero formados por distintos tipos de átomos separados por $d$ . <sup>75</sup> .....                                                                                    | 40 |
| <b>Figura 24.</b> Difractómetro Bruker D8 Advance Cu K $\alpha$ 1 y K $\alpha$ 2 .....                                                                                                                                                                                                          | 41 |
| <b>Figura 25.</b> Tipos de vibraciones moleculares. El signo (+) indica un movimiento del plano de la página hacia el lector, el signo (-) indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.....                                                                               | 43 |
| <b>Figura 26.</b> Espectrómetro de Infrarrojo Perkin-Elmer spectrum 100 FTIR.....                                                                                                                                                                                                               | 43 |
| <b>Figura 27.</b> Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un equipo DSC. ....                                                                                                                                                                                                       | 45 |
| <b>Figura 28.</b> DSC 250 Discovery TA.....                                                                                                                                                                                                                                                     | 45 |
| <b>Figura 29.</b> Tipos de isotermas de adsorción. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 47 |
| <b>Figura 30.</b> Celda de vidrio utilizada en la medición de área superficial por el método de BET. ....                                                                                                                                                                                       | 48 |
| <b>Figura 31.</b> Equipo de BET BELL master. Permite la medición de dos muestras simultáneamente (izquierda) o de una sola (derecha). El puerto 1 y 3 es para las muestras y el puerto 2 sirve como referencia.....                                                                             | 49 |
| <b>Figura 32.</b> Difractograma del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                              | 52 |
| <b>Figura 33.</b> Difractogramas del sistema Zn-DHTP tomados de: a) Galicia, J. et al. y b) Díaz-García, M. et al. <sup>19, 82</sup> .....                                                                                                                                                      | 52 |
| <b>Figura 34.</b> Espectro de infrarrojo del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                     | 53 |
| <b>Figura 35.</b> Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP.....                                                                                                                                                                                                           | 55 |
| <b>Figura 36.</b> Análisis por TGA del MOF Zn-DHTP (Zn-MOF-74) realizado por Díaz-García, M. et al. Nótese que alrededor de 100°C se efectúa la primera pérdida de peso que podría corresponder a la pérdida de agua.....                                                                       | 55 |
| <b>Figura 37.</b> Efecto del tratamiento térmico (TT) en la morfología de la muestra de Zn-DHTP. Ordenada de izquierda a derecha: producto de la síntesis solvotermal, sometida a TT de 80°C y sometida a TT de 200°C. ....                                                                     | 56 |
| <b>Figura 38.</b> Difractograma del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP después de ser sometido a TT por 3h a 80°C. ....                                                                                                                                                                   | 57 |
| <b>Figura 39.</b> Resultado del refinamiento del sistema Zn-DHTP80 por el método de Le Bail. ....                                                                                                                                                                                               | 60 |
| <b>Figura 40.</b> Difractograma del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP después de ser sometido a TT durante 3h a 200°C.....                                                                                                                                                               | 61 |
| <b>Figura 41.</b> Resultado del refinamiento del sistema Zn-DHTP200 por el método Le Bail. ....                                                                                                                                                                                                 | 63 |
| <b>Figura 42.</b> Isotherma de adsorción-desorción del sistema Zn-DHTP evaluado por el método de BET. ....                                                                                                                                                                                      | 64 |
| <b>Figura 43.</b> Isotermas de adsorción del sistema Zn-DHTP tomadas de: a) Díaz-García, M. et al. y b) Srinivas, G. et al. <sup>83, 90</sup> . ....                                                                                                                                            | 65 |
| <b>Figura 44.</b> Reactores y recipientes de teflón utilizados en la síntesis solvotermal. ....                                                                                                                                                                                                 | 66 |
| <b>Figura 45.</b> Representación de un diagrama de fases eutéctico binario ( $\alpha$ representa el porcentaje de Zn y $\beta$ el porcentaje de Cu).....                                                                                                                                        | 67 |
| <b>Figura 46.</b> Morfología de las muestras de los sistemas: Izquierda: Sistema Zn-DHTP; derecha; Sistema Zn,Cu-DHTP.....                                                                                                                                                                      | 68 |
| <b>Figura 47.</b> Difractograma del producto de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP.....                                                                                                                                                                                                   | 69 |
| <b>Figura 48.</b> Difractograma del producto de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                      | 70 |
| <b>Figura 49.</b> Difractogramas del producto de síntesis del sistema Zn,Co-DHTP a diferente relación Zn:Co tomados de Botas, J. A. et al. El porcentaje de Co se muestra en cada difractograma, siendo MOF-74 la muestra que no contiene Co y Co100-MOF-74 la muestra que no contiene Zn. .... | 70 |
| <b>Figura 50.</b> Resultado del refinamiento de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP por el método Le Bail. ....                                                                                                                                                                            | 72 |
| <b>Figura 51.</b> Resultado del refinamiento de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP por el método Le Bail. ....                                                                                                                                                                                | 74 |
| <b>Figura 52.</b> Espectro de infrarrojo de los productos de síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP comparados con el ligante DHTP.....                                                                                                                                                                | 75 |
| <b>Figura 53.</b> Termograma de DSC de los productos de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP. ....                                                                                                                                                                                          | 77 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 54.</b> Termograma de DSC del producto de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 78  |
| <b>Figura 55.</b> Termograma de TGA del producto de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 78  |
| <b>Figura 56.</b> Isotherma de adsorción-desorción del sistema Zn,Cu-DHTP 1 y 2. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 80  |
| <b>Figura 57.</b> Isotherma de adsorción-desorción del sistema Zn,Cu-DHTP3. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 80  |
| <b>Figura 58.</b> Difractograma del producto de síntesis del sistema Cu-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 82  |
| <b>Figura 59.</b> Difractograma de los materiales Cu-MOF74 (Cu-DHTP). a): Cu-MOF74 presentado por Jiang, H. et al. La nomenclatura eth e iso corresponden al alcohol utilizado en el sistema de solvente (etanol e isopropanol respectivamente). Los números 65 y 80 corresponden a la temperatura utilizada. b): Cu-MOF74 presentado por Calleja, G. et al. En este caso el alcohol utilizado en el sistema de solvente fue propanol y la temperatura fue de 80 °C. ....                                                                                                  | 82  |
| <b>Figura 60.</b> Resultado del refinamiento del sistema Cu-DHTP por el método Le Bail. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 83  |
| <b>Figura 61.</b> Espectro infrarrojo del producto de síntesis del sistema Cu-DHTP comparado con el ligante DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 85  |
| <b>Figura 62.</b> Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Cu-DHTP.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 86  |
| <b>Figura 63.</b> Termograma de TGA y DTA de MOF-74 (Ni) y MOF-74 (Co). Tomados de Lin Kuen-Song et al. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 87  |
| <b>Figura 64.</b> Isotherma de adsorción-desorción del sistema Cu-DHTP por el método de BET.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 88  |
| <b>Figura 65.</b> Isothermas de adsorción-desorción de muestras de Cu-DHTP. Reportadas por Jiang, H. et al. Los términos iso-80, eth-80 y eth-65 se refieren a la utilización de isopropanol y etanol en el sistema de solvente y al empleo de temperaturas de 80 y 65 °C.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 89  |
| <b>Figura 66.</b> Difractograma del producto de síntesis del sistema Ag-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 90  |
| <b>Figura 67.</b> Espectro de infrarrojo del producto de síntesis del sistema Ag-DHTP.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 91  |
| <b>Figura 68.</b> Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Ag-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 92  |
| <b>Figura 69.</b> Difractograma del producto de síntesis del sistema Al-DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 93  |
| <b>Figura 70.</b> Resultado del refinamiento del sistema Al-DHTP por el método Le Bail. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 95  |
| <b>Figura 71.</b> Muestra del material del sistema Al-DHTP. Se considera que la división de colores que se observa corresponde a las distintas fases cristalinas presentes en el material.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 95  |
| <b>Figura 72.</b> Espectro de infrarrojo del producto de síntesis del sistema Al-DHTP comparado con el ligante DHTP. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 96  |
| <b>Figura 73.</b> Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Al-DHTP.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 97  |
| <b>Figura 74.</b> Isotherma de adsorción-desorción del sistema Al-DHTP por el método de BET.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 98  |
| <b>Figura 75.</b> Isotherma de adsorción-desorción del MOF MIL-53. Presentada por Mishra, P. et al. <sup>104</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 99  |
| <b>Figura 76.</b> Mecanismo general de formación de complejos metal-orgánicos: a) Desprotonación de los grupos carboxilos; b) formación del híbrido de resonancia; c) desprotonación de los grupos hidroxilo; d) y e) posibles formas de unión del ligante con los centros metálicos y f) forma de unión del ligante y el metal reportada para el MOF-74 <sup>17,106</sup> . Las formas de unión no se restringen a las mostradas en la figura. Se excluyó la participación de DMF como ligante. Condiciones de dibujo: Esfera azul = centros metálicos (Zn, Cu, Al). .... | 101 |
| <b>Figura 77.</b> Estructura Mg-MOF-74 formada por la reacción del ligante DHTP y Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O. Los átomos de C se muestran en gris, los átomos de O en rojo, los átomos de Mg hexacoordinados y los ligandos terminales en rosa, y los átomos de Mg de pentacoordinados en azul. Los átomos de H y los ligandos terminales en el fragmento en la parte superior derecha se omiten para mayor claridad. <sup>106</sup> ...                                                                                                         | 102 |

## RESUMEN

El aumento en el consumo de combustibles fósiles ha generado un incremento en la temperatura global del planeta debido a la elevada producción de gases de efecto invernadero. Esto ha provocado que se considere el uso de fuentes de energía alternativas en busca de reducir la contaminación ambiental generada por este tipo de combustibles. Moléculas gaseosas como el hidrógeno o metano se han perfilado como una fuente prometedora de energía debido a su bajo factor de contaminación y su capacidad energética. Estos factores convierten a estas moléculas en una excelente opción como sustitutos de los derivados del petróleo en vehículos impulsados por motores de combustión. Sin embargo, debido a la ineficiencia de los métodos de almacenamiento actuales no se ha completado el proceso de transición a la fase de aplicación. Los MOF's (Metal organic frameworks) son materiales constituidos por unidades de metal (átomos aislados o clústers) que están conectados entre sí por medio de ligantes orgánicos, que a su vez se enlazan a los átomos metálicos por medio de enlaces covalentes coordinados. Las características específicas de los MOF's, como la capacidad para formar redes cristalinas, su versatilidad estructural, tamaños de poros, su estabilidad mecánica y térmica y elevadas áreas superficiales, los han transformado en una alternativa para el almacenamiento de distintos tipos de moléculas gaseosas, entre ellos el hidrógeno y metano. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis solvothermal aplicada a cationes metálicos ( $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  y  $\text{Al}^{+3}$ ) y el ligante funcionalizado ácido-2,5-dihidroxitereftálico, en busca de la formación de MOF's que sirvan como sistemas almacenadores.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el panorama actual, el aumento en el consumo mundial de gasolina y diésel ha hecho que se consideren las repercusiones que esto podría tener para la especie humana y para el planeta en general. La sostenibilidad del petróleo como fuente de energía se ve amenazada por la creciente demanda de este. Así mismo, la quema de estos combustibles fósiles ha provocado un incremento en la producción de gases como el  $\text{CO}_2$ , cuyo efecto en el medio ambiente y ecosistemas es preocupante.<sup>1</sup> Por todo ello hay en curso hoy en día una serie de proyectos de investigación enfocados al desarrollo de fuentes alternativas de combustible y energía. Entre dichos proyectos se encuentra el desarrollo de materiales cristalinos cuya estructura porosa permita el almacenamiento de moléculas gaseosas (metano e hidrógeno) para el posterior uso de estas como fuentes de energía. Los materiales cristalinos mencionados son denominados MOF's (Metal-organic framework) por sus siglas en inglés.

Los MOF's son moléculas compuestas por centros metálicos y especies orgánicas denominadas ligantes, cuya unión a los centros metálicos hace posible la formación de redes cristalinas ordenadas de forma periódica. Cabe mencionar que estos ligantes están unidos al centro metálico por enlaces covalentes coordinados. El almacenamiento de estas moléculas gaseosas como hidrógeno y metano se da por medio de adsorción física a través de interacciones de Van der Waals (Fuerzas intermoleculares).<sup>2</sup>

Las capacidades estructurales de los MOF's abren la posibilidad a la aplicación de moléculas gaseosas como formas alternativas de energía, pues algunas de estas dependen de la capacidad de un material para almacenar moléculas que sirvan como fuentes energéticas (capacidad que presentan los MOF's). Su desarrollo e implementación tienen el potencial de generar un impacto positivo en el medioambiente futuro.

## 2. ANTECEDENTES

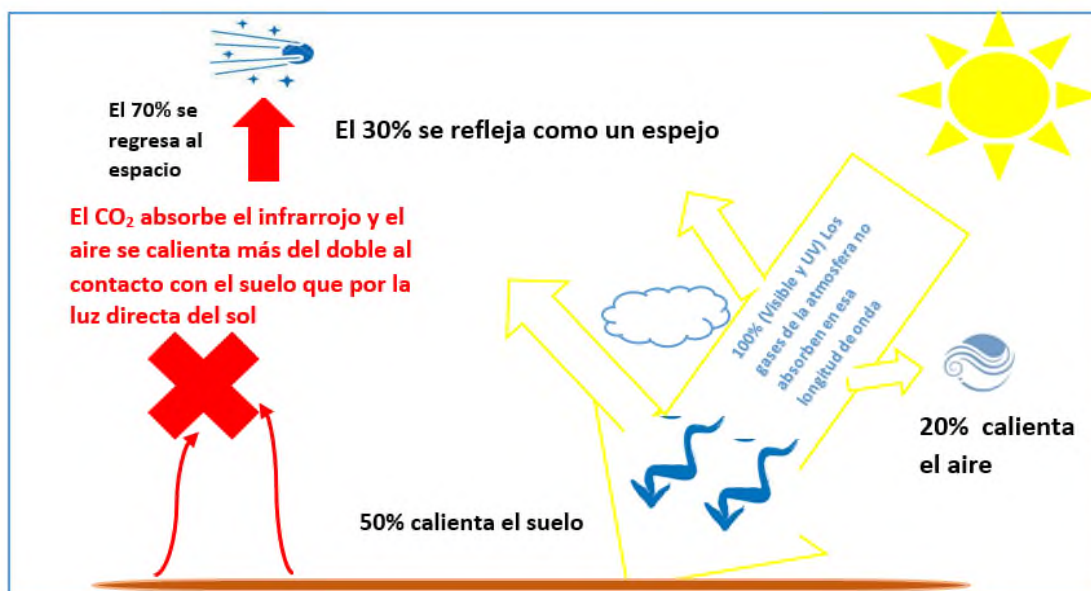
### 2.1 COMBUSTIBLES FÓSILES Y EL CALENTAMIENTO GLOBAL

El calentamiento global es un fenómeno atendido desde aproximadamente unas cuatro décadas atrás. Inmediatamente no representó un tema de importancia incluso para los sectores científicos. Con el tiempo (e investigaciones) se demostró que merecía una vigilancia más cercana a la que se le había conferido. Provocado en gran medida por el intenso efecto invernadero antropogénico actual (fenómeno en el cual parte de la radiación proveniente del sol queda atrapada en la atmosfera debido a gases de efecto invernadero (GEI) como el  $\text{CO}_2$  (figura1)). El calentamiento global consiste en un aumento en la temperatura global del planeta, aumento cuyas consecuencias se han visto reflejadas en el derretimiento de glaciares, tanto en las montañas como en los casquetes polares (Ártico y Antártico), el aumento en los niveles del mar (efecto directo del anterior), y en el cambio climático.<sup>3</sup>

Svante Arrhenius, físico y químico Sueco, fue el primero en proponer en 1896 que la quema de combustibles fósiles generaría un aumento considerable en la producción de dióxido de carbono, que a su vez, produciría a lo largo del tiempo un aumento en las temperaturas de la Tierra. Arrhenius fue el primer científico en establecer una relación entre las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera y la temperatura del planeta. Más tarde, en 1958, Charles Keeling se convertiría en uno de los pioneros del calentamiento global al generar las primeras evidencias del incremento progresivo en las concentraciones de dióxido de carbono en el aire. Realizando sus mediciones en una estación meteorológica a 3,000 metros de altura en Mauna Loa, en Hawái.<sup>4</sup>

En los más recientes 400,000 años, el clima ha oscilado entre periodos glaciares (donde la temperatura ha llegado a ser 8°C menor que la actual) e interglaciares (en el cual nos encontramos nosotros, y que ha estado incluso a 2 o 3 °C por encima de la temperatura actual). Dichas permutaciones se han relacionado con los ciclos Milankovitch, que a su vez han sido ligados con las concentraciones de  $\text{CO}_2$  presente en la atmosfera. Así pues, un periodo interglaciar corresponde a una mayor intensidad

del efecto invernadero (mayor concentración de  $\text{CO}_2$ ). En la actualidad los niveles de  $\text{CO}_2$  se presentan como los más altos en los últimos 400,000 años.<sup>5</sup>

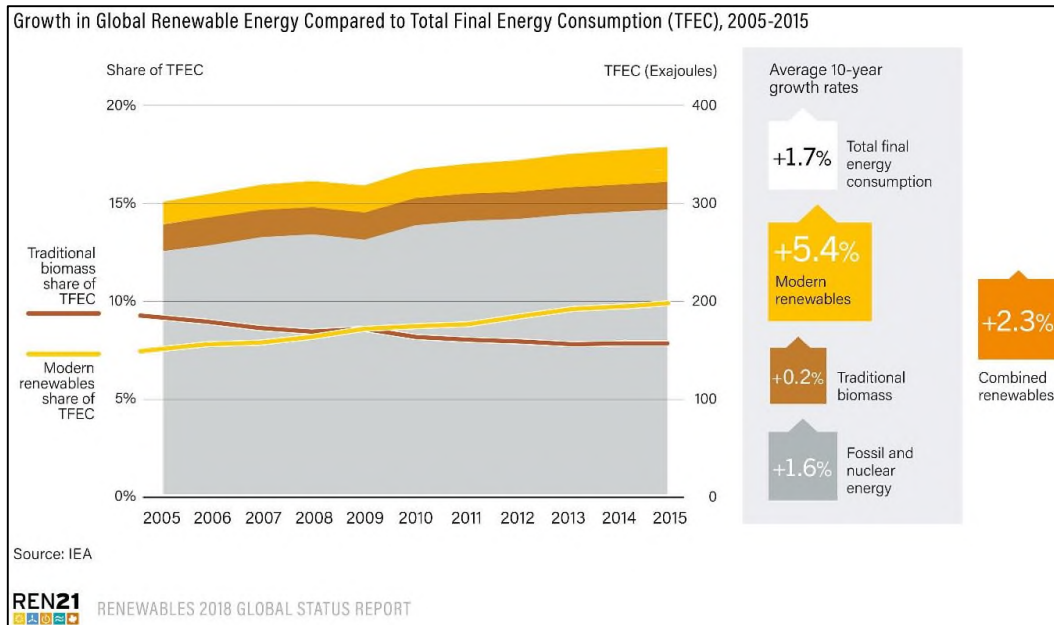


**Figura 1.** Efecto Invernadero. El cambio de longitud de onda es representado en la figura con flechas azules y rojas. Estas ilustran la diferencia entre la luz que incide en la superficie terrestre (azul: visible y ultravioleta) y la que es reflejada por la superficie terrestre una vez que se ha calentado (roja: infrarrojo). (Caballero, M. *et al.*, 2007).<sup>3</sup>

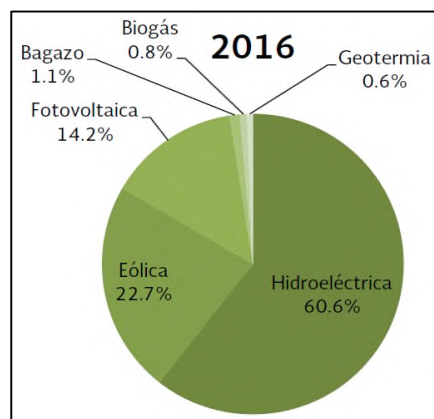
## 2.2 ENERGÍAS ALTERNATIVAS

Las energías alternativas, que en el pasado fuesen solo una representación idealista para la producción de energía hoy se erigen como una posibilidad real en favor de una solución. REN21, por ejemplo, la Red de Políticas de Energías Renovables para el Siglo 21, a través de información proporcionada por la Agencia Internacional de Energía (IEA) por sus siglas en inglés, estableció que del periodo 2005-2015, las energías renovables tuvieron una tasa de crecimiento promedio del 5.4%, en comparación con las energías de carácter fósil, cuya tasa de crecimiento promedio fue aproximadamente del 1.6% (figura 2). Las energías alternativas sin embargo, comprenden todas aquellas fuentes que no hayan participado de manera significativa en el mercado energético mundial. Así pues, este término abarca tanto fuentes energéticas de carácter renovable como las de carácter no renovable, siendo algunas

de ellas las presentadas en la figura 3 y la tabla 1. La primera muestra la participación de estas en la capacidad instalada mundial durante el año 2016.<sup>6</sup> La segunda muestra la clasificación de energías renovables y no renovables.



**Figura 2.** Crecimiento global de energías renovables comparado con el consumo total de energía final. Tomada de la Red de Políticas de Energías Renovables para el siglo 21 (REN21).



**Figura 3.** Participación de las energías renovables en la capacidad instalada mundial en 2016. Fuente: Elaborado por SENER, con información de Renewable Energy Statics 2017.

**Tabla 1.** Clasificación de energías alternativas de acuerdo a su carácter renovable o no renovable.

| Energías no renovables    | Energías renovables |
|---------------------------|---------------------|
| Nuclear (Fisión y Fusión) | Solar               |
| Geotérmica                | Hidráulica          |
|                           | <b>Hidrógeno</b>    |
|                           | <b>Gas natural</b>  |
|                           | Bioenergía          |
|                           | Eólica              |

### 2.2.1 METANO COMO GAS NATURAL Y FUENTE ENERGÉTICA

El Gas Natural ha generado una creciente demanda energética, esto debido a las grandes posibilidades de uso que ofrece, con diferentes tecnologías en todos los sectores.<sup>7</sup> Es considerado una fuente “limpia” de energía dado que es el hidrocarburo con la mayor relación H/C, esto hace que presente la menor emisión de CO<sub>2</sub>.<sup>8</sup> En México existen yacimientos importantes de gas metano en lulitas. Las lulitas son un sistema petrolero de rocas arcillosas orgánicamente ricas de baja permeabilidad, que actúan a la vez como generadoras, almacenadoras, trampa y sello para el metano. Son la forma más abundante de roca sedimentaria que existe en la tierra y hasta hace poco la industria del petróleo y el gas las consideraba estorbo a los que había que tolerar durante la perforación dirigida a yacimientos de arenisca y caliza.<sup>9</sup> Actualmente se consideran una de las principales fuentes de acceso al metano. Sus yacimientos se localizan en el noroeste y en la zona centro-oriental de México, a través de la cuenca del golfo de México (figura 4).



Figura 4. Yacimiento de lutitas.

## 2.3 MATERIALES ORGANOMETÁLICOS POROSOS (MOF'S)

Los materiales híbridos, también conocidos como materiales metal-orgánicos o compuestos organometálicos porosos (MOF's) están constituidos por especies metálicas unidas entre sí a través moléculas orgánicas denominadas ligantes.

Los MOF's se caracterizan por poseer estructuras cristalinas con geometrías definidas y estabilidad térmica y mecánica. En sus inicios, sin embargo, estos materiales fueron denominados polímeros de coordinación o polímeros orgánicos porosos (COP), esto debido a que la parte inorgánica se encontraba contenida en poliedros aislados o en pequeños grupos, como en la química de coordinación. Más tarde, se demostró que el término era inapropiado para representar a dichos materiales, dado que el concepto de este se refería al enlace coordinado generado entre las especies metálicas y los monómeros del ligante, sin tomar en cuenta la morfología o estructura del material. En cambio, los materiales MOF's son capaces de presentar subredes inorgánicas que dan lugar a cadenas en 1D, 2D y hasta 3D.<sup>10</sup>

Presentando una mezcla de propiedades de zeolita y carbón poroso, el campo de estudio de los materiales organometálicos porosos ha crecido mucho en un tiempo relativamente corto. Prueba de ello son los numerosos artículos y publicaciones científicas al respecto. En el año 2006, el número de MOF's encontrados en la base de datos de Cambridge (CSD) era de casi 4000 estructuras diferentes.<sup>11</sup> Para el año 2011 este número se había elevado hasta alcanzar los 6000.<sup>12</sup>

Algunas aplicaciones en la que los MOF's han sido utilizados son: en la separación de gases,<sup>13</sup> catálisis,<sup>14</sup> o el almacenamiento de gases.<sup>15</sup>

En esta última, la estabilidad mecánica y térmica de los MOF's, así como su versatilidad estructural (geometría y dimensiones de los poros, canales y ventanas de las estructuras obtenidas) los transforman en una alternativa viable en la adsorción de moléculas gaseosas.

En 1997 Kitagawa y colaboradores describieron la primera medición de la adsorción de metano por un MOF poroso.<sup>16</sup>

Algunos MOF's encontrados en este ámbito son: MOF-74, M-MOF-74, HKUST-1, MIL-53

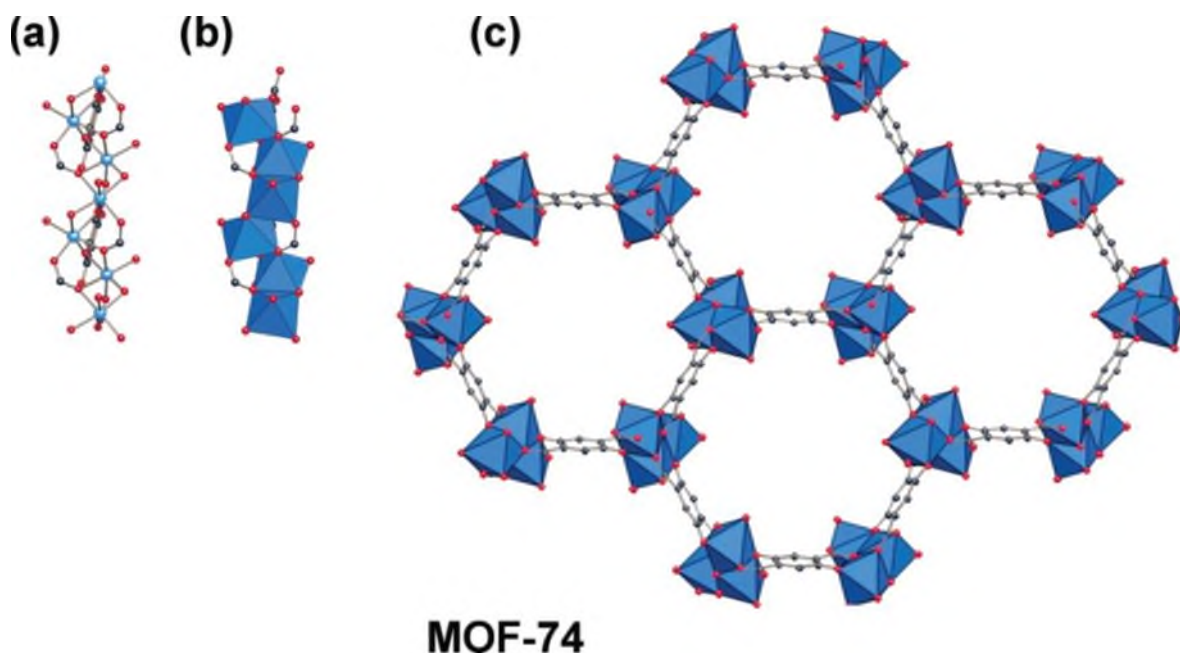
✚ Sintetizado con Zn (II), el **MOF-74** está constituido también por el ligante ácido 2,5-dihidroxitereftálico. Este MOF ha sido sintetizado por el método solvotermal (técnica que permite la combinación de átomos metálicos con ligantes orgánicos utilizando sistemas de solventes orgánicos), obteniendo cristales de coloración amarilla cuya estructura se basa en grupos carboxilo e hidroxilo coordinados. Visto desde el punto de vista geométrico, en dicha estructura se construyen "barras" Zn-O-C helicoidales a partir de centros Zn (II) hexacoordinados, donde cada Zn tiene tres grupos carboxilo, dos grupos hidroxilo que se unen como doble puente y el sitio de coordinación restante tiene un ligando DMF terminal (figura 5)<sup>17</sup> (dado que el sistema de disolvente orgánico utilizado es H<sub>2</sub>O/DMF). Las moléculas de disolvente que pudieron haberse coordinado al metal se pueden eliminar fácilmente mediante un tratamiento térmico bajo vacío, dando como resultado una estructura estable

activada con una alta concentración de cationes metálicos no insaturados coordinadamente.<sup>18</sup>

El área superficial obtenida de este MOF ha sido reportada en 950 m<sup>2</sup>/g.<sup>19</sup>

Recientemente, en investigaciones realizadas en la Universidad del Papaloapan, se reportó la síntesis de compuestos organometálicos porosos utilizando distintas sales metálicas y ligantes orgánicos. Uno de esos compuestos fue el MOF-74, cuya síntesis dio como resultado un MOF cuya estructura cristalina correspondía a un compuesto monocristalino. Algunos de los parámetros utilizados fueron: [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] = 0.0042 mmol, [DHTP] = 0.0021 mmol, sistema de solvente DMF/H<sub>2</sub>O, Temperatura = 120 °C y 24 h de tiempo de síntesis.<sup>20</sup>

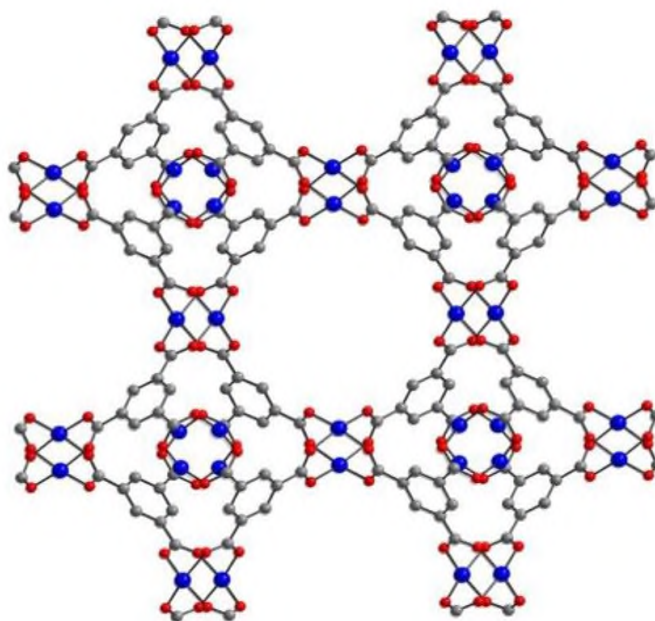
✚ El MOF-74 es capaz de generar combinaciones con otros metales, que dan como resultado MOF's denominados **M-MOF-74** o CPO-27-M. Donde M = Ni, Co, Cu, Mg, Mn.<sup>21-25</sup> La estructura de M-MOF-74 presenta canales hexagonales de 12 Å de ancho, revestidos con iones M<sup>+2</sup> cuyos sitios de coordinación abierta apuntan directamente al canal.<sup>26</sup> Este tipo de MOF's son bien conocidos por exhibir una fuerza de unión mejorada para el gas hidrógeno, así como también una capacidad de adsorción alta para el gas metano.<sup>27</sup> Por otro lado, isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> calculadas para los diferentes miembros de M-MOF-74 por estudios teóricos han mostrado que Ni-MOF-74 posee la mayor afinidad hacia CO<sub>2</sub> mientras que Cu-MOF-74 la más débil.<sup>28</sup> De igual manera estudios teóricos arrojaron resultados en los cuales el Cu-MOF-74 mostró los valores más bajos de adsorción de H<sub>2</sub> para esta serie de MOFs.<sup>29</sup> Sin embargo, experimentos en los cuales el Cu-MOF-74 se sintetizó por el método de solvente térmico con el fin de ser utilizado como catalizador en la eliminación de NO por medio de la reducción catalítica selectiva a baja temperatura (SCR) con NH<sub>3</sub> mostraron que dicho material posee una gran área superficial específica (hasta de 1025 m<sup>2</sup>/g).<sup>30</sup>



**Figura 5.** MOF-74: a) Representación de SBU (unidad de construcción secundaria); b) SBU de Zn mostrados como poliedros; y c) Vista del armazón cristalino con SBU inorgánicas unidas entre sí a través del anillo de benceno del ácido-2,5-dihidroxiteraftálico. (Se han omitido moléculas huésped de DMF y H<sub>2</sub>O para mayor claridad). Condiciones de dibujo: rojo= O, azul = Zn, negro = C. (Rosi L. N. et al., 2005).<sup>17</sup>

El **HKUST-1** (Hong Kong University of Science and Technology), también conocido como Cu-BTC fue descrito por primera vez en 1999 por Chui *et al.*<sup>31</sup> Constituido por iones Cu (II) y ligantes ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, este compuesto forma una red cúbica (Fm-3m) en la que cada átomo de cobre está coordinado con cuatro oxígenos del BTC y una molécula de agua (figura 6).<sup>32</sup> En cuanto a la adsorción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se refiere, las capacidades de adsorción del Cu-BTC fueron medidas en condiciones de presión de 14MPa (H<sub>2</sub>) y 5MPa (CH<sub>4</sub>) dando como resultado capacidades de 3.9 mg/g para el primero y 101, 100, 92 y 80 mg/g para el segundo, con niveles de temperatura de 0, 5, 20 y 45 °C, respectivamente.<sup>33</sup>

El área superficial medida por el método de BET ha sido reportada en 1850 m<sup>2</sup>/g y la capacidad de adsorción en condiciones de temperatura (25°C) y presión (6.5MPa) en 216 mg/g (el objetivo establecido por el Departamento de Energía (DOE) se encuentra en 500 mg/g).<sup>34</sup>



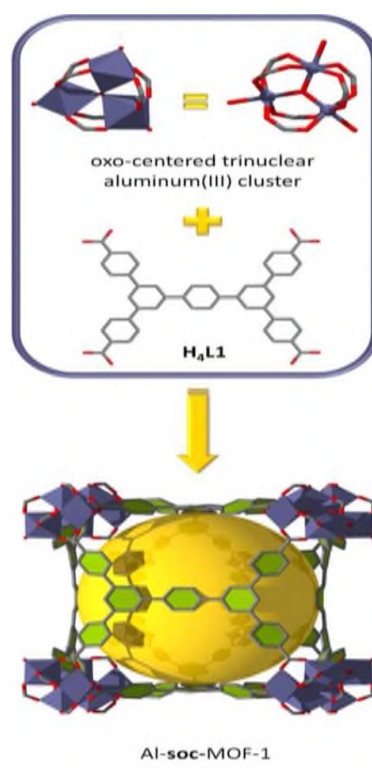
**Figura 6.** Celda unidad del HKUST-1. (Condiciones de dibujo: O= esferas color rojo, C= esferas color gris, Cu= esferas color azul). (Kuen-Song et al., 2012).<sup>32</sup>

✚ **MIL-53:** se compone de clústers de Al interconectados que comparten esquinas con ligantes orgánicos de benceno dicarboxilato (BDC).<sup>35,36</sup> El MIL-53 posee una alta estabilidad y es capaz de transformarse estructuralmente (convertir los poros grandes en pequeños y viceversa) a través de la exposición a ciertas moléculas huéspedes como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc. (Fenómeno conocido como respiración “breathing”).<sup>35, 37, 38</sup>

El MIL-53 ha sido probado experimentalmente con reportes de área superficial y volumen de poros de 1284 m<sup>2</sup>/g y 0.64 cm<sup>3</sup>/g y ha sido utilizado para medir la adsorción de gases como el CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>.<sup>39</sup>

Otro MOF importante para el almacenamiento de CH<sub>4</sub> basado en Aluminio lleva por nombre **Al-soc-MOF-1** (soc: square-octahedral). Los clúster de Al (III) se ensamblan entre sí por medio del ligante tetracarboxilato. Así, dichos clúster pueden verse como una SBU trigonal prismática, en tanto que el ligando orgánico puede racionalizarse como una unidad de construcción que permite la conexión entre dichas SBU trigonales (figura 7). El Al-soc-MOF-1 ha presentado resultados experimentales muy prometedores en la captación de la molécula de CH<sub>4</sub>. Con un área superficial medida en 5585 m<sup>2</sup>/g y con una capacidad de

adsorción de  $\text{CH}_4$  que, a  $-15^\circ\text{C}$  y 80 bar, cumplió el objetivo del Departamento de Energía (DOE) (tanto gravimétrico como volumétrico) 500mg/g (gravimétrico) y  $264 \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^3$  (volumétrico).<sup>40</sup> Los MOF's basados en aluminio se perfilan como un camino prometedor a tomar en cuenta para la aplicación de metano como fuente energética.

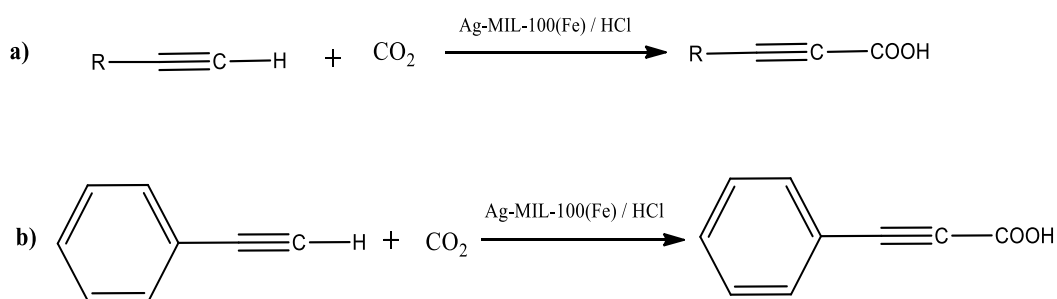


**Figura 7.** Al-soc-MOF. (Condiciones de dibujo: Oxo-centered trinuclear = SBU prisma trigonal del clúster de Aluminio (III),  $\text{H}_4\text{L1}$ = Ligante tetracarboxilato, Al-soc-MOF-1= celda unitaria del MOF). (Eddaoudi, M. et. al, 2015).<sup>40</sup>

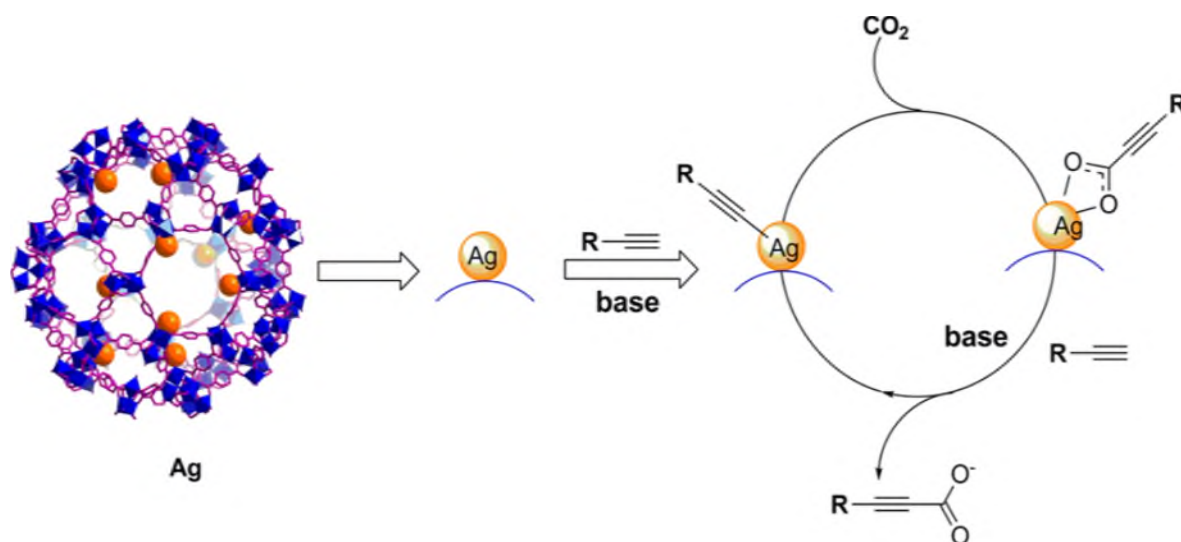
✚ Atendiendo a otros ámbitos de aplicación, el compuesto Ag-MIL-100 (Fe) se ha utilizado como catalizador para la transformación de  $\text{CO}_2$  y alquinos terminales en ácidos propiólicos (figura 8). Esto con miras de reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  presente en la atmosfera. La reacción se llevó a cabo con las siguientes condiciones: (1.5 equivalentes de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 1 atm de  $\text{CO}_2$  y  $50^\circ\text{C}$  en DMF). El mecanismo propuesto consiste en que las nanopartículas de Ag se coordinan al alquino terminal, activándose el enlace  $\text{sp}^3\text{-H}$ . La desprotonación del alquino terminal por  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  eventualmente proporcionó un acetiluro de Ag junto con bicarbonato de cesio, y luego se insertó  $\text{CO}_2$  en el enlace C-Ag para formar los

productos de ácido carboxílico. El ácido de Lewis contribuyó a promover la reacción.<sup>41</sup> El proceso catalítico propuesto se muestra en la figura 9.

La reacción experimental que se llevó a cabo para medir la actividad catalítica del Ag-MIL-100 (Fe) y la transformación del alquino terminal utilizó como sustrato modelo el 1-etinilbenceno. Los rendimientos del producto (3-fenilpropiónico) variaron entre 75% y 94%. Esto debido a la también variación que se llevó a cabo del AgNO<sub>3</sub> en la síntesis del Ag@MIL-100 (200 a 500 mg).<sup>41</sup> Los sistemas Ag-MOF's son un ejemplo de las múltiples aplicaciones de carácter relevante que pueden presentar los compuestos organometálicos porosos.



**Figura 8.** a) Esquema de reacción general de la transformación del alquino terminal y el CO<sub>2</sub> en un ácido propiónico. b) Esquema de la reacción experimental llevándose a cabo la transformación del 1-etinilbenceno y CO<sub>2</sub> a ácido-3-fenilpropiónico.



**Figura 9.** Mecanismo de reacción propuesto para la transformación del alquino terminal y el  $CO_2$  en un ácido propiónico.<sup>41</sup>

Los materiales organometálicos porosos en sus distintas morfologías, combinaciones y aplicaciones presentan una alternativa viable de mejora no sólo en el mercado energético sino también en el ámbito medioambiental.

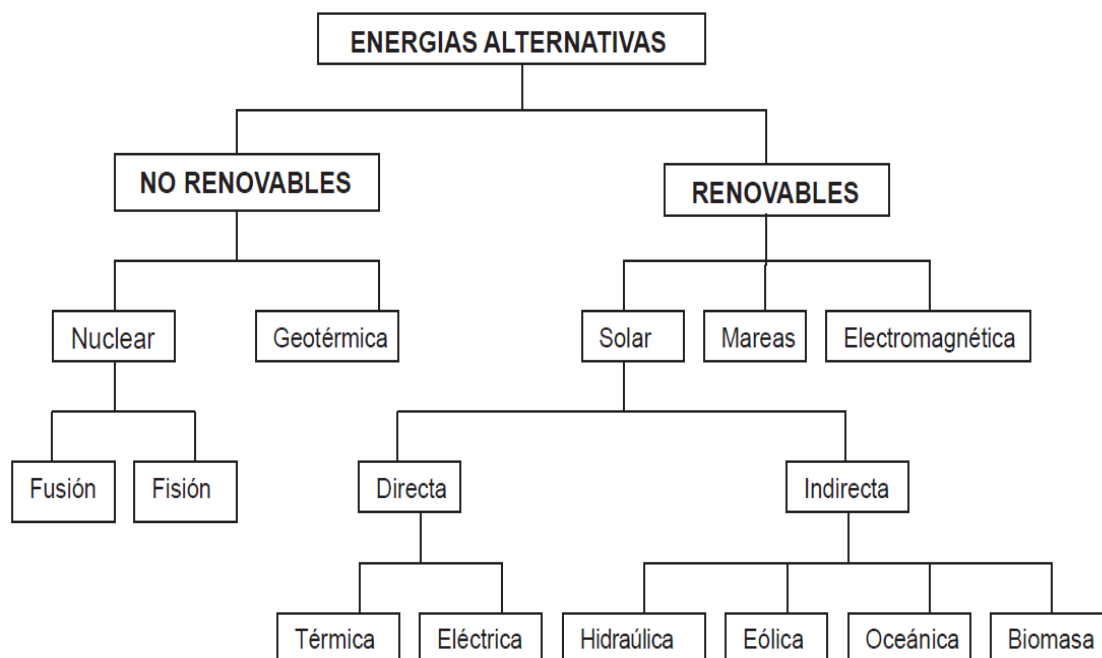
### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 HIDRÓGENO Y METANO

Desde la modernidad, el desarrollo de la sociedad humana se ha basado en el aprovechamiento de combustibles fósiles como fuentes de energía, pero el uso indiscriminado de estos ha generado un deterioro ambiental preocupante a nivel mundial. Debido a esto, se han iniciado proyectos de investigación enfocados en el uso de energías alternativas como sustituyentes de los combustibles fósiles.

##### 3.1.1 ENERGÍAS ALTERNATIVAS

Se consideran energías alternativas a todas aquellas que no han participado significativamente en el mercado mundial de la energía. Pueden ser tanto energías renovables como no renovables, como la energía solar, eólica, hidráulica, etc. y las energías nuclear y geotérmica respectivamente.<sup>42</sup> Una clasificación más detallada al respecto se muestra en la figura 10.



**Figura 10.** Clasificación de las energías alternativas (Posso F., 2002).<sup>42</sup>

En el año 2000 se reportó que el consumo energético de energías alternativas (EA) fue igual al 8 % del consumo mundial, proyecciones optimistas establecen que las EA podrían suplir el 50 % de la demanda mundial de energía para el año 2050.<sup>43</sup>

### 3.1.2 EL HIDRÓGENO Y METANO COMO FUENTE DE ENERGÍA

El uso de moléculas gaseosas como combustible se presenta como una alternativa prometedora en la búsqueda de remplazar aquellos derivados del petróleo como la gasolina y el diésel.

El metano es un combustible deseable porque su reacción de combustión produce la menor cantidad de CO<sub>2</sub> en relación con cualquier otro combustible hidrocarbonado.<sup>44</sup>

El hidrógeno por otro lado es un combustible atractivo porque tiene una alta densidad de energía gravimétrica, no es tóxico y el producto de su oxidación es agua.<sup>45</sup>

Sin embargo, la aplicación de estas moléculas como combustible se ve restringida debido a la dificultad para encontrar métodos de almacenamiento adecuados que cumplan con los requerimientos que engloban a la demanda energética actual.

### 3.1.3 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO Y METANO

Los métodos actuales de almacenamiento para hidrógeno y metano requieren de condiciones de temperatura y presión extremas para llevarse a cabo, lo que conlleva elevados costos de mantenimiento y poca viabilidad.

#### 3.1.3.1 ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte (en forma gaseosa, líquida, combinado químicamente o adsorbido en sólidos porosos).

 **Almacenamiento en forma gaseosa:** dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en este

estado, la vía más simple podría ser su almacenamiento a alta presión.<sup>46</sup> Este tipo de almacenamiento (presiones superiores a 20 MPa) requiere que los depósitos sean pesados y voluminosos, además de plantear cuestiones de seguridad tanto en los vehículos como en los depósitos de almacenamiento, distribución y carga de hidrógeno. Cuando se compara esta alternativa frente al empleo de otros combustibles, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no resulta competitivo debido a su baja densidad y al elevado costo de los recipientes a presión y del propio proceso de compresión del hidrógeno.<sup>47</sup>

✚ **Almacenamiento en forma líquida:** la opción del almacenamiento de hidrógeno en estado líquido en recipientes criogénicos requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas ( $-252^{\circ}\text{C}$ ), haciendo inevitable su pérdida por volatilización incluso empleando las mejores técnicas de aislamiento. Además, el alto consumo energético asociado al enfriamiento, aproximadamente el 30% de la energía almacenada, hace que esta opción resulte inviable en la práctica desde el punto de vista económico.<sup>48</sup>

✚ **Combinación química (hidruros metálicos):** numerosos metales de transición, y sus aleaciones, pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos. Estos hidruros se forman por reacción con hidrógeno, siendo éste absorbido en la estructura metálica, y pudiendo ser desorbido gracias a pequeñas variaciones de presión.<sup>49</sup> Además de la dificultad que supone el intentar reducir la temperatura y presión de desorción de los hidruros con mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno existe el serio problema relacionado con el elevado peso del sistema de almacenamiento como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno que se consiguen ( $<2\%$  a temperaturas inferiores a  $150^{\circ}\text{C}$ ).<sup>50</sup>

✚ **Adsorción en materiales organometálicos porosos:** recientemente se ha planteado la posibilidad de llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción en materiales porosos, lo que presentaría la ventaja de ser una forma más segura y sencilla de manejar el hidrógeno, reduciéndose

drásticamente la presión necesaria para su almacenamiento y el peso del material almacenador. Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, las moléculas del gas pueden rebotar o quedar fijadas sobre la superficie, en el segundo caso se da una adsorción física (fisisorción), en donde el sólido adsorbe al gas a través de fuerzas intermoleculares. Este proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión. En el caso de los MOF's, a diferencia del proceso normal, la adsorción puede darse de forma específica.

### 3.1.3.1 ALMACENAMIENTO DE METANO

En el caso del metano los métodos convencionales de almacenamiento son, de igual manera, tanques a elevada presión y/o temperaturas criogénicas, lo que implica gastos elevados debidos a la utilización de materiales especiales. Alternativamente, existen otras propuestas de almacenamiento de metano en sistemas sólidos como:

✚ **Zeolitas como almacenadores:** fueron uno de los primeros materiales estudiados para el almacenamiento de metano, estudios relacionados sobre estos siguen ayudando en el diseño de nuevos materiales adsorbentes. Sin embargo, su función como adsorbentes es muy limitada. Los sitios de adsorción de las zeolitas son especialmente hidrófilos, lo que provoca que las moléculas de agua sean preferentemente adsorbidas antes que las del metano, disminuyendo su capacidad de almacenamiento.<sup>51</sup>

✚ **Carbón activado y nanotubos de carbono:** los materiales carbonosos han sido los más estudiados para el almacenamiento de metano. Estos presentan distribuciones de tamaño de poros muy estrechos. A través de estudios teóricos y experimentales sobre carbón activado fueron propuestos los materiales que tienen poros que van desde 0.8 hasta 1.5 nm lo cual resulta conveniente para el almacenamiento de metano.<sup>52</sup>

✚ **Polímeros orgánicos porosos (COP):** también denominados polímeros de coordinación, los COPs se presentan como opciones mucho más atractivas para

el almacenamiento de metano respecto a las antes mencionadas. Con gran tolerancia al agua, áreas superficiales altas y baja densidad de estructura, presentan características favorables para el almacenamiento gravimétrico de gases.<sup>53</sup> Sin embargo, la formación de estructuras amorfas sugiere el requerimiento de la optimización de las condiciones de síntesis, con la finalidad de maximizar el área superficial y la porosidad.

De igual manera que en el hidrógeno, los materiales organometálicos porosos (MOF's) se presentan como una alternativa prometedora en el almacenamiento de metano como potencial combustible sustituyente de los derivados del petróleo.

### 3.2 MOF's

Los materiales organometálicos porosos MOF's (por sus siglas en inglés) o también denominados materiales híbridos<sup>54</sup> son materiales formados por átomos metálicos enlazados entre sí a través de moléculas orgánicas denominadas ligantes. Los ligantes funcionan como puentes entre los iones metálicos y juntos tienden a formar redes que se prolongan periódicamente en el espacio. Además, los enlaces (de naturaleza covalente) entre el metal y los ligantes orgánicos confieren al compuesto de estabilidad mecánica y térmica, junto a una geometría definida y una naturaleza cristalina. La estructura cristalina formada por la conexión entre los centros metálicos y los ligantes orgánicos puede ser caracterizada a través de técnicas como la difracción de rayos X.<sup>55</sup>

#### 3.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS (MOF'S)

Los MOF's tienen ciertas características particulares que los hacen ideales para aplicaciones como el almacenamiento de moléculas de hidrógeno y metano. La versatilidad estructural, la naturaleza del ligante y del metal, así como sus superficies específicas son algunas de estas características que serán descritas a continuación y que proveen a estos compuestos de sus propiedades particulares.

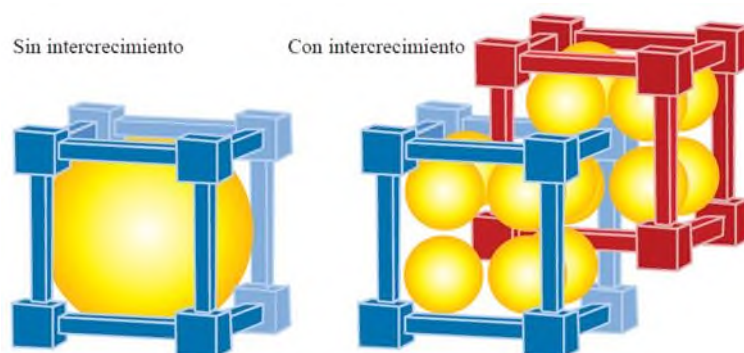
### 3.2.1.1 TAMAÑOS DE PORO

Esta característica es de suma importancia puesto que de acuerdo a la aplicación que quiera dársele al compuesto organometálico, es el tamaño de poro que se va a requerir. La presencia de poros grandes ayuda a aumentar la capacidad de adsorción con respecto a moléculas voluminosas. Sin embargo, poros pequeños aumentan la interacción molecular por efecto del confinamiento.<sup>56</sup> Así, de acuerdo a la aplicación, se han sintetizado MOF's micro, meso y macroporosos (< 2nm, 2-50nm y > 50nm respectivamente).

### 3.2.1.2 INTERPENETRACIÓN DE LA ESTRUCTURA.

Consiste en que dos o más estructuras se encuentran físicamente entrecruzadas debido a un intercrecimiento de las redes, sin que exista enlace químico alguno entre ellas y sin que exista un cambio aparente en la estructura del material (figura 11).<sup>56</sup>

Los efectos de dicho fenómeno son, por un lado, el de aumentar la estabilidad térmica y mecánica del material, y, por otro, el de subdividir los “poros” del material no interpenetrado en “poros” más pequeños que incrementan la energía de interacción con los adsorbatos y/o que discriminan a ciertas moléculas por tamaño.<sup>57</sup>



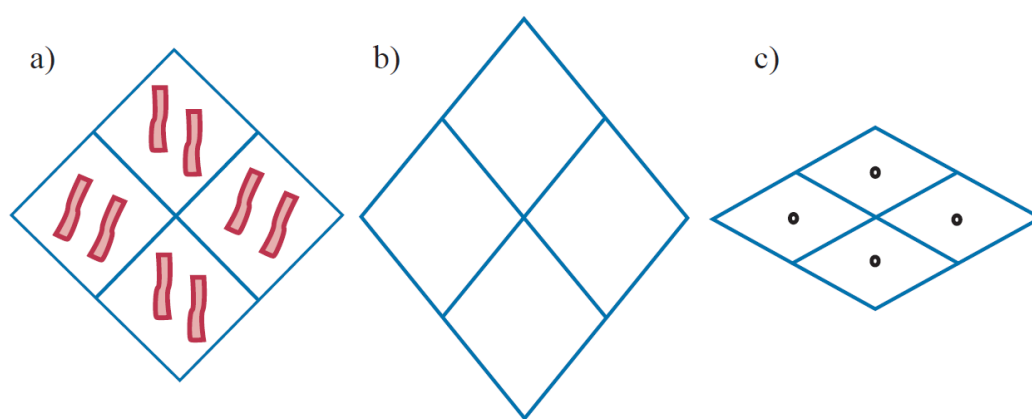
**Figura 11.** Esquema de la interpenetración de la estructura en un material MOF. (Orcajo M. G. et al., 2012).<sup>56</sup>

### 3.2.1.3 FLEXIBILIDAD DE LA ESTRUCTURA

El fenómeno denominado “breathing” es el que dota de esta propiedad a algunos MOF's. Estos materiales tienen la capacidad de hincharse y deshincharse de forma que

la red puede sufrir considerables cambios estructurales reversibles por la presencia/ausencia de una molécula huésped.<sup>58</sup>

Con el MOF MIL-53, por ejemplo, pasa que después de la síntesis quedan retenidas moléculas orgánicas, tras su evacuación se genera una expansión de la red. Sin embargo, al absorber moléculas de agua el volumen de su celda unidad vuelve a disminuir debido a la contracción de los poros (figura 12).<sup>59</sup>



**Figura 12.** Esquema del sistema de poros de: a) MIL-53 tras la síntesis; b) MIL-53 tras la evacuación; y c) MIL-53 con agua adsorbida.<sup>59</sup>

#### 3.2.1.4 CENTROS METÁLICOS EXPUESTOS

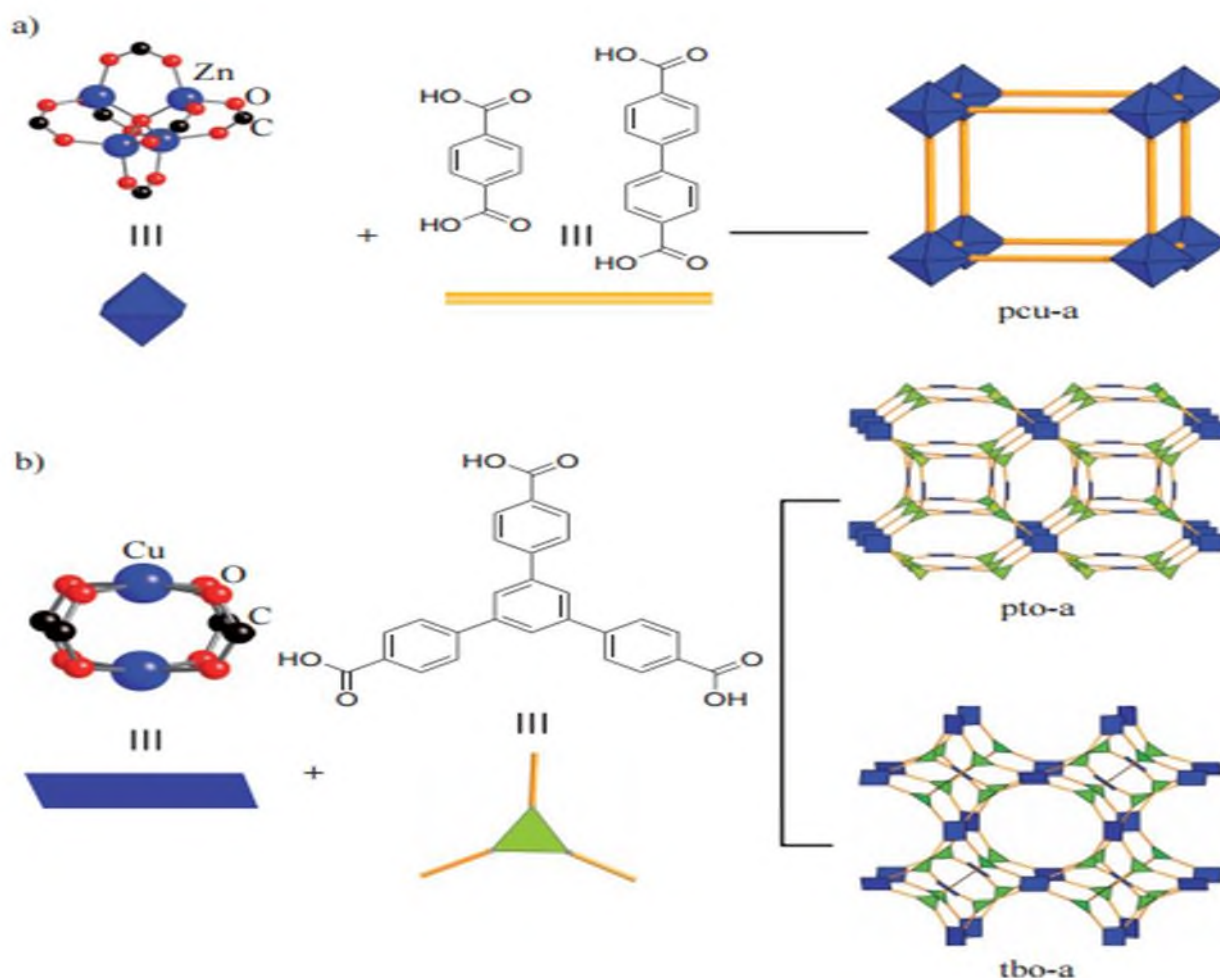
Al terminar la síntesis los compuestos pueden contener moléculas, de disolvente por ejemplo, coordinadas a los cúmulos de los centros metálicos. Estas moléculas pueden ser extraídas sin destruir la estructura. Sin embargo, esto puede resultar en la insaturación de los centros metálicos, debido al cambio en su número de coordinación, cuya consecuencia es una posible interacción con otras moléculas como adsorbatos o reactivos.

A estos cationes metálicos se les llama “centros metálicos insaturados de coordinación” o, más simplemente, “centros metálicos expuestos”. En estos casos, dichos centros suelen presentar energías de interacción elevadas con las moléculas

huésped, en comparación con las de los centros no expuestos de similar composición.<sup>60,61</sup>

### 3.2.1.5 VERSATILIDAD ESTRUCTURAL

Se refiere a las múltiples formas y geometrías que pueden adoptar este tipo de compuestos, dadas por la diversidad de metales y ligantes orgánicos que pueden y han sido utilizados durante su investigación, además también de la versatilidad de los modos de coordinación, ejemplo de ello es la figura 13.



**Figura 13.** a) La unidad de construcción secundaria formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos por 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a un octaedro. La unión de estas SBUs con ligandos lineales producen el tipo de red pcu, independientemente de la longitud del ligando. b) Dos átomos de cobre unidos por 4 grupos carboxilato dan lugar a una SBU cuya forma simplificada es un cuadrado. La combinación de estas unidades con ligando triangulares puede dar lugar al menos a dos tipos de redes, pto y tbo. La letra a detrás del nombre de las redes representadas a la derecha de la figura denota que estas son las representaciones aumentadas de las susodichas redes, lo que significa que los nodos son remplazados por las figuras geométricas correspondientes a su número y forma de coordinación (Gándara F, 2012).

La versatilidad estructural viene dada por la naturaleza del metal y el ligante orgánico.

- ✚ Átomo Metálico: puede ser utilizado casi cualquier metal de la tabla periódica, siendo los metales de transición los más utilizados debido a la naturaleza predecible de su geometría de coordinación.
- ✚ Ligante Orgánico: puede haber uno o varios ligantes con diferentes grupos funcionales, diferentes longitudes de cadena y modos de coordinación (aspecto estructural). Estos son generalmente moléculas o iones con átomos de los elementos no metálicos que actúan como dadores de electrones (aspecto electrónico). Los grupos ligantes que se utilizan con mayor frecuencia para construir los MOF's son los ácidos carboxílicos y compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno.<sup>62</sup>

#### 3.2.1.5 SUPERFICIES ESPECÍFICAS

Se denomina superficie específica a la relación entre el área superficial total y la masa del sólido. En general, existe una relación proporcional entre la superficie específica de un material poroso y su capacidad de almacenamiento. A mayor área superficial, mayor superficie específica, por lo tanto, mayor capacidad de almacenamiento.

La mayoría de los MOF's presentan estructuras abiertas, que pueden llegar a alcanzar superficies específicas, estimadas según el método BET, de hasta 6000 m<sup>2</sup>/g, propiedad que les confiere de una capacidad de adsorción excelente.<sup>63</sup>

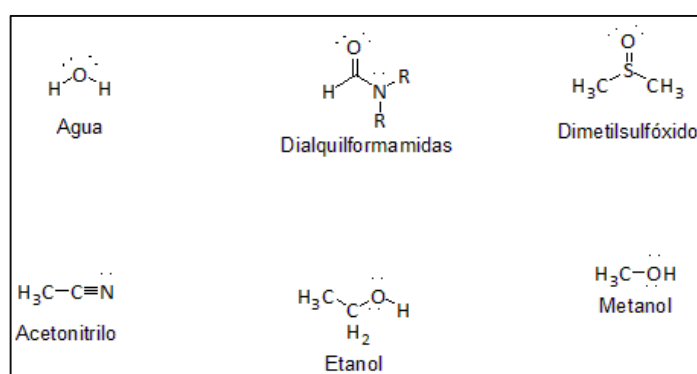
#### 3.2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS MOF's

Existe una diversidad de métodos distintos para obtener los compuestos organometálicos porosos. Uno de los más utilizados es el método de síntesis solvotermal.

### 3.2.2.1 SÍNTESIS SOLVOTERMAL

En la síntesis solvotermal los MOF's se obtienen combinando los ligantes orgánicos con las sales de metálicas. Para ello estos se disuelven en disolventes orgánicos polares tales como agua, dialquíformamidas, dimetil sulfóxido, acetonitrilo, etanol o metanol, entre otros (figura 14). Las reacciones se llevan a temperaturas no mayores a 300°C.

Los parámetros que pueden ser controlados en este método son: la temperatura, las concentraciones de sal de metal y de ligante, el grado de solubilidad de los reactantes en el disolvente y el tiempo de síntesis.<sup>64</sup>



**Figura 14.** Ejemplos de disolventes orgánicos polares utilizados en el método de síntesis solvotermal.

#### 3.2.2.1.1 RECIPIENTES DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS SOLVOTERMAL

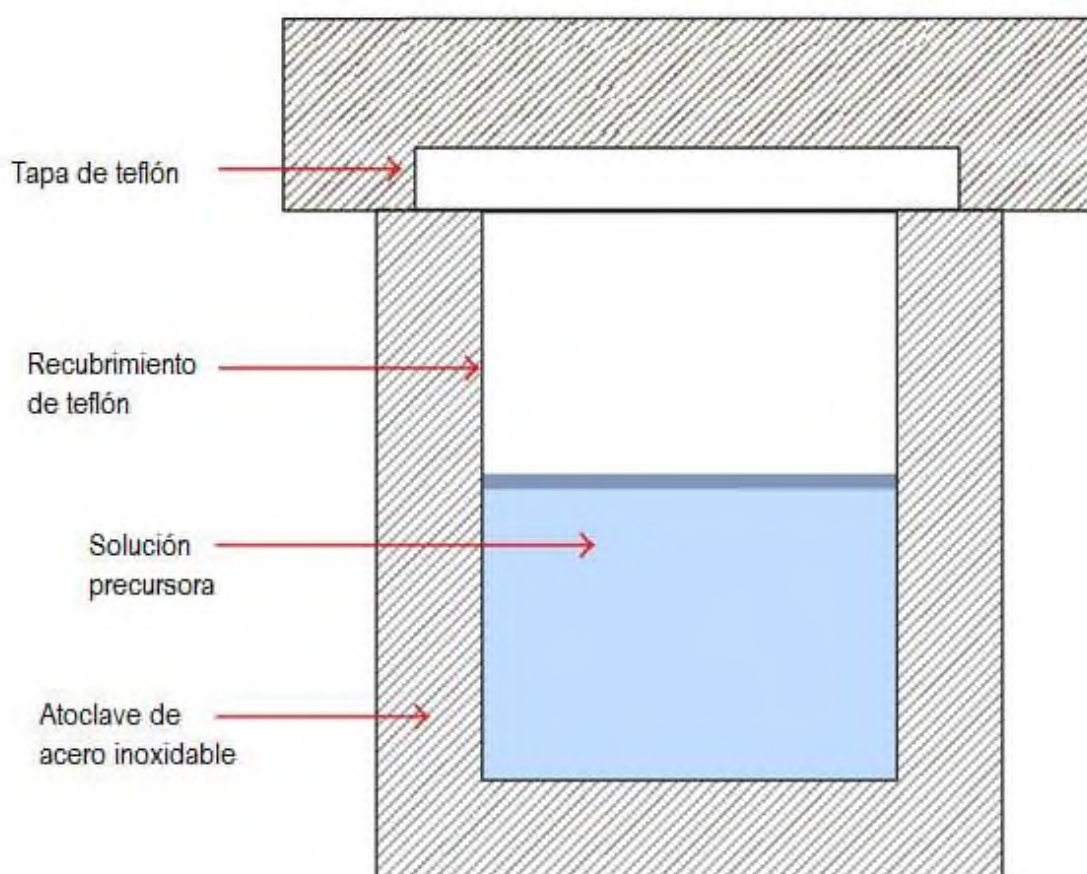
Estos recipientes hacen el papel de reactores pues sirven como recintos de reacción. En ellos las reacciones se llevan a cabo en condiciones de operación por debajo de los 700 °C y 3 Kbar.

Un buen reactor o recipiente de reacción para la síntesis solvotermal ha de cumplir las siguientes características:

- ✚ Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- ✚ Fácil de montar y desmontar.
- ✚ Tener suficiente longitud para obtener distintos gradientes de temperatura.
- ✚ Ausencia de fugas.
- ✚ Poseer la capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.

Dependiendo de las condiciones en las que se vaya a efectuar la síntesis estos reactores pueden estar contruidos con distintos tipos de aleación, pueden tener distinto diseño, espesor de la pared o poseer encamisado interno o no. También pueden estar conectados a sistemas externos que controlen la presión. Si ese es el caso se puede llegar a presiones más elevadas llenando completamente la autoclave y comprimiéndolo previamente antes de comenzar el calentamiento, de lo contrario la presión será determinada por el grado de llenado y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso (presión “autógena”).

El encamisado es un aditamento muy importante pues ayuda a evitar la corrosión del recipiente de reacción. Se suelen utilizar forros de metal noble o recipientes de teflón donde se depositan los reactivos a reaccionar (figura 15).<sup>65</sup>



**Figura 15.** Esquema ilustrativo del sistema conformado por el recipiente de reacción y el encamisado de teflón utilizado en la síntesis solvotermal.

### 3.2.2.2 OTROS MÉTODOS DE SÍNTESIS

La síntesis solvothermal no es la única vía por la cual puede obtenerse los compuestos organometálicos porosos. Otros métodos de síntesis importantes en la formación de MOF's consisten en el calentamiento por microondas (con esta técnica se sintetizaron con éxito cristales Co-MOF-74 de alta calidad),<sup>66</sup> síntesis del MOF-74 a temperatura ambiente,<sup>67</sup> y por método sonoquímico (síntesis de Mg-MOF-74 utilizando TEA como agente desprotonante).<sup>68</sup> La comparación entre dichos métodos puede encontrarse en la tabla 2.

Dependiendo el método de síntesis seleccionado se pueden obtener diferentes dimensiones moleculares. Generalmente estas cavidades tienen tamaños que pueden clasificarse como microporosos (con una porosidad de tamaño inferior a 2 nm) o mesoporosos (porosidad entre 2-50 nm).<sup>69</sup>

**Tabla 2.** Comparación de los distintos métodos de síntesis para MOF's (Bazán B., 2012).

| Tabla 2.          | Síntesis Solvothermal                                                                                                                                                                                  | Síntesis por vaporación lenta                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Síntesis por microondas                                                                                                                                   | Síntesis por ultrasonido                                                                                                                                                                                                      |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Fundamento</b> | Permite la combinación de átomos metálicos con ligantes orgánicos disueltos en sistemas de solventes orgánicos que son calentados por encima de su punto de ebullición utilizando presiones moderadas. | El procedimiento consiste en disolver los reactivos en disolventes bajo agitación constante y a temperatura ambiente o poco superior para mejorar la solubilidad. La disolución resultante se filtra y deposita en un cristizador intentando controlar la sobresaturación en el sistema, con objeto de conseguir el estado de nucleación y posterior crecimiento cristalino (Cubillas & Anderson, 2010). | La energía de microondas se transforma en calor por pérdidas dieléctricas. Por tanto, depende de las propiedades dieléctricas del disolvente o reactivo.  | Se basa en la presión que ejercen las ondas sonoras en un medio líquido. Dicha presión genera burbujas de vapor que tras su colapso generan zonas que alcanzan los 5000K y exceden las 1000 atm. (Chen <i>et al.</i> , 2012). |
| <b>Ventaja</b>    | Ahorro energético, condiciones de operación relativamente moderadas y permite el control sobre el tamaño y la cristalinidad de los MOF's.                                                              | Sencilla metodología y ahorro energético.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Acertamiento en los tiempos de síntesis y cristalización y selectividad de fases. (Klinowski <i>et al.</i> , 2011).                                       | Presenta condiciones sintéticas menos dañinas al medio ambiente.                                                                                                                                                              |
| <b>Desventaja</b> | Tiempo de síntesis más largos en comparación con síntesis como la de microondas.                                                                                                                       | El control sobre las propiedades de los compuestos obtenidos no es muy preciso.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Necesita de reactivos específicos, con valores pequeños de constante dieléctrica.<br><br>Necesita de altas cantidades de suministro de energía eléctrica. | Manejo de condiciones extremas de temperatura y presión. Necesita de altas cantidades de suministro de energía eléctrica.                                                                                                     |

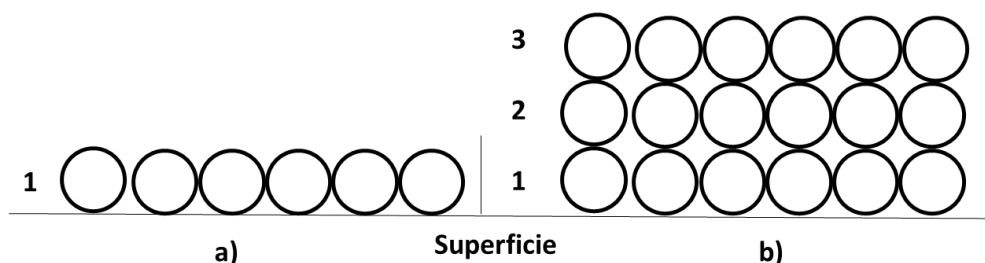
### 3.2.3 ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS GASEOSAS

La manera en la que los MOF's capturan las moléculas gaseosas es por medio de adsorción física (fisisorción), a través de fuerzas de Van der Waals. Cabe destacar que la fisisorción no es lo mismo que la quimisorción (adsorción química). En la primera las moléculas de gas se adhieren a la superficie del sólido por interacciones dipolares, dispersión y/o inducción. En tanto que en la segunda la adhesión se confiere por medio de enlaces químicos, es decir, se genera un enlace químico fuerte entre el material adsorbente y la molécula adsorbida. En la siguiente tabla se enumeran las características de cada una.

**Tabla 3.** Comparación de las características de la fisisorción y la quimisorción.<sup>70,71</sup>

| FISISORCIÓN                                                                                                                                                | QUIMISORCIÓN                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Es una interacción débil.                                                                                                                                  | Interacción más fuerte que la fisisorción.                                                                                                                                                                                                                                               |
| Proceso exotérmico. $\Delta H^{\circ}_{ads} = -$ (aprox. 20-40) kJ/mol.                                                                                    | Normalmente es un proceso exotérmico. $\Delta H^{\circ}_{ads} = -$ (100-500) kJ/mol.                                                                                                                                                                                                     |
| La molécula fisisorbida mantiene su forma.                                                                                                                 | Como en la quimisorción hay rotura y formación de enlaces, la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.                                                                                                                           |
| La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra.                                                          | Dado que conlleva la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. |
| La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. | La quimisorción es específica. Ejem: El Au(s) quimisorbe O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> y CO pero no H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> o N <sub>2</sub> .                                                                                                                 |
| Es un proceso reversible                                                                                                                                   | Normalmente es un proceso irreversible. Dado que involucra la formación de enlaces, se necesita suministrar gran cantidad de energía con respecto al método de fisisorción para desorber la especie adsorbida.                                                                           |

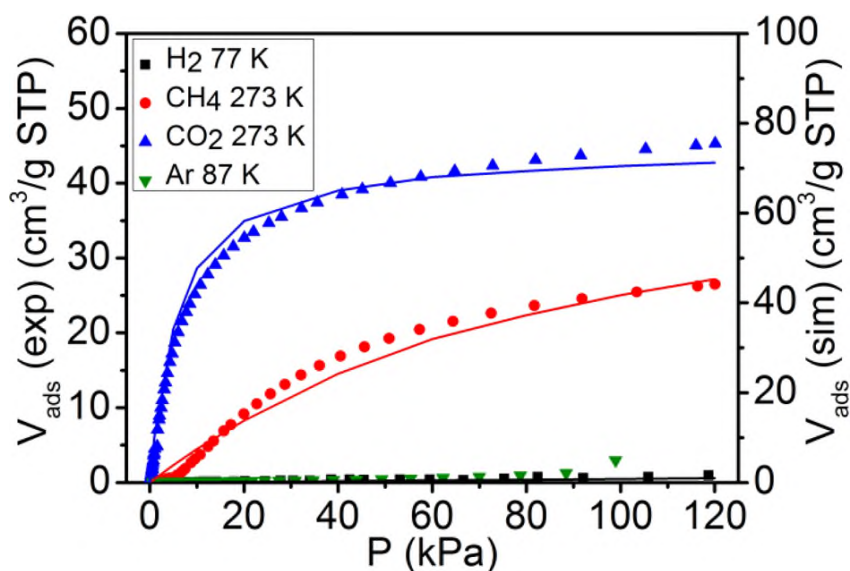
La formación de multicapas responde a la entalpía de adsorción ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ). La  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  para la primera capa está determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), en tanto que la  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación (figura 16)



**Figura 16.** Esquema de adsorción: a) Monocapa; b) Multicapa.

La interacción adsorbato-adsorbente dada por la fisisorción es uno de los criterios tomados en cuenta para el almacenamiento de moléculas gaseosas por parte de los materiales metal-orgánicos. Sin embargo, una de las características que los diferencian de los adsorbentes comúnmente utilizados es su capacidad selectiva de almacenamiento. Esta capacidad es otorgada por el criterio anteriormente mencionado y también por la exclusión por tamaño. Exclusión que depende de la dimensión y forma de los poros del enrejado organometálico. Es importante tener en cuenta que los dos efectos son capaces de trabajar de forma independiente, así como en cooperación.<sup>72</sup>

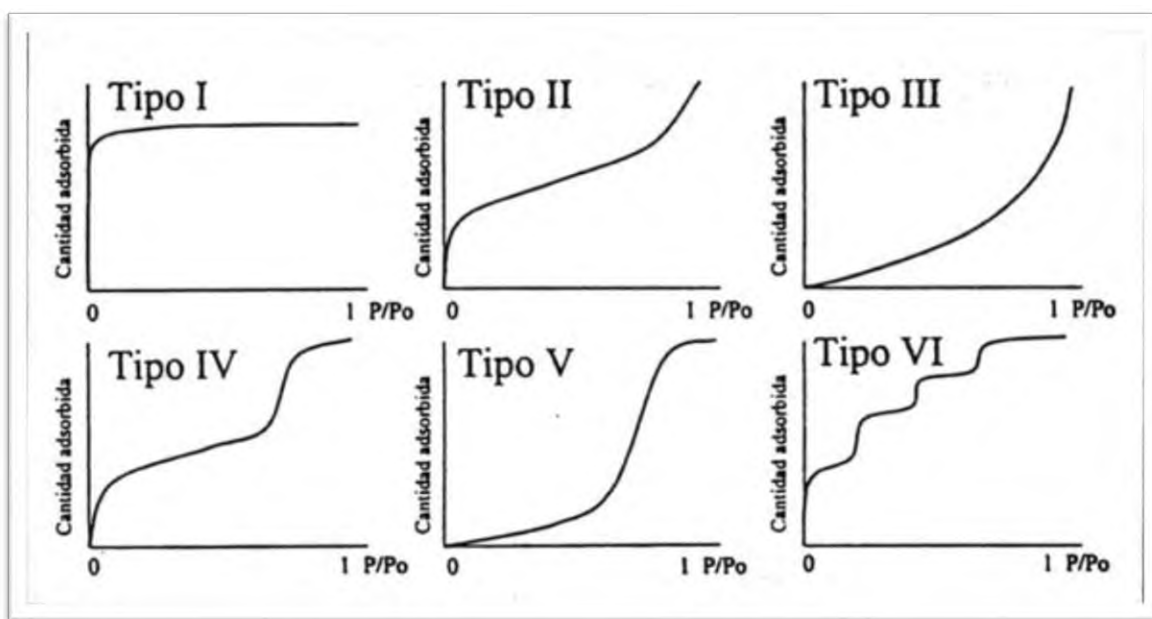
La gran variedad existente de MOF's ha hecho posible la adsorción de distintos gases: hidrógeno ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), oxígeno ( $O_2$ ), metano ( $CH_4$ ), gases nobles, etc. Algunos MOF's incluso han sido probados en la adsorción de varios de estos gases (figura 17).<sup>73</sup>



**Figura 17.** Esquema de adsorción para  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  y Ar de MOF ultramicroporoso con alta concentración de Cu (II). Las líneas punteadas corresponden a los resultados experimentales. Las líneas continuas a simulaciones de gran canónico Monte Carlo (GCMC).<sup>73</sup>

La forma en la que se mide y grafica la capacidad de adsorción se denomina isoterma.

Una isoterma de adsorción constituye la relación entre la cantidad adsorbida por un sólido (generalmente se expresa por unidad de masa del sólido) y la presión de equilibrio (o presión relativa) a una temperatura conocida.



**Figura 18.** Clasificación de los tipos de isothermas adjudicados por la IUPAC después de 1984.

## 4. JUSTIFICACIÓN

Debido a los problemas ambientales generados por los combustibles fósiles derivados del petróleo, las moléculas gaseosas como hidrógeno o metano se presentan como una alternativa viable en la búsqueda de la implementación de nuevas formas de energías más amigables con el medio ambiente. Así mismo, los materiales organometálicos porosos presentan características específicas que los convierten en la mejor opción como potenciales almacenadores de estas moléculas gaseosas.

Los sistemas MOF's para almacenamiento de hidrógeno y metano requieren de grandes cantidades de área superficial para un almacenamiento adecuado, las cuales pueden ser controladas a través de combinaciones específicas ligando-metal.

## 5. HIPÓTESIS

La síntesis solvothermal de MOF's realizada en condiciones específicas (tiempo de reacción: 24h, temperatura de reacción: 120°C, y sistema de disolvente: H<sub>2</sub>O/DMF) utilizando como base el ligante funcionalizado ácido-2,5-dihidroxitereftálico en combinación con los cationes metálicos de Zn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ag<sup>+</sup> y Al<sup>+3</sup> generará estructuras porosas con grandes áreas superficiales.

## 6. OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar materiales organometálicos porosos (MOF's) con grandes áreas superficiales utilizando el método de síntesis solvotermal partiendo del ligante DHTP (Ácido-2,5-dihidroxiteraftálico) y variando las especies metálicas.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS:

1. Sintetizar estructuras organometálicas porosas utilizando el sistema compuesto de Zn en combinación con el ligante DHTP.
2. Sintetizar estructuras organometálicas porosas utilizando un sistema compuesto de Zn/Cu con el ligante DHTP.
3. Sintetizar estructuras organometálicas porosas utilizando un sistema compuesto de Cu con el ligante DHTP.
4. Sintetizar estructuras organometálicas porosas utilizando un sistema compuesto de Ag con el ligante DHTP.
5. Sintetizar estructuras organometálicas porosas utilizando un sistema compuesto de Al con el ligante DHTP.
6. Caracterizar los compuestos obtenidos por medio de técnicas como DRX, IR, DSC y BET.

## 7. EQUIPOS Y REACTIVOS

Para realizar este trabajo de tesis se contaron con los materiales y reactivos mostrados en la tabla 4 y 5:

**Tabla 4.** Lista de reactivos utilizados para la síntesis

| REACTIVOS                                       |               |
|-------------------------------------------------|---------------|
| Ácido-2,5-dihidroxitereftálico (DHTP)           | Sigma Aldrich |
| Nitrato de Zn (II): $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  | Sigma Aldrich |
| Nitrato de Cu (II): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  | Sigma Aldrich |
| Nitrato de Ag (I): $\text{AgNO}_3$              | J.T.Baker     |
| Nitrato de Al (III): $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | Meyer         |

**Tabla 5.** Equipos utilizados para la síntesis.

| EQUIPOS                                                |
|--------------------------------------------------------|
| Reactor cilíndrico de acero inoxidable                 |
| Encamisado cilíndrico de teflón.<br>Capacidad de 75mL. |
| Horno Binder Modelo 56                                 |
| Centrifuga Herazus Megafu 16R                          |

## 8. METODOLOGÍA

A continuación se ha de describir la metodología utilizada tanto para la síntesis como para la caracterización de nuestros compuestos. Dicha metodología englobará tanto los procedimientos utilizados como los principios en los que se basan dichos métodos.

### 8.1 SÍNTESIS SOLVOTERMAL

La síntesis solvotermal consiste en reacciones heterogéneas que tienen lugar en un recipiente cerrado sometido a condiciones de temperatura y presión determinadas. Esta técnica permite la formación de compuestos químicos de los cuales se puede controlar características específicas como el tamaño, distribución y cristalinidad de las partículas que conforman la estructura de dicho compuesto. Una característica distintiva de la síntesis solvotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua (síntesis hidrottermal) pasan a la disolución por acción de un disolvente orgánico. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.<sup>74</sup> Es un método apropiado tanto en términos energéticos como de calidad cuando se piensa en la síntesis de compuestos organometálicos porosos. Es por ello que nuestros compuestos de interés fueron generados a partir de este método.



**Figura 19.** Equipos utilizados en el proceso de síntesis solvotermal. De izquierda a derecha: Reactores y encamisados de teflón, horno y centrifuga.

La metodología general seguida se describe a continuación:

- La sal metálica y el ligante orgánico fueron pesados (1.270 g y 0.380 g respectivamente) y disueltos en un sistema de disolvente compuesto por agua y dimetilformamida ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50.
- El sistema junto a los reactivos fueron sometidos a agitación por aproximadamente 45 minutos y depositados en un recipiente de teflón que fue llenado hasta un tercio de su capacidad.
- El recipiente de teflón fue colocado dentro de un reactor, que a su vez, fue llevado a temperatura ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) en un horno durante 24 h.
- Una vez terminado el tiempo de reacción se procedió a centrifugar el compuesto obtenido a 120 rpm durante 10 minutos.
- Se realizaron 3 lavados con el mismo sistema ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50. Cada lavado se ejecutó después de efectuar un proceso de centrifugado.
- Por último se secó la muestra en el horno a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

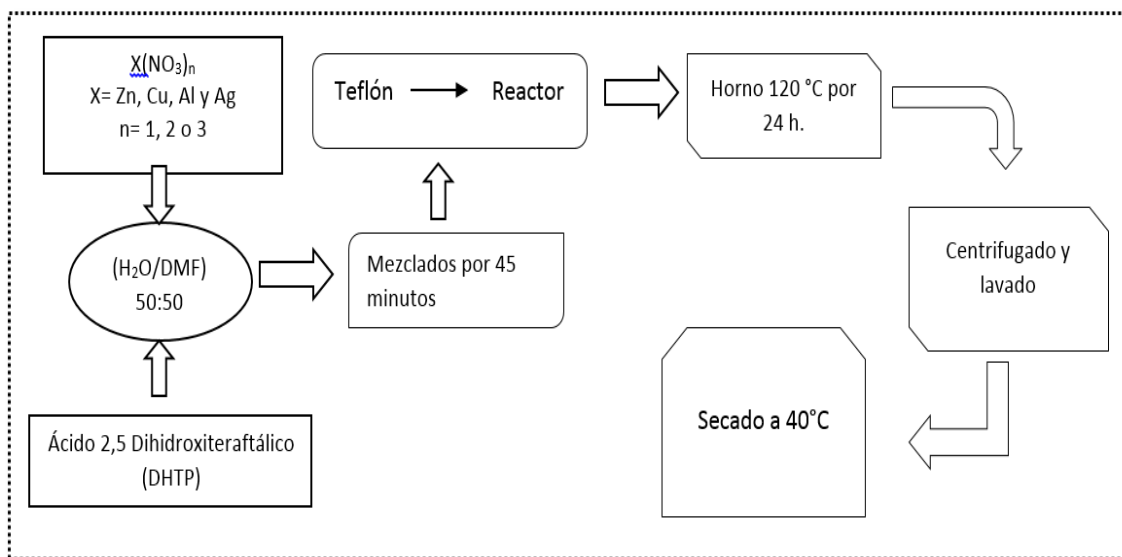


Figura 20. Diagrama del procedimiento de síntesis solvotermal

### 8.1.1 SISTEMA Zn-DHTP

- ✚ Se realizó la síntesis por triplicado.
- ✚ Se prepararon 25 mL del sistema ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50 (1/3 de la capacidad del teflón (75mL)).
- ✚ Cabe destacar que en este sistema el precipitado del compuesto se obtuvo una semana después de llevar a cabo la reacción.
- ✚ El procedimiento fue llevado a cabo como se describió en el apartado anterior.

### 8.1.2 SÍNTESIS Cu -DHTP

- ✚ Se realizó la síntesis por triplicado.
- ✚ Se prepararon 25 mL del sistema ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50 (1/3 de la capacidad del teflón).
- ✚ El procedimiento fue llevado a cabo como se describió en el apartado anterior.

### 8.1.3 SÍNTESIS Zn/Cu-DHTP

- ✚ Se realizó la síntesis por triplicado.
- ✚ La relación Zn/Cu se llevó a cabo en una proporción 9:1 respectivamente.
- ✚ Se prepararon 25 mL del sistema ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50 (1/3 de la capacidad del teflón (75mL)).
- ✚ El procedimiento fue llevado a cabo como se describió en el apartado anterior.

### 8.1.4 SÍNTESIS Al -DHTP

- ✚ Se realizó la síntesis por triplicado.
- ✚ Se prepararon 25 mL del sistema ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50 (1/3 de la capacidad del teflón (75mL)).
- ✚ El procedimiento fue llevado a cabo como se describió en el apartado anterior.

### 8.1.5 SÍNTESIS Ag -DHTP

- ✚ Se realizó la síntesis por triplicado.
- ✚ Se prepararon 25 mL del sistema ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ ) 50:50 (1/3 de la capacidad del teflón (75mL)).
- ✚ El procedimiento fue llevado a cabo como se describió en el apartado anterior.

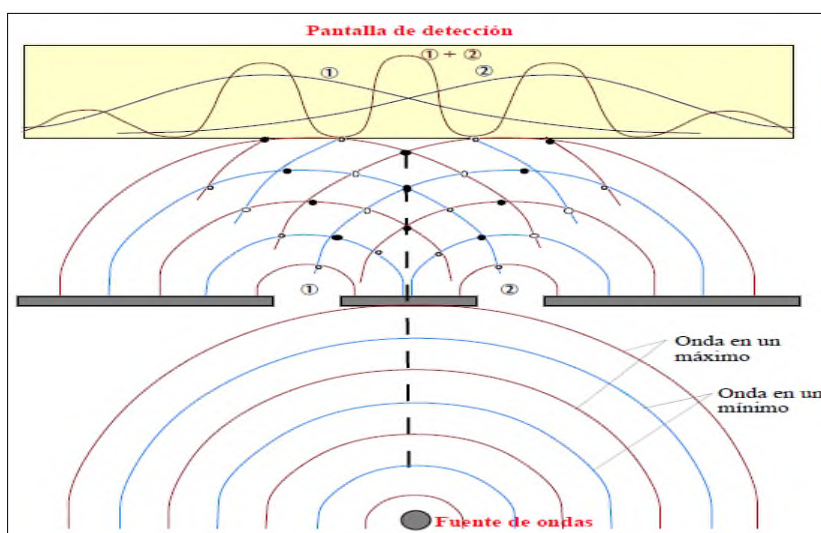
## 8.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### 8.2.1 FENOMENO DE DIFRACCIÓN

El fenómeno de difracción consiste en el paso de una onda a través de un espacio cuyo tamaño sea del orden de la longitud de la onda incidente. Estas ondas, al interactuar con dicho espacio son dispersadas interactuando unas con otras. A la interacción entre las ondas dispersadas se le conoce como interferencia, y al conjunto de interferencias generado por las ondas dispersadas se le conoce como difracción.

Las ondas poseen máximos y mínimos (crestas y valles). Cuando dos máximos (o dos mínimos) de las ondas dispersadas se encuentran se dice que están en fase y se suman, dando como resultado una interferencia constructiva, en cambio cuando un máximo y un mínimo de las ondas dispersadas se encuentran se dice que están en contrafase y se anulan, generando con ella interferencia destructiva. La interferencia constructiva es la que se observa en el patrón de difracción. Todo esto se ilustra mejor en la figura 21.

En el caso de los rayos X, poseen una longitud de onda considerada entre 0.01 – 10 nm (0.1 -100 Å), los usados en el método de difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å (mismo rango presentado por la longitud de enlace de los átomos de una molécula o compuesto). Así pues la difracción de rayos X se origina a partir de la interacción entre los rayos X y los electrones de un átomo.



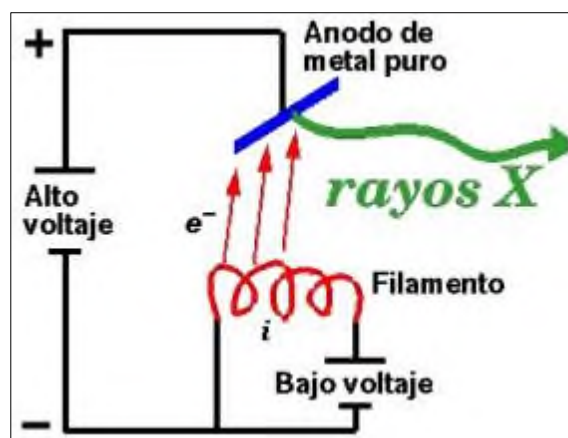
**Figura 21.** Fenómeno de difracción. Los puntos en negro representan la interferencia constructiva (en fase), los puntos en blanco la interferencia destructiva (contrafase). La interferencia constructiva genera el patrón de difracción.

### 8.2.2 PRODUCCIÓN DE RAYOS X

En la técnica de DRX los rayos X son producidos a través de la desaceleración de un haz de electrones al chocar con una placa metálica. Esta desaceleración viene precedida de una aceleración previa generada por una diferencia de voltaje (figura 22). Así pues, todo tubo de rayos X en difracción debe poseer los siguientes componentes:

- Una fuente de electrones.
- Un voltaje de aceleración.
- Un blanco metálico.

Un generador convencional consiste de un cátodo con un filamento de Tungsteno (W) que emite electrones que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV). El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, ánodo o anticátodo (habitualmente Cobre (Cu) o Molibdeno (Mo)).



**Figura 22.** Esquema de un tubo convencional de rayos X y el principio de generación de estos.

### 8.2.3 LEY DE BRAGG

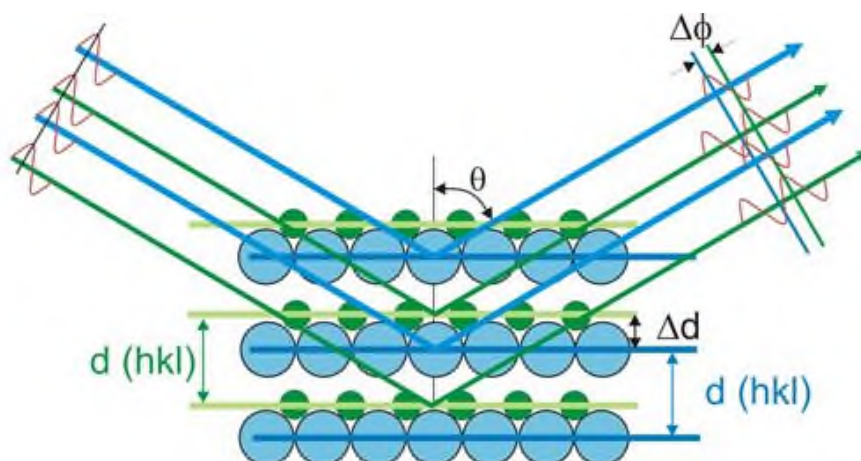
La condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción es establecida por la ley de Bragg, que menciona que los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda.<sup>75</sup>

De allí la ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

- ❖  $n$  = Un número entero.
- ❖  $\lambda$  = Longitud de onda del haz incidente en angstroms.
- ❖  $d$  = Espacio interatómico en angstroms.
- ❖  $\theta$  = Angulo de difracción entre los rayos incidentes y los planos de dispersión o planos de la red cristalina.



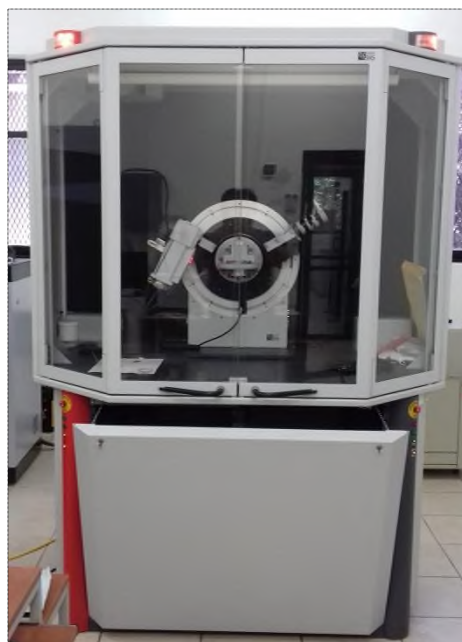
**Figura 23.** Descripción gráfica del modelo de Bragg. Este ejemplo muestra secuencias de planos del mismo espaciado pero formados por distintos tipos de átomos separados por  $d$ .<sup>75</sup>

#### 8.2.4 MÉTODO DE DIFRACCIÓN DE POLVOS

En el método de difracción de polvos el cristal a ser examinado es reducido a un polvo muy fino de tal manera que forme un conjunto de microcristales en todas las orientaciones posibles. El polvo es irradiado con un haz monocromático de rayos X. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción. En dicho patrón cada línea corresponderá a una familia de planos de la red cristalina.<sup>76</sup>

La técnica de difracción de rayos X es una poderosa herramienta para la caracterización de compuestos cristalinos, es una técnica no destructiva que permite determinar la estructura cristalina de un material, además de la celda unidad, el tamaño del cristalito y el número y tipo de fases presentes en la muestra. Basada en estos parámetros permite predecir muchas de las características físicas y químicas de los compuestos cristalinos.

Los patrones de difracción de rayos X de nuestros compuestos sintetizados fueron obtenidos en un difractómetro Bruker D8 Advance Cu  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  (figura 21). Las condiciones de medición fueron:  $2\theta$  entre 4 y  $80^\circ$ , paso de  $0.1^\circ$  y un tiempo de conteo de 3 segundos.



**Figura 24.** Difractómetro Bruker D8 Advance  
Cu K $\alpha$ 1 y K $\alpha$ 2

## 8.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

### 8.3.1 REGIONES DEL INFRARROJO

La región que abarca la longitud de onda del infrarrojo en el espectro electromagnético comprende desde los 0.78 a los 1,000  $\mu\text{m}$  (con números de onda comprendidos entre los 12,800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ ). La región del infrarrojo puede subdividirse en tres regiones más denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, cuyos límites son especificados en la tabla 6.

Las aplicaciones que pueden presentar cada región espectral del infrarrojo varían. Por ejemplo, el infrarrojo cercano puede utilizarse en el análisis cuantitativo de materiales industriales y agrícolas y en los procesos de control. El infrarrojo medio para el análisis orgánico y elucidación estructural y también para otras aplicaciones como los estudios microscópicos de superficies. El infrarrojo lejano, por su parte, presente un potencial de aplicación bastante grande, aunque se ha visto limitado experimentalmente. Algunas de sus aplicaciones sin embargo, comprenden estudios como los hechos a compuestos inorgánicos.<sup>77</sup>

**Tabla 6.** Regiones del espectro infrarrojo.

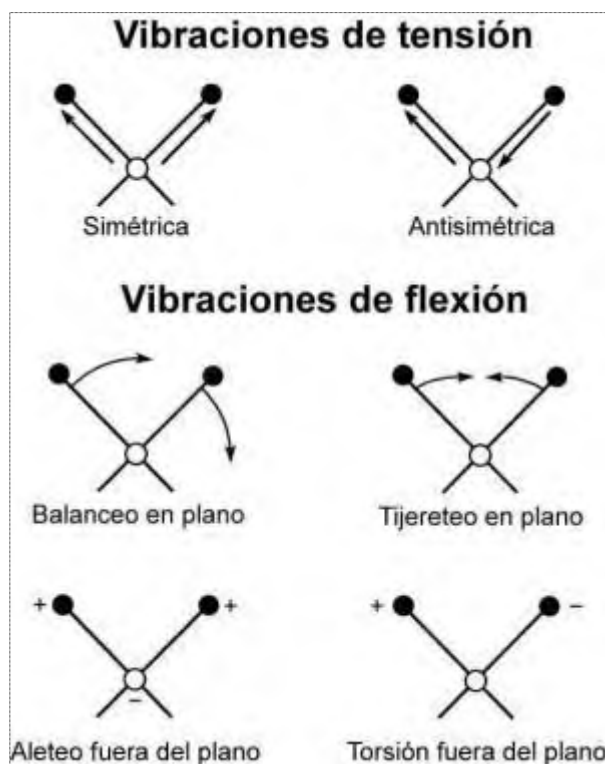
| Región                  | Intervalo de long. de onda ( $\lambda$ ) en $\mu\text{m}$ | Intervalo de núm. de onda en $\text{cm}^{-1}$ | Intervalo de frecuencia ( $\nu$ ) en Hz     |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Cercano</b>          | 0.78 ---- 2.5                                             | 12,800 --- 4,000                              | $3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$ |
| <b>Medio</b>            | 2.5 ----- 50                                              | 4,000 --- 200                                 | $1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$ |
| <b>Lejano</b>           | 50 ----- 1,000                                            | 200 --- 10                                    | $6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$ |
| <b>La más utilizada</b> | 2.5 -----15                                               | 4,000 --- 700                                 | $1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$ |

Todo esto ayudado en gran medida debido a los espectrofotómetros de transformada de Fourier (FT), surgido en la década de los noventa. Proceso matemático relevante en el procesamiento de datos. Recientemente estos espectrofotómetros se han visto modificados por la configuración ATR (reflectancia total atenuada en español); que consiste en hacer incidir un haz de luz a través de un cristal (medio muy denso) donde la fracción reflejada aumenta conforme aumenta el ángulo de incidencia.

### 8.3.2 FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA DE IR

El fundamento de la técnica IR se basa en las vibraciones de los enlaces de los átomos de la molécula. Existen distintos tipos de modos vibracionales que pueden presentar estos enlaces, de los cuales pueden distinguirse dos tipos: de tensión y de flexión. El primero supone un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. El segundo por otra parte se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Este último se divide en vibraciones de: tijereteo, balanceo, aleteo y de torsión (figura 25).

De esta manera los espectros de infrarrojo se obtienen al hacer pasar un haz de radiación infrarroja sobre la muestra y se observa el efecto de absorción o transmisión de la radiación incidente. La energía a la cual aparecen los picos en el espectro corresponde a la frecuencia de vibración de la molécula analizada.<sup>78</sup>



**Figura 25.** Tipos de vibraciones moleculares. El signo (+) indica un movimiento del plano de la página hacia el lector, el signo (-) indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

Los espectros de IR de los compuestos sintetizados fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer (figura 26).



**Figura 26.** Espectrómetro de Infrarrojo Perkin-Elmer spectrum 100 FTIR.

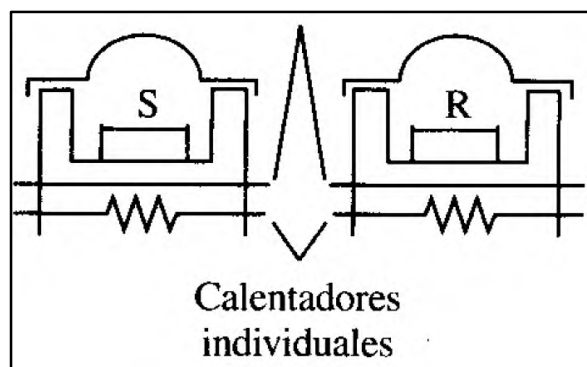
## 8.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una muestra cuando se somete a temperatura constante durante un determinado tiempo, o bien cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un intervalo de temperatura establecido.

El método consta de dos capsulas, una de ellas sirve de referencia y la otra es donde se deposita la muestra a analizar. Dichas capsulas son sometidas a temperatura y se utilizan sistemas control para monitorear si se produce diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta algún cambio, los calefactores encargados del calentamiento de las capsulas se corregirán de tal manera que la temperatura se mantenga igual en ambas. En otras palabras, si tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensará la energía necesaria para mantener la misma temperatura en las dos cápsulas.

En la Ciencia de Materiales en particular la calorimetría diferencial de barrido se ha convertido en una técnica importante, ya que la mayoría de las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía pueden medirse por este método. Entre las varias aplicaciones que pueden medirse por DSC se encuentran:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.<sup>79</sup>



**Figura 27.** Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un equipo DSC.

Los MOF's sintetizados fueron sometidos a la prueba calorimétrica en un equipo DSC 250 Discovery, TA. Las mediciones se iniciaron con una temperatura de 30°C en una rampa de 10°C por minuto hasta alcanzar los 400°C.



**Figura 28.** DSC 250 Discovery TA.

## 8.5 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL (BET)

### 8.5.1 BET (Brunauer, Emmett y Teller)

La teoría de BET, acuñada así en honor a los científicos S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, de naturaleza física, hacen que la ecuación de BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Ella engloba los casos en la que los átomos o moléculas de adsorbato interactúen con la superficie, sin que exista una compartición electrónica entre estos. Por tanto, en este fenómeno los átomos o moléculas adsorbidas mantendrán su carácter electrónico intacto.<sup>80</sup>

La determinación de la superficie específica mediante la teoría BET se basa en el fenómeno de la adsorción física de gases en las superficies externas e internas de un material poroso. Este material (rodeado y en equilibrio con un cierto gas) a cierta temperatura ( $T$ ), y presión de vapor relativa ( $P/P_0$ ), adsorbe físicamente una determinada cantidad de gas. La cantidad de gas adsorbido depende de la presión de vapor relativa y es proporcional a la superficie externa e interna total del material. La conexión entre la presión de vapor relativa y la cantidad de gas adsorbido a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

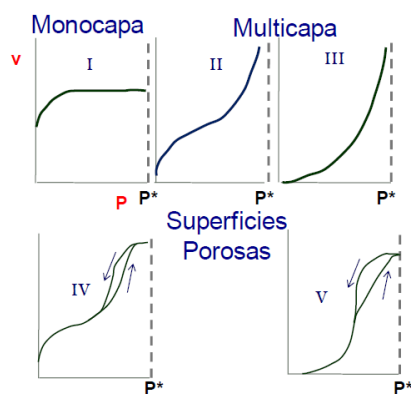
Las isothermas de adsorción física se han dividido en cinco o seis tipos (figura 18 y 29 respectivamente) dependiendo de la fuente consultada. Teóricamente las isothermas de tipo II y III sólo son válidas para sólidos no porosos, sin embargo, experimentalmente se suelen aplicar por igual a los sólidos porosos. Las isothermas de tipo IV y V son válidas sólo para materiales porosos. Estas son modificaciones de isothermas de tipo II y III, respectivamente.<sup>81</sup>

La ecuación básica para el cálculo de superficies específicas a partir de datos de adsorción es:

$$S = \frac{X_m}{M} N A_m \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

- ❖  $X_m$  = masa de adsorbato que forma una monocapa en la unidad de masa de adsorbente.
- ❖  $M$  = peso molecular de adsorbato.
- ❖  $A_m$  = área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa.
- ❖  $N$  = número de Avogadro.



**Figura 29.** Tipos de isothermas de adsorción.

### 8.5.2 MÉTODO BET

Consiste en la adsorción física de un gas en la superficie sólida de un compuesto. Normalmente se utiliza nitrógeno ( $N_2$ ) gaseoso como adsorbato y  $N_2$  líquido para lograr la temperatura de operación y adsorción adecuada ( $-195^\circ C$ ) usando intervalos de presiones inferiores a 1 atm.

En este método se utiliza una celda de vidrio en el cual se mide el volumen del gas adsorbido en una muestra del compuesto. Los datos obtenidos son volúmenes del gas a una serie de presiones en la celda de vidrio. El procedimiento consiste en hacer pasar un flujo que lleva una mezcla de He con  $N_2$  sobre la muestra del compuesto sólido con una composición conocida hasta lograr el equilibrio, para más tarde dar paso a la adsorción de gas. La cantidad adsorbida se mide con una isoterma. Así, este proceso es repetido con composiciones diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma.<sup>82</sup>

### 8.5.3 TRATAMIENTO PRE-MEDICIÓN

**Medición de la muestra:** se determina la masa de la muestra sin activar y se coloca en una celda de vidrio (figura 30). Se anota tanto el peso de la muestra como el de la celda sin muestra. El peso de la muestra debe oscilar entre 0.1 y 0.2 g.

- ✚ **Activación y desgasificación de la muestra:** la muestra es sometida a vacío prolongado, por un período de tiempo que oscila entre 1 y 24 h dependiendo del material. Para estos materiales el tiempo de vacío sometido osciló entre las 3 y 4 h. La muestra es sometida a calentamiento hasta su temperatura de activación. La temperatura a la cual la muestra es calentada está en correspondencia con el comportamiento observado en el análisis térmico realizado para cada muestra en particular.
- ✚ **Muestra después de la activación:** al final, para determinar la cantidad de muestra que en realidad se someterá a medición después de haberse efectuado la activación y desgasificación, al valor obtenido de la celda más la muestra activada se le resta el peso registrado únicamente de la celda.



**Figura 30.** Celda de vidrio utilizada en la medición de área superficial por el método de BET.

#### 8.5.4 MEDICIÓN

El registro de las isothermas de adsorción se lleva a cabo al sumergir la muestra en nitrógeno líquido y suministrarle una determinada cantidad de gas. Se mide la presión en el sistema, en donde ésta debe permanecer constante por un intervalo de tiempo determinado (denominado tiempo de equilibrio ( $t_{eq}$ )). Cuando esta condición se cumple el sistema considera que se ha alcanzado el equilibrio y comienza el registro de la cantidad de gas adsorbida en función de la presión. Los valores de presión y la cantidad de gas adsorbido son determinados con un error instrumental aproximado de  $1\mu\text{mHg}$  y  $0.0001\text{ cm}^3/\text{g}$  respectivamente.

Estas isothermas de adsorción fueron registradas en un equipo que emplea un régimen de medición dinámico, donde el operador no impone el tiempo necesario para el registro de cada punto de la isoterma ni el número de puntos determinados. También fueron medidas a  $-196^\circ\text{C}$  empleando un baño refrigerante de nitrógeno líquido en un equipo BEL master (figura 31).



**Figura 31.** Equipo de BET BELL master. Permite la medición de dos muestras simultáneamente (izquierda) o de una sola (derecha). El puerto 1 y 3 es para las muestras y el puerto 2 sirve como referencia.

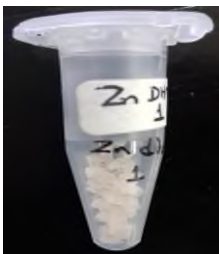
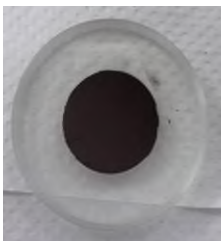
## 9. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados experimentales, tanto los de la síntesis como los de la caracterización de los productos de síntesis se describen a continuación.

### 9.1 SÍNTESIS SOLVOTERMAL/MOF'S

La síntesis solvotermal de nuestros productos se realizó con 5 sistemas diferentes.

**Tabla 7.** Productos de síntesis por el método solvotermal.

| Sistema: Zn-DHTP                                                                   | Sistema: Zn/Cu-DHTP                                                                | Sistema: Cu-DHTP                                                                   | Sistema: Ag-DHTP                                                                    | Sistema: Al-DHTP                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |  |
| Rendimiento: 12.1%                                                                 | Rendimiento: 20.8%                                                                 | Rendimiento: 31.0%                                                                 | Rendimiento: 41.7%                                                                  | Rendimiento: 34.3%                                                                   |

A continuación se disertarán los resultados referentes a la caracterización de los productos de las síntesis de cada sistema explorado.

### 9.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Zn-DHTP

Los primeros compuestos sintetizados fueron los referentes al sistema Zn-DHTP, cuyos resultados presentaron un rendimiento de reacción de aproximadamente el 12%. En la tabla 7 se puede ver que de la síntesis Zn-DHTP se obtuvieron partículas con apariencia cristalina, semitransparentes y de tamaño variable. A primera vista la síntesis generó monocristales del sistema Zn-DHTP, lo que se tuvo que confirmar con difracción de rayos X.

### 9.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Zn-DHTP

En la Figura 32 se muestra el patrón de difracción de los productos de síntesis del sistema Zn-DHTP, el cual es característico de un material amorfo. Lo anterior está basado en la premisa de que un patrón de difracción rayos X debe tener picos o máximos bien definidos, resultado de interacciones constructivas de los rayos X con el arreglo cristalino de la muestra. Por tanto, si no hay esos picos bien definidos significa que tampoco hay esa estructura cristalina y entonces el material se puede considerar como amorfo. Esto no concuerda con la morfología externa presentada por los productos obtenidos del sistema (tabla 7), en donde parece existir una estructura cristalina bien definida. De igual manera este resultado contrasta con los resultados obtenidos en otros trabajos referentes al mismo sistema, como los de Galicia, J. *et al.*<sup>20</sup> y el de Díaz-García, M. y Sanchez-Sanchez, M<sup>83</sup> (figura 33), los cuales reportan patrones de difracción del sistema Zn-DHTP en donde se observan picos bien definidos. El primero de ellos con parámetros de red  $a=b = 26.850 \text{ \AA}$  y  $c= 6.907 \text{ \AA}$  y el segundo con parámetros de red  $a=b = 26.262 \text{ \AA}$  y  $c= 6.670 \text{ \AA}$ .

Este contraste entre la morfología externa de la muestra y su estructura interna puede deberse a que el proceso de cristalización se efectuó demasiado rápido, formando así una estructura externa en apariencia cristalina, pero no dejando tiempo a que los componentes internos del material se ordenasen de forma adecuada. Generando como consecuencia un estructura amorfa.

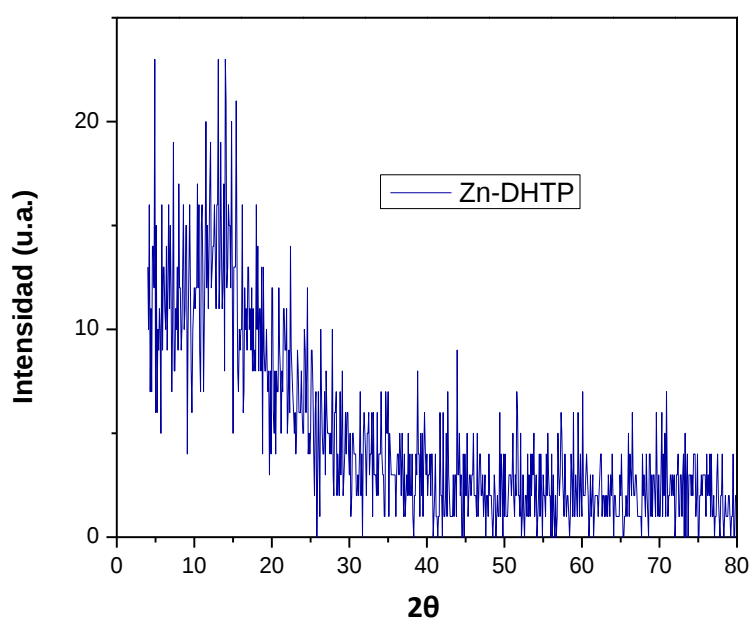


Figura 32. Difractograma del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP.

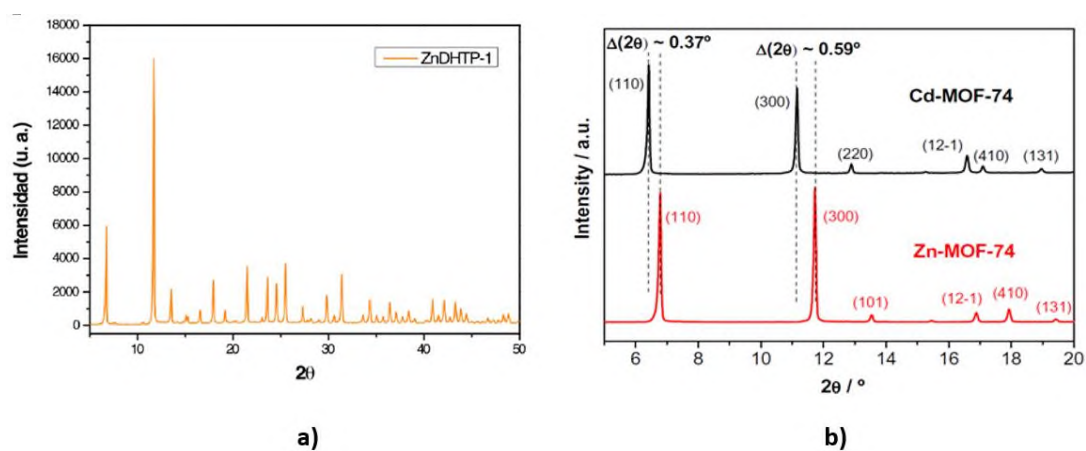
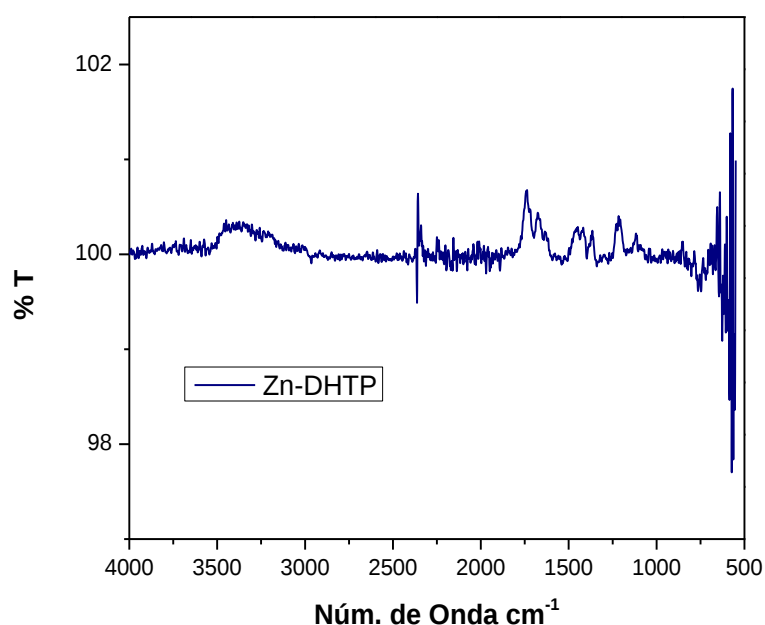


Figura 33. Difractogramas del sistema Zn-DHTP tomados de: a) Galicia, J. et al. y b) Díaz-García, M. et al.<sup>19, 82</sup>

### 9.2.2 ESPECTROSCOPIA IR DE Zn-DHTP

La espectroscopia infrarroja se realizó con la finalidad de ver la presencia de grupos funcionales en la estructura. Esta técnica sirve como complemento en la obtención de información respecto a la estructura de la muestra. La medición del espectro infrarrojo se realizó en el intervalo del número de onda correspondiente a  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . En dicha medición no se utilizó la prensa para mantener la integridad de la forma y tamaño de los cristales. En la figura 34 se muestra el espectro correspondiente al sistema Zn-DHTP.



**Figura 34.** Espectro de infrarrojo del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP.

En el espectro de infrarrojo del sistema Zn-DHTP no se observan bandas de absorción características del sistema. Esto puede relacionarse con la naturaleza amorfa de la muestra, sin embargo también puede atribuirse a la característica física de la muestra, ya que debido a su morfología pudo haber existido un problema de contacto.

En el método de medición por espectroscopía ATR se coloca la muestra en estrecho contacto con un cristal de alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación infrarroja. De este modo, cuando se incide radiación IR en

el cristal con un ángulo de incidencia igual o superior al crítico (el cual es una función de los índices de refracción de las dos superficies), ésta experimenta una reflexión total en la interfaz muestra-cristal. En la muestra se lleva a cabo el fenómeno conocido como onda evanescente, la cual penetra en ella. La muestra absorberá radiación de las regiones del espectro IR en que lo hace característicamente. Por consiguiente, la cantidad de radiación de estas regiones que se refleja será menor que la incidente. La radiación atenuada resultante se mide y traza en función de la longitud de onda por el espectrómetro y da lugar a las características espectrales de absorción de la muestra.<sup>84</sup>

La intensidad de la onda evanescente está en función de la interacción muestra-cristal. Por lo tanto para observar el efecto es esencial que exista un fuerte contacto entre la muestra y el cristal. De otro modo, la onda evanescente decaerá a medida que se aleje de la interfaz y ello generará una inadecuada interacción muestra-radiación.

Debido a la morfología externa de la muestra del sistema Zn-DHTP (tipo cristal) no se logra generar una interacción muestra-cristal adecuada, lo que conlleva a un proceso de absorción fallido dando como resultado el espectro observado.

### 9.2.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Zn-DHTP

El método por calorimetría diferencial de barrido sirve para evaluar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia (proceso endotérmico o exotérmico respectivamente). En este trabajo en particular, funcionó además para evaluar la transición cristalográfica (para este sistema en particular), para determinar la existencia de una o más fases presentes en la estructura cristalina, para generar una idea de la estabilidad térmica de nuestros materiales, y para indicar la temperatura de activación correspondiente a cada sistema para efectuar el posterior análisis de área superficial.

En el caso del termograma obtenido del sistema ZnDHTP (figura 35) se pueden identificar claramente dos señales, una en 124.4 °C y otra en 287.1 °C. La primera señal se podría asociar a la pérdida de agua de la muestra, esto podría estar en congruencia con los resultados de termogravimetría (TGA) mostrados por Díaz-García, M. et al. (figura 36).<sup>83</sup>

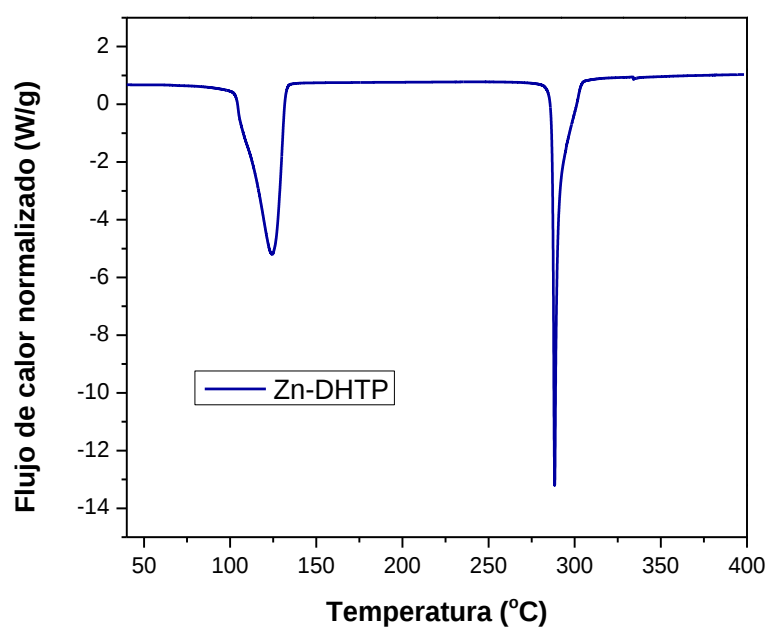


Figura 35. Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP.

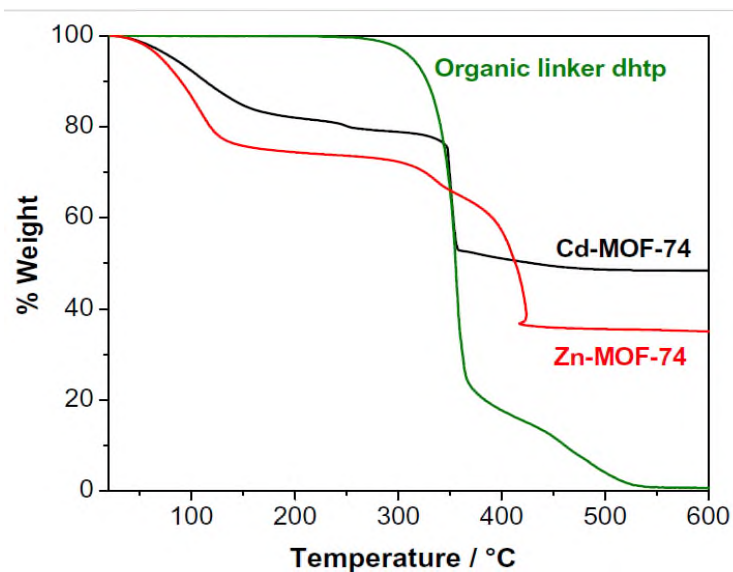


Figura 36. Análisis por TGA del MOF Zn-DHTP (Zn-MOF-74) realizado por Días-García, M. *et al.* Nótese que alrededor de 100°C se efectúa la primera pérdida de peso que podría corresponder a la pérdida de agua.

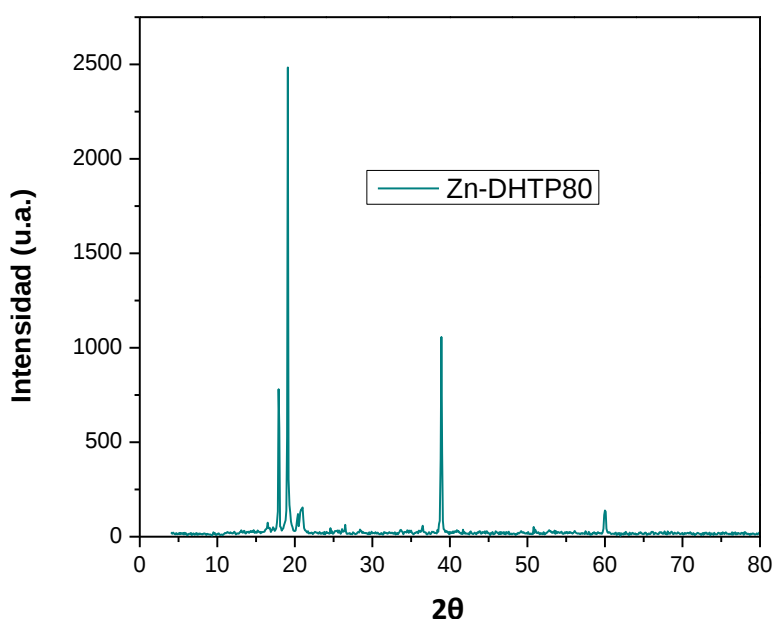
Para obtener mayor información respecto al sistema Zn-DHTP, y tomando como referencias las dos transiciones observadas en el DSC, se realizaron tratamientos térmicos en la muestra para tratar de identificar el fenómeno involucrado en la transición. Los tratamientos térmicos se realizaron por 3 h a 80°C y 200°C, los cuales corresponden a temperaturas inferiores a las transiciones observadas por DSC 124.4°C y 287.1°C, respectivamente. El efecto del tratamiento térmico en la morfología de la muestra se puede ver en la figura 37.



**Figura 37.** Efecto del tratamiento térmico (TT) en la morfología de la muestra de Zn-DHTP. Ordenada de izquierda a derecha: producto de la síntesis solvotermal, sometida a TT de 80°C y sometida a TT de 200°C.

La muestra tratada térmicamente a 80 °C conservó la morfología generada durante la síntesis solvotermal, aunque cambió de apariencia de translucido a color blanco opaco. Por otro lado la muestra tratada térmicamente a 200 °C perdió totalmente la morfología, transformándose en un polvo heterogéneo de color blanco opaco. Sin embargo, para poder ver el efecto que el tratamiento térmico tuvo en la estructura cristalina se caracterizaron las muestras resultantes del TT por difracción de rayos X.

#### 9.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Zn-DHTP POST TRATAMIENTO TÉRMICO



**Figura 38.** Difractograma del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP después de ser sometido a TT por 3h a 80°C.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las muestras sometidas a tratamiento térmico nos proporcionaron mayor información respecto al sistema. En el difractograma de la muestra Zn-DHTP tratada a 80 °C se puede observar una estructura cristalina, con picos bien definidos (figura 38). Este cambio en el difractograma es de alta relevancia, puesto que pasó de un patrón de difracción de un material amorfo a uno de un material altamente cristalino. Además, considerando que la temperatura utilizada en el tratamiento térmico está por debajo de cualquier degradación o transición observada o reportada tanto del ligante como del MOF entonces debe deberse únicamente a cambios internos de la muestra. Por tanto, este cambio se puede explicar por un fenómeno de recristalización de la muestra, debido a que a esta la temperatura del tratamiento térmico se le suministró al sistema la energía necesaria para generar un ordenamiento interno y reestructurar el compuesto.

A pesar de que la muestra Zn-DHTP recristalizó con el tratamiento térmico aplicado, el patrón de difracción observado no es compatible con ninguno de los polimorfos reportados para el sistema: a) Galicia, J. *et al.*<sup>20</sup>, b) Díaz-García, M. y Sanchez-Sanchez, M<sup>83</sup>, etc. Por tanto, para obtener información estructural del compuesto se realizó una indexación a los picos del difractograma obtenido.

#### 9.2.4.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn-DHTP80

La indexación es el proceso de determinar la forma y la simetría de la celda unitaria cristalográfica para un componente cristalino responsable de una serie de picos en un patrón de difracción de rayos X policristalino (PDRX). Es una herramienta que brinda mayor información respecto a la estructura cristalina del material a evaluar. Para realizar la indexación de los picos del difractograma, se pueden usar programas de cómputo desarrollados para tal propósito, tales como: TREOR90, DICVOL o ITO<sup>85-87</sup>. Para el sistema Zn-DHTP80, se utilizaron los programas DICVOL y TREOR (tabla 8 y 9).

**Tabla 8.** Resultados de la indexación del programa DICVOL del patrón de difracción de rayos X de la muestra Zn-DHTP80.

| a(A)          | b(A)          | c(A)          | alfa          | beta          | gama          | simetría       | Volume(A3)    | zero_shift    | M(N)         | F(N)        | N        | IMP      |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|--------------|-------------|----------|----------|
| 4.3698        | 4.3698        | 17.3705       | 90.000        | 90.000        | 90.000        | Tetrag.        | 331.69        | 0.0696        | 105.0        | 15.9        | 4        | 2        |
| 4.6359        | 4.6359        | 13.0594       | 90.000        | 90.000        | 90.000        | Tetrag.        | 280.66        | 0.0195        | 48.9         | 7.3         | 4        | 2        |
| <b>4.9004</b> | <b>4.9004</b> | <b>9.2195</b> | <b>90.000</b> | <b>90.000</b> | <b>90.000</b> | <b>Tetrag.</b> | <b>221.40</b> | <b>0.1457</b> | <b>340.1</b> | <b>74.1</b> | <b>4</b> | <b>2</b> |
| 6.1629        | 6.1629        | 4.2551        | 90.000        | 90.000        | 90.000        | Tetrag.        | 161.61        | -0.0090       | 231.1        | 38.8        | 4        | 2        |
| 4.3527        | 4.2493        | 3.5719        | 90.000        | 90.000        | 90.000        | Orthorh.       | 66.06         | -0.0090       | 51.1         | 8.1         | 4        | 2        |

**Tabla 9.** Resultado de la indexación del programa TREOR del patrón de difracción de rayos X de la muestra Zn-DHTP80.

| a(Å)    | b(Å)    | c(Å)    | Alfa   | Beta   | Gama   | Simetría   |
|---------|---------|---------|--------|--------|--------|------------|
| 4.92537 | 4.92537 | 9.24998 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | Tetragonal |

Dos condiciones son necesarias para poder realizar el indexado de un difractograma: determinar las posiciones angulares de los picos de difracción y conocer la longitud de onda de la radiación. Así pues, para determinar las posiciones angulares se utilizó el programa WinPlotr.

Una vez realizado el indexado, las posibles soluciones arrojadas por el programa elegido, en este caso DICVOL, se deben evaluar en virtud de la figura de mérito  $M(n)$  obtenida (ecuación 3).

$$M(n) = \frac{Q_n}{2\varepsilon Nn} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

La figura de mérito  $M(n)$  indica la calidad del indexado y las variables utilizadas son:

- ❖  $Q = 1/d^2$  (siendo  $d$  = distancia interplanar)
- ❖  $Q_n$  = Valor de  $Q$  hasta la  $n$ -ésima línea observada e indexada
- ❖  $N_n$  = Es el número de líneas calculadas hasta el valor  $Q_n$  y
- ❖  $\varepsilon$  = La discrepancia promedio para las primeras  $n$  líneas.<sup>86, 88</sup>

Es por ello que en la tabla anterior (ilustrativa respecto a las soluciones arrojadas por el programa DICVOL) se destaca la solución cuya figura de mérito es de 340.1, en donde el sistema cristalino es tetragonal, y en donde los parámetros de red son:  $a = b = 4.9004 \text{ Å}$  y  $c = 9.2195 \text{ Å}$ , y  $\alpha, \beta$  y  $\gamma = 90^\circ$  respectivamente (Tabla 8).

En las tablas 8 y 9 se puede ver que por ambos programas se llega a la misma solución. Ahora lo que resta es validar el sistema cristalino obtenido en la indexación mediante un refinamiento de Le Bail.

#### 9.2.4.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn-DHTP80 POR EL MÉTODO Le Bail

El siguiente paso después de la identificación de los parámetros de red es el refinamiento de dichos parámetros mediante un refinamiento de Le Bail. En este se genera un difractograma teórico partiendo de los parámetros estructurales obtenidos en la indexación y se compara con el difractograma experimental. Si el difractograma teórico es igual al experimental entonces es una prueba que la solución obtenida en la indexación es correcta, de lo contrario se debe regresar a la indexación. Además el refinamiento también permite identificar si en el compuesto analizado existen una o múltiples fases cristalinas, es decir, si la muestra está conformada por un compuesto puro o por una mezcla de fases.

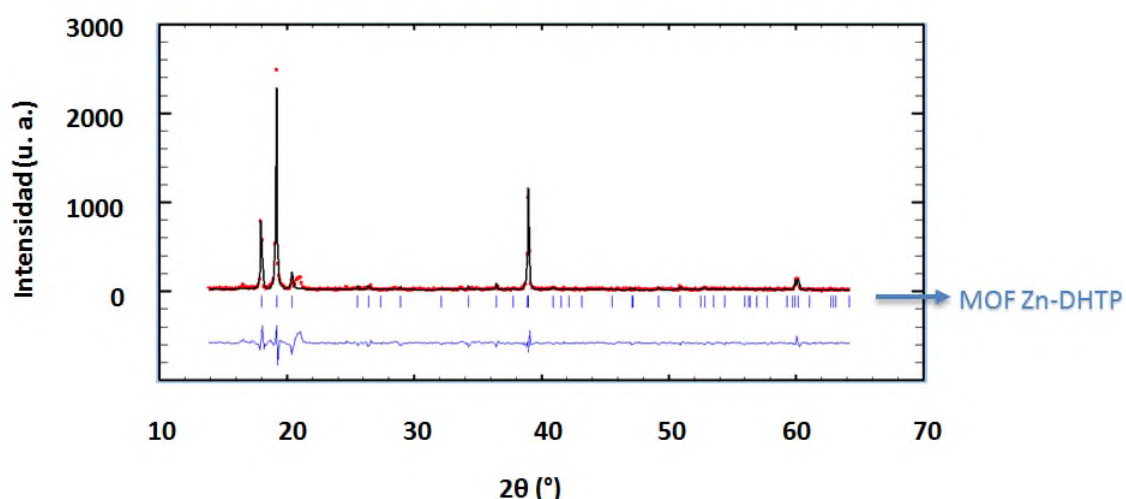
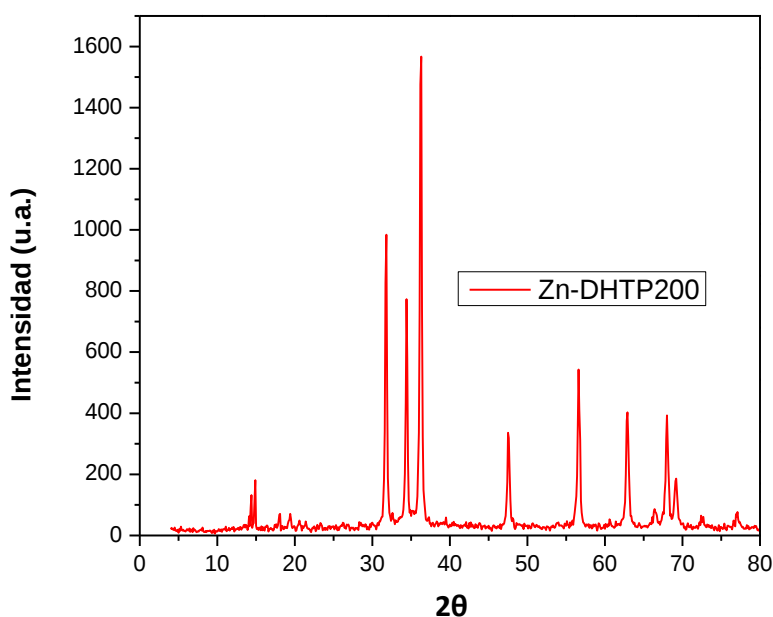


Figura 39. Resultado del refinamiento del sistema Zn-DHTP80 por el método de Le Bail.

En la Figura 39 se muestra el refinamiento Le Bail del difractograma del sistema Zn-DHTP80. Este muestra poca diferencia entre el patrón experimental (rojo) y el patrón calculado (negro). Lo que indica que los parámetros de celda y el sistema cristalino obtenidos en el indexado sí corresponden a la muestra analizada. Además, se puede decir que la muestra no es totalmente pura, ya que presenta un pequeño pico sin indexar alrededor de los 21° en 2θ. Buscando en la literatura no se encontró algún compuesto de Zn-DHTP de estas características. Por tanto, se tiene que realizar una determinación de la estructura cristalina de este compuesto para confirmar la formación de un nuevo polimorfo Zn-DHTP.

En la figura 40 se presenta el difractograma de la muestra sometida a tratamiento térmico a 200 °C (Zn-DHTP200). En este caso, el patrón de difracción de la muestra Zn-DHTP200 se encontró compatible con el patrón de difracción del ZnO (encontrado en la Inorganic crystal structure database (ICSD) # 670886), salvo por los picos encontrados entre 10° y 20° de  $2\theta$ . El ZnO ha sido reportado como el producto obtenido después de la degradación del MOF-74.<sup>83, 89</sup>



**Figura 40.** Difractograma del producto de síntesis del sistema Zn-DHTP después de ser sometido a TT durante 3h a 200°C.

Para determinar si lo propuesto anteriormente era cierto, se procedió nuevamente a realizar un indexado de este patrón de difracción de la muestra Zn-DHTP200 del sistema Zn-DHTP.

## 9.2.4.3 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn-DHTP200

El indexado del patrón de difracción de la muestra tratada a 200°C se comparó con los parámetros de red del ZnO, pues, a diferencia del caso anterior, los parámetros y el sistema cristalino del ZnO se encuentran ya descritos en la ICSD# 670886. En la tabla 10 se muestran las posibles soluciones del indexado realizado por el programa DICVOL al difractograma de la muestra Zn-DHTP200. El indexado de esta muestra se realizó con el programa DICVOL pues el indexado de la muestra Zn-DHTP80 mostró que las soluciones arrojadas tanto por DICVOL como por TREOR son equivalentes. En la tabla 11 se muestran los parámetros descritos en la ICSD# 670886 respecto al ZnO.

**Tabla 100.** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X de la muestra Zn-DHTP200 (ZnO).

| a(A)          | b(A)          | c(A)          | alfa          | beta          | gama           | simetría      | Volume(A3)   | zero_shift     | M(N)         | F(N)       | N        | IMP      |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|--------------|----------------|--------------|------------|----------|----------|
| 2.8095        | 2.8095        | 20.8006       | 90.000        | 90.000        | 90.000         | Tetrag.       | 164.18       | 0.0582         | 53.6         | 19.5       | 8        | 1        |
| <b>3.2448</b> | <b>3.2448</b> | <b>5.2002</b> | <b>90.000</b> | <b>90.000</b> | <b>120.000</b> | <b>Hexag.</b> | <b>47.41</b> | <b>0.05601</b> | <b>288.0</b> | <b>114</b> | <b>9</b> | <b>0</b> |
| 5.2004        | 3.2432        | 2.8065        | 90.000        | 90.000        | 90.000         | Orthorh.      | 40.23        | 0.0525         | 236.4        | 84.3       | 8        | 1        |
| 5.1983        | 3.2432        | 2.8065        | 90.000        | 90.000        | 90.000         | Orthorh.      | 47.32        | 0.0956         | 181.5        | 55.7       | 8        | 1        |

**Tabla 11.** Parámetros de red y sistema cristalino del compuesto ZnO descrito en la ICSD# 670886.

| a(A)         | b(A)         | c(A)         | Alfa          | Beta          | Gama           | Simetría         |
|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|----------------|------------------|
| <b>3.273</b> | <b>3.273</b> | <b>5.333</b> | <b>90.000</b> | <b>90.000</b> | <b>120.000</b> | <b>Hexagonal</b> |

La información cristalográfica resultante en el ejercicio de indexación de una de las soluciones (la de mayor figura de mérito) fue concordante con la reportada en la base de datos cristalográfica ICSD. Por consiguiente, se procedió a validar el sistema cristalino obtenido a través del refinamiento Le Bail.

#### 9.2.4.4 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn-DHTP200 POR EL MÉTODO DE Le Bail

El refinamiento realizado a la solución obtenida de la indexación del difractograma de la muestra Zn-DHTP200 (figura 41) mostró una concordancia entre el patrón de difracción experimental y el patrón de difracción teórico, por lo que terminó validando la solución obtenida por el indexado. Este hecho es de importante relevancia pues representa la validación de los métodos tanto de indexado como de refinamiento llevados a cabo.

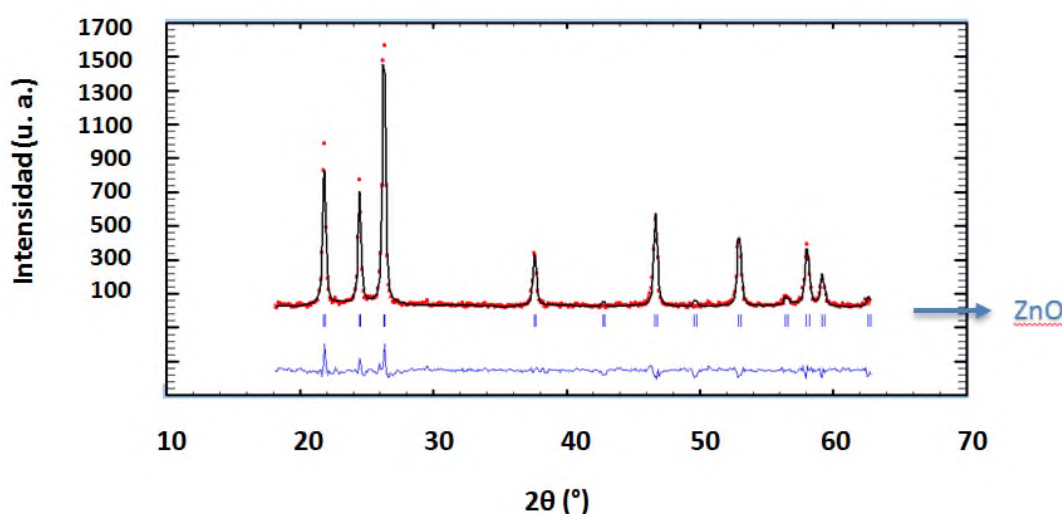
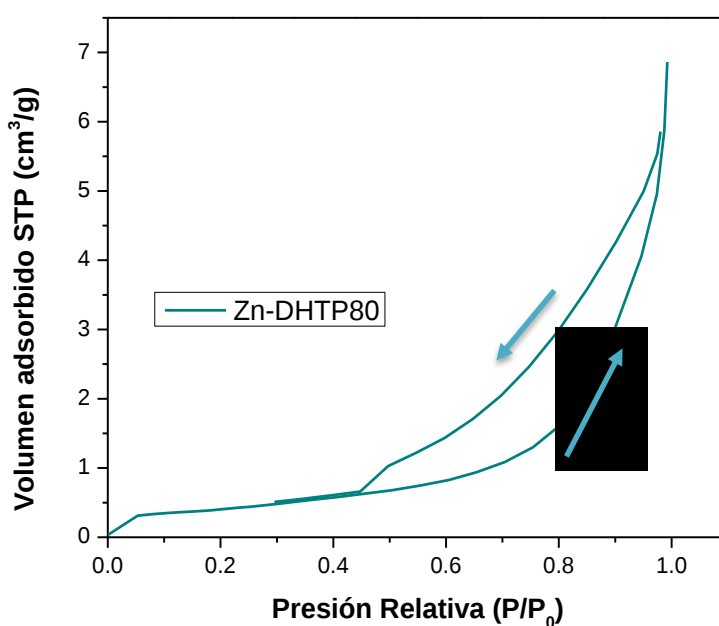


Figura 41. Resultado del refinamiento del sistema Zn-DHTP200 por el método Le Bail.

De toda la información enunciada anteriormente se puede concluir, en primera instancia, que la muestra Zn-DHTP a  $80^\circ\text{C}$  corresponde en realidad al compuesto que se esperaba obtener de la síntesis solvotermal, y que la temperatura suministrada sirvió para generar un ordenamiento interno en nuestro material. En segundo lugar podemos concluir que la primera transición mostrada en el termograma de DSC ( $124.4^\circ\text{C}$  aproximadamente) corresponde a la temperatura de degradación de nuestro material, dado que a  $200^\circ\text{C}$  (temperatura oscilante entre la primera y segunda transición) se forma ZnO, producto de degradación del MOF-74 (Zn-DHTP). Por último, se infiere que la segunda transición mostrada en el termograma de DSC ( $287.1^\circ\text{C}$ ) está vinculada con la impureza no identificada en el patrón de difracción del ZnO entre  $10^\circ$  y  $20^\circ$  de  $2\theta$ .

### 9.2.5 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Zn-DHTP POR EL MÉTODO DE BET

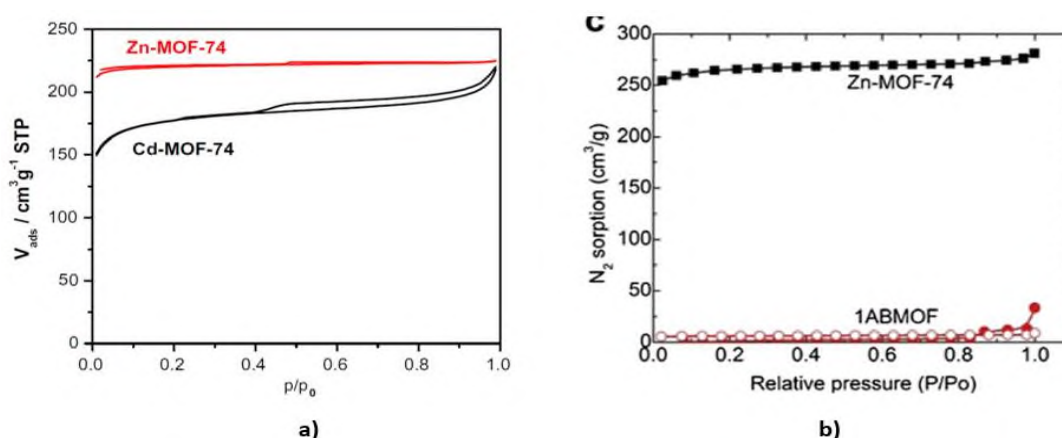
La prueba de área superficial se realizó con el fin de generar una idea de que tan viable sería el almacenamiento de moléculas gaseosas como el hidrógeno o metano hecho a través de los productos obtenidos. Así, en la figura 42 se presenta la isoterma de adsorción-desorción obtenida por medio de esta prueba para la muestra Zn-DHTP80.



**Figura 42.** Isotherma de adsorción-desorción del sistema Zn-DHTP evaluado por el método de BET.

Puesto que a 200 °C se encontró que el producto obtenido era el resultado de la degradación de nuestro material, era irrelevante presentar las pruebas de área superficial de esta muestra, luego entonces la temperatura elegida para la activación y la medición de área superficial para este sistema fue la de 80 °C. La isoterma resultante mostró una tendencia tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, en donde la adsorción y desorción están indicadas por flechas de ascenso y descenso respectivamente. El hecho de que se deba indicar cuál es cual corresponde al fenómeno denominado histéresis, que se refiere precisamente a la irreversibilidad que presenta el proceso adsorción-desorción. Esta isoterma presentó volúmenes y

tamaños de poro de  $0.00995\text{cm}^3/\text{g}$  y  $25.999\text{ nm}$  respectivamente, siendo un material mesoporoso. Además de un área superficial de  $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ . Esta última dista de los niveles de adsorción mostrados por el MOF-74 en otros trabajos. Manuel Díaz-García y Manuel Sánchez-Sánchez, por ejemplo, reportan áreas de superficie específica de hasta  $851\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>83</sup> y la isoterma mostrada por Gadipelli Srinivas *et al.*, que reportan áreas superficiales de alrededor de  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>90</sup> concuerda con la isoterma y niveles de adsorción mostrados por los anteriormente citados (figura 43).



**Figura 43.** Isotermas de adsorción del sistema Zn-DHTP tomadas de: a) Díaz-García, M. *et al.* y b) Srinivas, G. *et al.*<sup>83, 90</sup>.

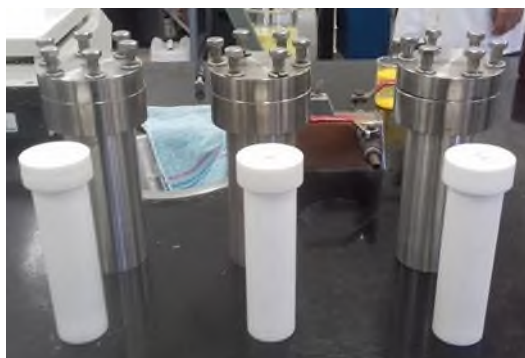
Los datos obtenidos a través de la prueba de área superficial de la muestra Zn-DHTP80 y la diferencia encontrada al compararlos con los de los trabajos de la literatura, representa el hecho de que nuestro producto obtenido no presenta preliminarmente las características adecuadas para llevar a cabo un buen almacenamiento.

### 9.3 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP

La síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP fue propuesta para evaluar la estabilidad estructural del sistema Zn-DHTP, el cual, en primera instancia, pareció generar un compuesto de muy alta cristalinidad. Por ello se procedió a agregar otro componente (en este caso el cobre) en proporción minoritaria para determinar dicha estabilidad en virtud del cambio obtenido con el componente agregado.

En este sistema el producto obtenido de la síntesis número 3 arrojó resultados experimentales, tanto en la técnica de espectroscopia IR como en la difracción de rayos X, diferentes a los de las síntesis número 1 y 2. Esto se atribuye a las condiciones de síntesis empleadas en combinación con la baja estabilidad estructural del sistema Zn,Cu-DHTP.

En cada sistema la síntesis de los compuestos se llevó a cabo por triplicado. Así pues se utilizaron tres diferentes reactores con sus respectivos recipientes de teflón (figura 44). Uno de esos recipientes de teflón poseía la característica de no ejercer una presión igual a sus homólogos en la acción de sellado. Esto no influyó en los resultados de las síntesis de los otros sistemas. Sin embargo, tomando en cuenta la intervención de dos componentes (Zn y Cu) en la formación del compuesto del sistema Zn,Cu-DHTP y que en la síntesis solvotermal la presión ejercida lleva a cabo un papel importante en la formación de los compuestos, podemos asumir que el sistema Zn,Cu-DHTP es poco estable estructuralmente y que el sellado del recipiente de teflón pudo haber influido en el resultado específico del compuesto Zn,Cu-DHTP3 tomando en cuenta una posible variación en la presión suministrada en el sistema.



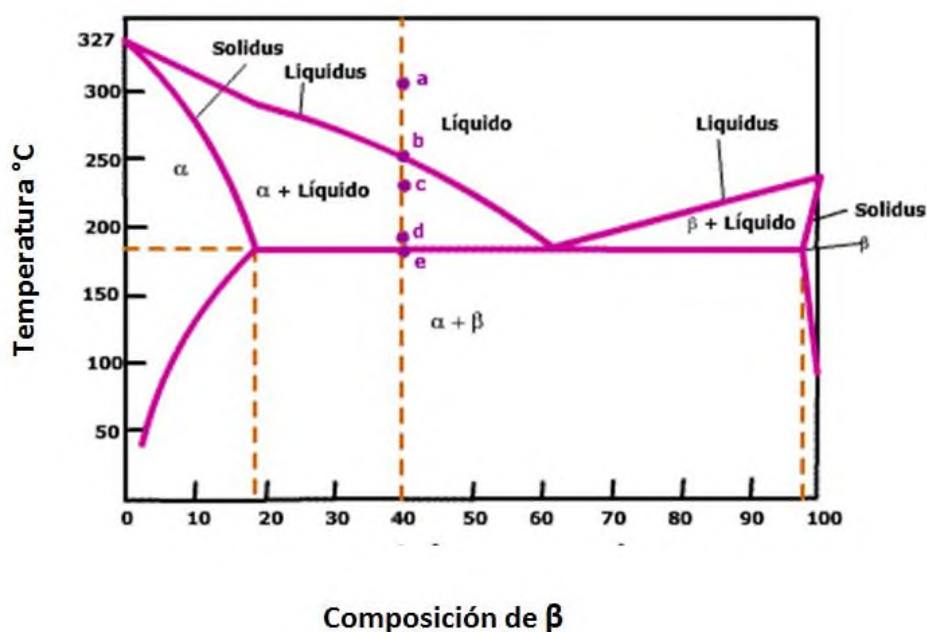
**Figura 44.** Reactores y recipientes de teflón utilizados en la síntesis solvotermal.

A propósito de lo anterior, se utilizó como herramienta de análisis el concepto de diagrama de fases para explicar mejor el fenómeno ocurrido. A continuación se describe en que consiste.

### 9.3.1 DIAGRAMA DE FASE COMO EXPLICACIÓN A LA VARIACIÓN EN EL SISTEMA Zn,Cu-DHTP

Un diagrama de fases proporciona información acerca de la estructura de las fases de un determinado sistema al ser sometido a parámetros externos. Existen tres parámetros externos controlables que influyen en la estructura de las fases. Estos son: temperatura, presión, y composición. Así pues, los diagramas de fases se construyen graficando la modificación y combinación de estos parámetros.<sup>91</sup>

Dentro de los diagramas de fases podemos encontrar el diagrama eutéctico binario (figura 45), herramienta que nos servirá de ayuda para ilustrar mejor lo que ocurre en los sistemas Zn-DHTP y Zn,Cu-DHTP.

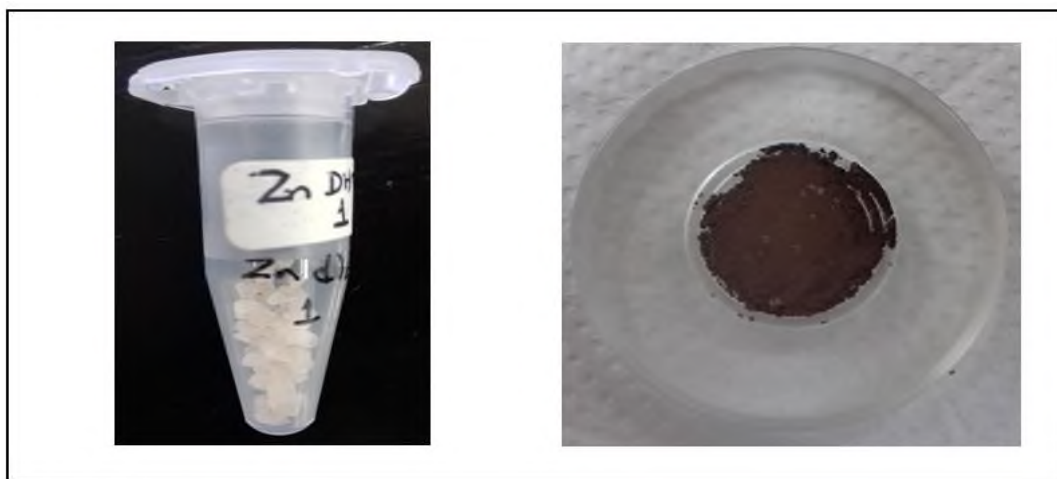


**Figura 45.** Representación de un diagrama de fases eutéctico binario ( $\alpha$  representa el porcentaje de Zn y  $\beta$  el porcentaje de Cu).

En el diagrama se pueden identificar 3 regiones monofásicas ( $\alpha$ ,  $\beta$  y líquido) y 3 regiones bifásicas ( $\alpha$  + líquido,  $\beta$  + líquido y  $\alpha$  +  $\beta$ ). De acuerdo a nuestros sistemas a nosotros nos interesan las regiones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  +  $\beta$ .

En este caso  $\alpha$  corresponde a la matriz o al primer componente (Zn). Por su parte  $\beta$  corresponde al segundo componente (Cu).  $\alpha + \beta$  serían los componentes Zn + Cu en diferentes proporciones. (Cabe recordar que el diagrama mostrado arriba no corresponde al sistema Zn,Cu-DHTP. Más bien funciona como representación para visualizar mejor el fenómeno a describir).

Para evaluar la estabilidad estructural del sistema Zn-DHTP se procedió a agregar Cu como componente minoritario en una relación de 9:1. Efectuada la síntesis se observó que la estructura del sistema Zn-DHTP se perdía y se formaba un sólido cristalino diferente (figura 46). Así se llegó a la conclusión de que dicho sistema posee poca estabilidad estructural, en cuanto al parámetro de composición se refiere.



**Figura 46.** Morfología de las muestras de los sistemas: Izquierda: Sistema Zn-DHTP; derecha; Sistema Zn,Cu-DHTP.

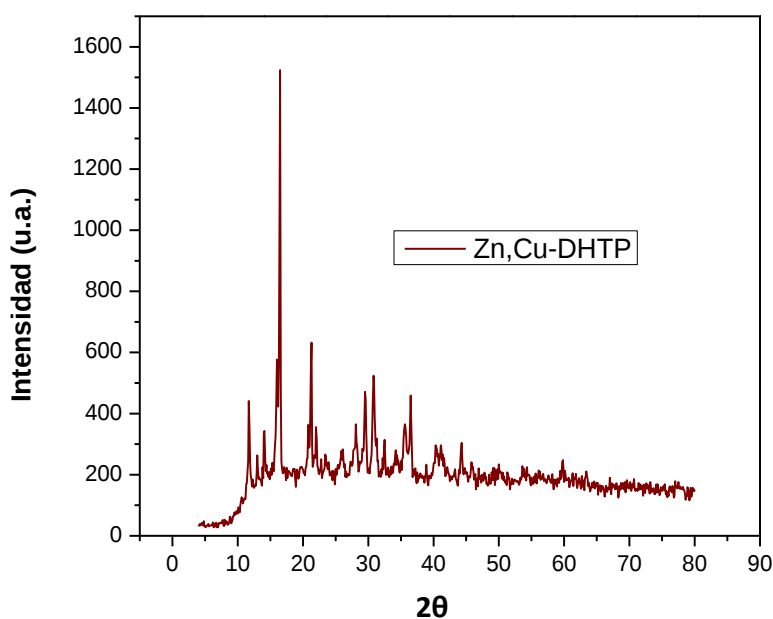
El fenómeno puede visualizarse en el diagrama (figura 45), en el cual se observa que variando la composición del componente  $\beta$ , es decir, agregando el componente Cu, se pierde la región monofásica  $\alpha$  y el compuesto toma una estructura bifásica  $\alpha + \beta$ . Dicho de otra manera, se pierda la estructura cristalina presentada por el sistema Zn-DHTP y se adquiere una nueva formada por el sistema Zn,Cu-DHTP.

Por otra parte, dado que el sistema Zn,Cu-DHTP parece pertenecer a un sistema bifásico, la variación de algún parámetro externo puede generar un cambio en la estructura del compuesto. Esto es lo que parece haber sucedido en la síntesis número 3. Debido a la característica descrita anteriormente del recipiente de teflón utilizado,

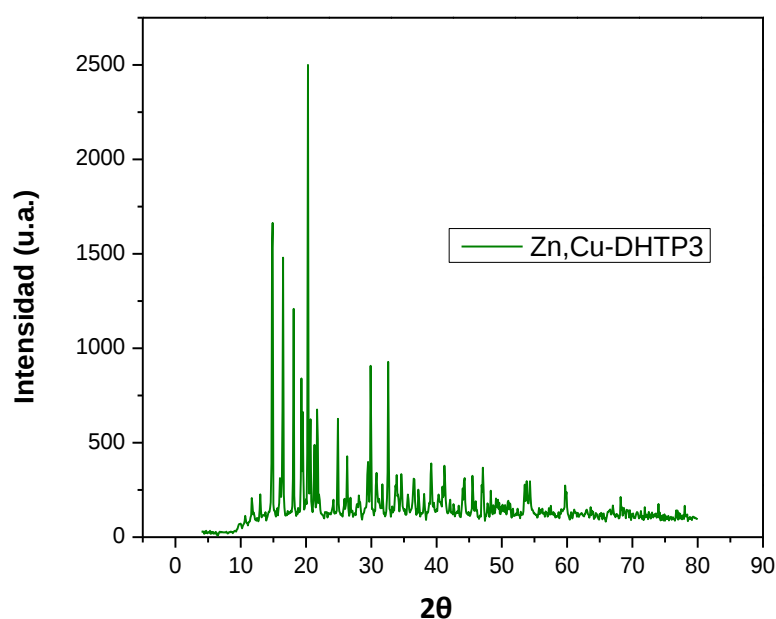
se generó una variación de presión con respecto a la síntesis número 1 y 2, lo que a su vez provocó un cambio en la estructura del compuesto.

### 9.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Zn,Cu-DHTP

Al igual que en el sistema anterior, los patrones de difracción obtenidos por los productos de síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP fueron comparados con los ya descritos en la literatura respecto a sistemas construidos de forma similar, tanto en proceso de síntesis como de componentes. Esto con la finalidad de obtener información esclarecida de la estructura cristalina. Sin embargo, tanto el patrón de difracción de la síntesis 1 y 2 (figura 47) como el patrón de difracción de la síntesis 3 (figura 48) se encontraron diferentes de los difractogramas descritos.

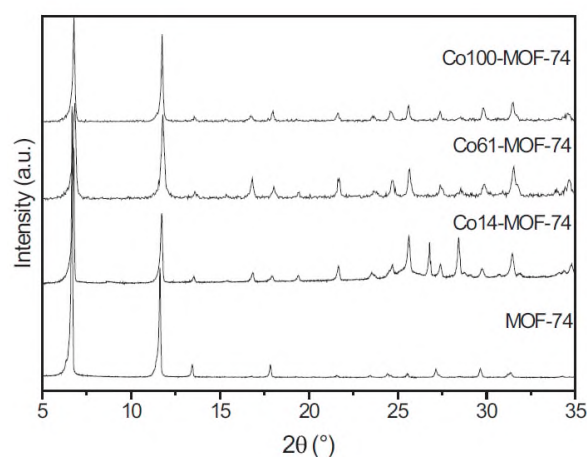


**Figura 47.** Difractograma del producto de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP.



**Figura 48.** Difractograma del producto de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP.

Juan A. Botas et al., por ejemplo, presentan un sistema Zn,Co-DHTP cuyos patrones de difracción muestran las distintas estructuras cristalinas a diferentes composiciones Zn:Co.<sup>92</sup>



**Figura 49.** Difractogramas del producto de síntesis del sistema Zn,Co-DHTP a diferente relación Zn:Co tomados de Botas, J. A. *et al.* El porcentaje de Co se muestra en cada difractograma, siendo MOF-74 la muestra que no contiene Co y Co100-MOF-74 la muestra que no contiene Zn.

Se tomó este sistema como referencia porque el Co se encuentra muy cerca del Cu en la tabla periódica, por lo que algunas de sus propiedades, como el radio iónico por ejemplo, no varían mucho entre uno y otro, y en teoría los compuestos obtenidos a través de estos componentes podrían ser equiparables. Empero, como puede constatarse al comparar los patrones obtenidos en este trabajo con los mostrados en la cita, no existe mayor similitud entre uno y otro. Por lo tanto, se procedió a efectuar el indexado para esclarecer la información obtenida por los difractogramas de los productos de síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP. Así pues se procedió a realizar el indexado de los difractogramas de las síntesis del sistema, comenzando por el que representa a la síntesis 1 y 2.

#### 9.3.2.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 1 Y 2

La tabla 12 muestra los resultados de las soluciones posibles obtenidas en el indexado para el difractograma de las síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP.

**Tabla 12.** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Zn,Cu-DHTP, síntesis 1 y 2.

| a(Å)    | b(Å)    | c(Å)   | alfa   | beta   | gama   | simetría | Volume(Å <sup>3</sup> ) | zero_shift | M(N) | F(N) | N  | IMP |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|----------|-------------------------|------------|------|------|----|-----|
| 15.1240 | 12.7019 | 8.0771 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | Orthorh. | 1551.63                 | -0.0236    | 10.1 | 7.9  | 14 | 3   |
| 16.1182 | 15.1056 | 5.4641 | 90.000 | 90.000 | 90.000 | Orthorh. | 1330.37                 | 0.0134     | 13.0 | 10.4 | 14 | 3   |

Así, de las dos soluciones arrojadas a través del proceso de indexado, ambas con un sistema cristalino de carácter ortorrómbico, se eligió la solución de mayor figura de mérito (13). Recordemos que la figura de mérito M(n) indica la calidad del indexado, entre mayor valor numérico, mayor calidad. Siendo 10 el valor mínimo aceptado para que se considere un indexado de buena calidad.

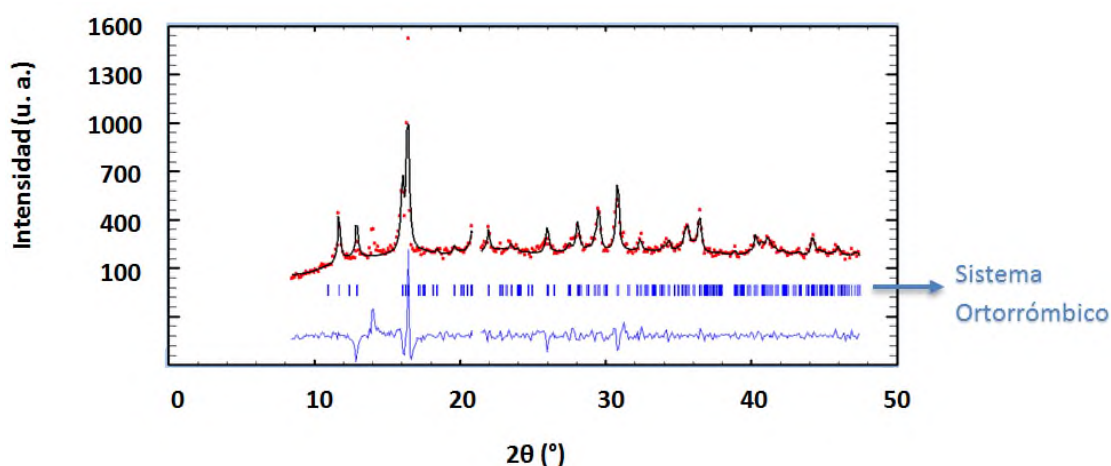
Esta solución de mayor  $M(n)$  presentó, además de un sistema cristalino ortorrómbico, parámetros de red con los siguientes valores:  $a = 16.1182 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1056 \text{ \AA}$  y  $c = 5.4641 \text{ \AA}$ . y  $\alpha, \beta$  y  $\gamma = 90^\circ$ .

Una vez obtenida la solución del indexado, se procedió a realizar el refinamiento de dicha solución para determinar su validez.

#### 9.3.2.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 1 Y 2 POR EL

##### MÉTODO DE Le BAIL

El refinamiento Le Bail se realizó en base a la solución elegida. Este mostró que la solución obtenida no era del todo concordante con el patrón de difracción experimental.



**Figura 50.** Resultado del refinamiento de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP por el método Le Bail.

Como se muestra en el refinamiento de las muestras de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP (figura 50), hay un máximo experimental entre  $10^\circ$  y  $20^\circ$  de  $2\theta$  donde no existen posiciones de Bragg (las líneas azules fragmentadas debajo de los patrones de difracción que indican donde existe interferencia constructiva, es decir, posiciones que pueden traducirse a picos de difracción). Esta falta de posiciones de Bragg y de un máximo teórico en el lugar donde existe un máximo experimental puede significar la posible existencia de una mezcla de fases presente en nuestro compuesto sintetizado. Esto concuerda con la naturaleza composicional de nuestro material (conformado por

dos distintos tipos de átomos metálicos). Pues, como se puede observar, la proporción de la fase no encontrada en el difractograma teórico es pequeña, al igual que la proporción de Cu utilizada en el sistema (1/10).

### 9.3.2.3 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 3

La indexación del patrón de difracción de la muestra de la síntesis 3 del sistema Zn-Cu-DHTP mostró muchas más soluciones posibles en comparación con las obtenidas por la síntesis 1 y 2 del mismo sistema Zn,Cu-DHTP. Sólo de aquellas que arrojaron un sistema cristalino triclinico, por ejemplo, se encontraron más de 60 posibles soluciones. Por lo que se consideró innecesario mostrar todas y sólo se incluyeron las más destacadas respecto de cada sistema. Estas se eligieron basándonos en sus respectivas figuras de mérito como característica principal de elección. En la tabla 13 se muestran a continuación aquellas soluciones elegidas.

En principio podría considerarse que la solución a tomar sería la del sistema triclinico, pues es el que contiene una mayor figura de mérito (83.3). Sin embargo, el criterio antes mencionado sobre la figura de mérito aplica principalmente a soluciones pertenecientes a un mismo sistema cristalino. En el caso (como aplica en este) de que existan soluciones con distintos sistemas cristalinos, el proceso a seguir es tomar en cuenta aquella solución cuyo sistema presente la mayor simetría. Independiente de la figura de mérito.

**Tabla 13.** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Zn,Cu-DHTP, síntesis 3.

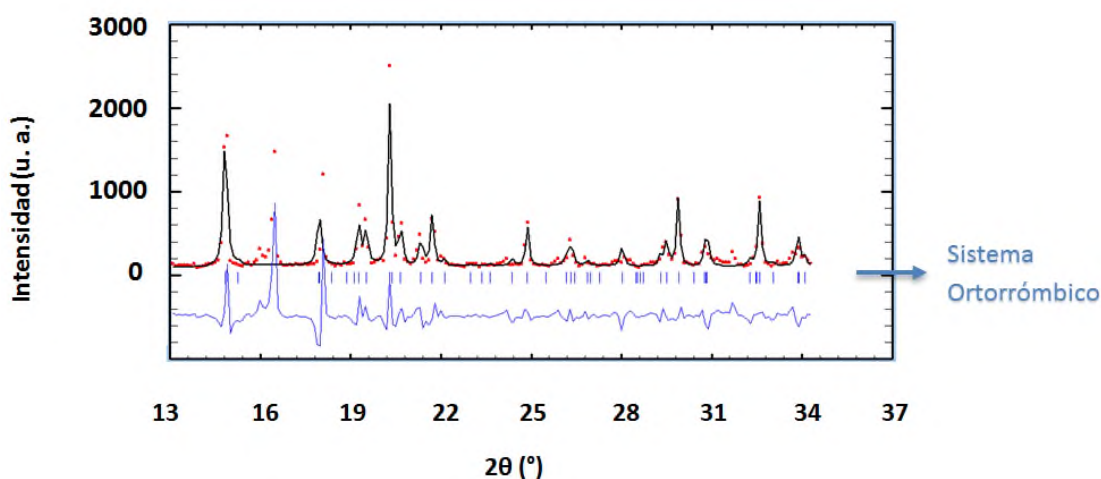
| a(Å)           | b(Å)          | c(Å)          | alfa          | beta          | gama          | simetría        | Volume(Å <sup>3</sup> ) | zero_shift     | M(N)        | F(N)        | N         | IMP      |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-------------------------|----------------|-------------|-------------|-----------|----------|
| 12.0636        | 4.6859        | 5.0731        | 90.000        | 98.980        | 90.000        | Monocl.         | 283.26                  | 0.0146         | 31.5        | 24.2        | 11        | 3        |
| 14.6760        | 5.9593        | 4.6149        | 90.000        | 122.71        | 90.000        | Monocl.         | 339.58                  | 0.0304         | 32.6        | 23.0        | 11        | 3        |
| <b>23.2515</b> | <b>9.3804</b> | <b>4.9460</b> | <b>90.000</b> | <b>90.000</b> | <b>90.000</b> | <b>Orthorh.</b> | <b>1078.76</b>          | <b>-0.0232</b> | <b>18.1</b> | <b>16.5</b> | <b>11</b> | <b>2</b> |
| 17.8701        | 12.351        | 4.5894        | 90.000        | 90.000        | 90.000        | Orthorh.        | 1012.94                 | 0.0207         | 17.8        | 12.9        | 11        | 3        |
| 6.3211         | 5.9442        | 4.9066        | 68.720        | 103.575       | 107.97        | Tricl.          | 161.83                  | 0.0282         | 83.3        | 57.8        | 11        | 3        |

Así pues, podemos considerar que el sistema cristalino con mayor simetría de las soluciones encontradas es el ortorrómbico. De este, existen tres soluciones posibles. Aquí es donde aplica la figura de mérito, pues de estas tres, se eligió aquella que presentase mejor calidad del indexado (18.1). Esta solución fue sometida a validez por el método de Le Bail.

#### 9.3.2.4 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP DE LA SÍNTESIS 3 POR EL MÉTODO DE Le Bail

La figura 51 muestra el resultado del refinamiento del difractograma de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP. En él se observan los máximos más representativos del patrón de difracción de la muestra. Aún con ello se puede observar, poco después de  $16^\circ$  en  $2\theta$ , un máximo experimental no considerado en el patrón de difracción teórico, y otro de igual naturaleza después de los  $31^\circ$  de  $2\theta$ .

Así, a través de la presencia de estos máximos experimentales no considerados en el difractograma teórico se puede llegar a la conclusión de que el compuesto analizado no es un compuesto puro y presenta más una mezcla de fases.

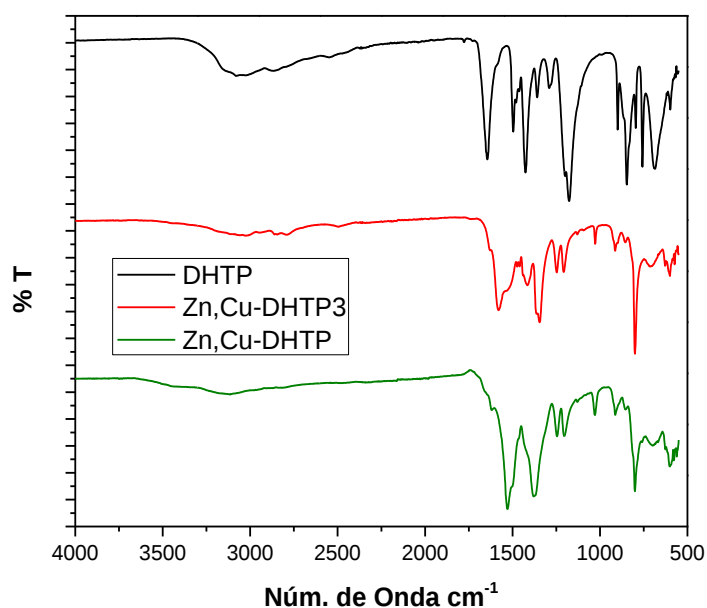


**Figura 51.** Resultado del refinamiento de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP por el método Le Bail.

### 9.3.3 ESPECTROSCOPIA IR DE Zn,Cu-DHTP

Para realizar una evaluación adecuada de los espectros de IR obtenidos de nuestros productos de síntesis se llevó a cabo la comparación entre el espectro del ligante utilizado y el de nuestros materiales sintetizados. De manera que se pudiese discernir si en verdad existió un cambio y en base a ello obtener información respecto a la estructura.

Como se muestra en la figura 52, en el espectro del ligante DHTP se pueden observar bandas características en la región de  $2866\text{--}3080\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace O-H del ácido carboxílico. En  $1640\text{ cm}^{-1}$  atribuido al C=O del ácido carboxílico. La intervención del OH en la sustitución del anillo aromático genera un efecto de desplazamiento en la banda del carbonilo (C=O) del ácido carboxílico, provocado por puentes de hidrógeno generados entre el oxígeno del grupo carbonilo y el hidrógeno del OH, es por ello que aparece en esta región.<sup>93, 94</sup> También se muestran bandas que abarcan la región de  $1496\text{--}1359\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces C=C del anillo aromático. Mientras que en  $1200$  y  $1177\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas relativas a los fenoles. Por último, en la región de  $846\text{--}684\text{ cm}^{-1}$  se visualizan las bandas referentes al enlace C-H del anillo aromático.<sup>95, 96</sup>



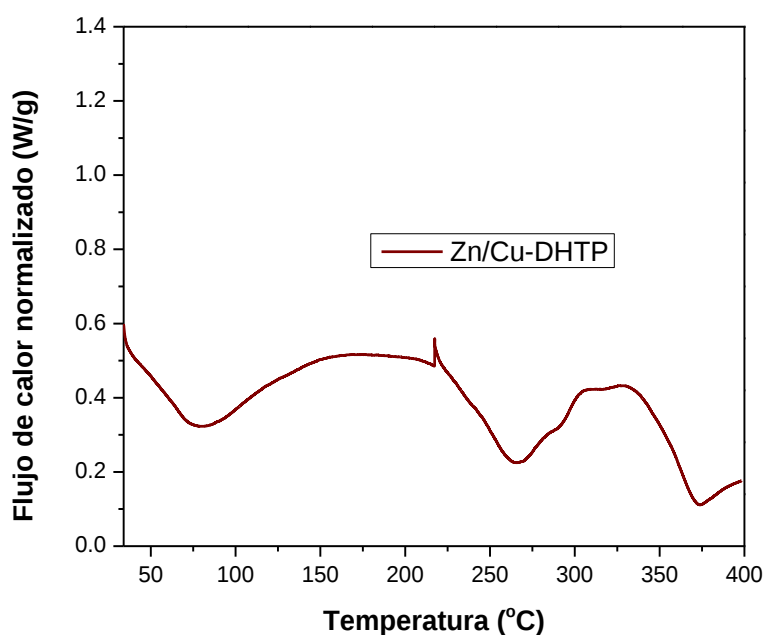
**Figura 52.** Espectro de infrarrojo de los productos de síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP comparados con el ligante DHTP.

En los espectros de IR obtenidos de las síntesis Zn,Cu-DHTP y Zn,Cu-DHTP3 (figura 52) se puede observar que ambos poseen un patrón de bandas de absorción similar en la región comprendida de 1250-500  $\text{cm}^{-1}$ . En ella se puede destacar el desplazamiento de bandas correspondientes a los fenoles a números de ondas más bajos (1030  $\text{cm}^{-1}$  para Zn,Cu-DHTP y 1027  $\text{cm}^{-1}$  para Zn,Cu-DHTP3), sumado a la disminución de estas. En tanto que de la región de 1300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  es cuando se observa una pequeña diferencia entre uno y otro. La señal 3080  $\text{cm}^{-1}$  del O-H del ácido carboxílico del ligante desaparece en ambos espectros del sistema.

La desaparición de la señal del enlace O-H del ácido carboxílico, la disminución de la señal correspondiente a los fenoles, y la también desaparición de la señal del carbonilo aunado a la aparición de nuevas señales (1528  $\text{cm}^{-1}$  para Zn,Cu-DHTP y 1581  $\text{cm}^{-1}$  para Zn,Cu-DHTP3) parece indicar que los tres grupos funcionales electrodonadores del ligante podrían estar enlazándose a ambos centros metálicos, tanto de Zn como de Cu.

#### 9.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Zn,Cu-DHTP

El termograma de DSC del sistema Zn,Cu-DHTP hecho para las muestras de las síntesis 1 y 2, y mostrado en la parte inferior (figura 53) dio cuenta de tres transiciones ocurridas durante el proceso de calentamiento de la muestra. La primera de ellas, debajo de los 100°C, atribuible a la pérdida de agua presente aun en el compuesto. La segunda, alusiva a la degradación de la estructura de nuestro producto. Por último, la tercera transición se estima como la degradación del ligante DHTP. Esto apoyado por la temperatura de degradación de este vista en el termograma de TGA de Díaz-García, M. *et al.* (figura 36)<sup>83</sup> mostrada ya anteriormente. Cabe destacar que la naturaleza ancha de las transiciones en el termograma de DSC puede deberse a una característica mostrada por compuestos que presentan mezcla de fases. Así, el ensanchamiento podría deberse a un mismo fenómeno de transición ocurrido en diferentes estructuras cristalinas.



**Figura 53.** Termograma de DSC de los productos de la síntesis 1 y 2 del sistema Zn,Cu-DHTP.

El análisis térmico por DSC de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP ilustrado en la figura 54 también mostró tres transiciones. En este caso en particular, se recurrió también a un análisis termogravimétrico (TGA) (figura 55) para poder interpretar mejor el termograma de DSC. En el análisis por TGA también se encontraron tres tipos de transiciones, en donde todas ellas involucran una pérdida de peso. Así pues se llegó a la conclusión de que la primera de estas transiciones en el termograma de DSC corresponde a las tres primeras variaciones en el flujo de calor del termograma de TGA, las cuales, se infieren, pertenecen a la eliminación del agua estructural presente en las distintas fases del material. Por otro lado, la segunda y la tercera transición, consistentes tanto en el termograma de DSC como el de TGA, se ha concluido que corresponden a la degradación de las diferentes fases presentadas por el compuesto.

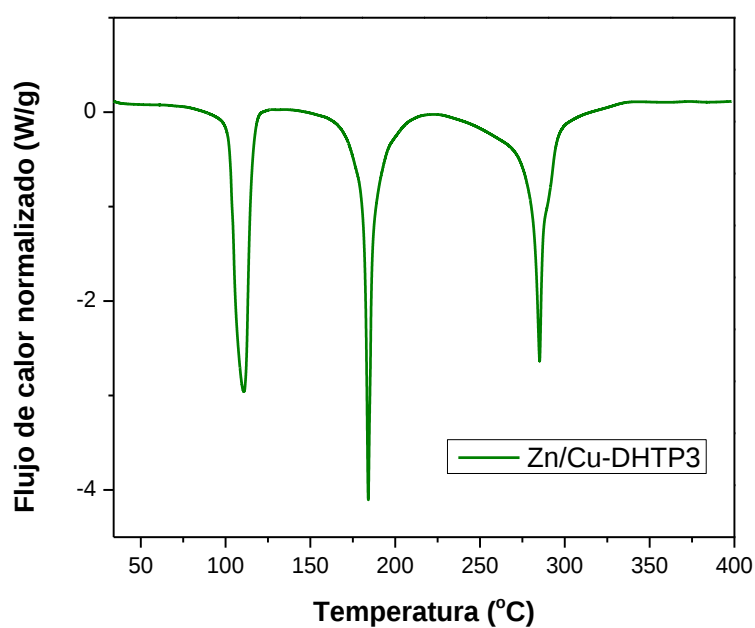


Figura 54. Termograma de DSC del producto de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP.

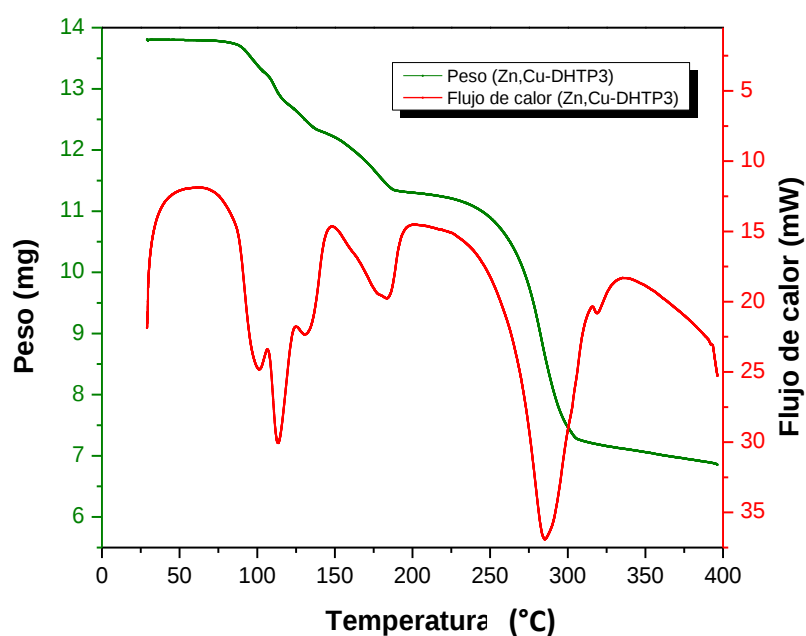


Figura 55. Termograma de TGA del producto de la síntesis 3 del sistema Zn,Cu-DHTP.

Las evidencias mostradas por los termogramas de DSC de las muestras de las síntesis 1, 2 y 3 del sistema Zn,Cu-DHTP y el termograma de TGA de la muestra de la síntesis 3 del mismo sistema, respecto a la presencia de múltiples fases cristalinas presentes en los productos de síntesis obtenidos, son complementarias y concordantes con el análisis por DRX hecho a las tres síntesis de este sistema. Así, a través del estudio de estas técnicas se puede llegar a la conclusión que los productos de síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP no son compuestos puros, sino una mezcla de fases.

Además de esto, el estudio del tratamiento térmico hecho a las muestras de este sistema ayudó a elegir la temperatura de desgasificación y activación de dichas muestras para la posterior medición de área superficial ejecutada a través del método de BET.

### 9.3.5 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Zn,Cu-DHTP POR EL MÉTODO DE BET

La isothermas de adsorción-desorción, tanto de las muestra de las síntesis Zn,Cu-DHTP 1 y Zn,Cu-DHTP2 (figura 56), como la de la síntesis Zn,Cu-DHTP 3 (figura 57) se efectuaron después de desgasificar y activar la muestra a 150°C, de acuerdo a la evaluación previa de sus respectivos termogramas, pues a esta temperatura se evita la degradación de los productos obtenidos. Así pues, las isothermas de adsorción-desorción resultantes para ambos compuestos pertenecen a la isoterma de tipo III, la cual corresponde a una adsorción en multicapas en donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las capas posteriores.

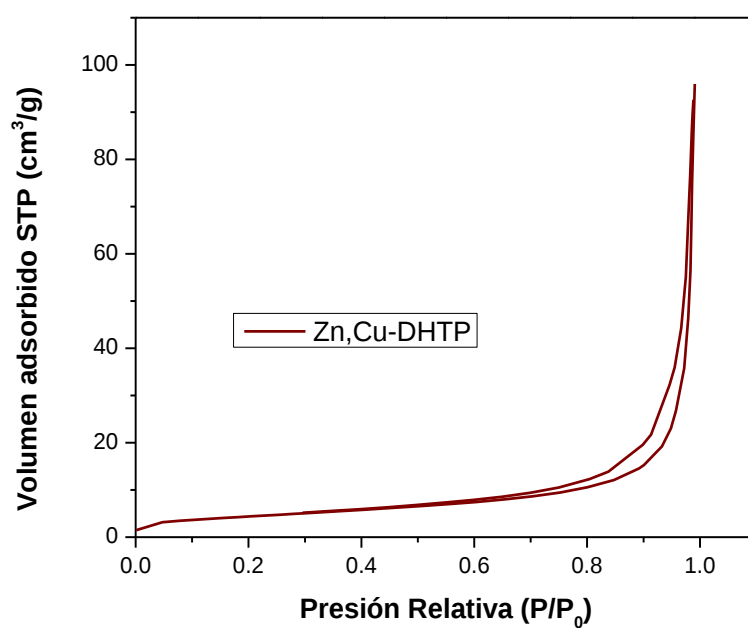


Figura 56. Isotherma de adsorción-desorción del sistema Zn,Cu-DHTP 1 y 2.

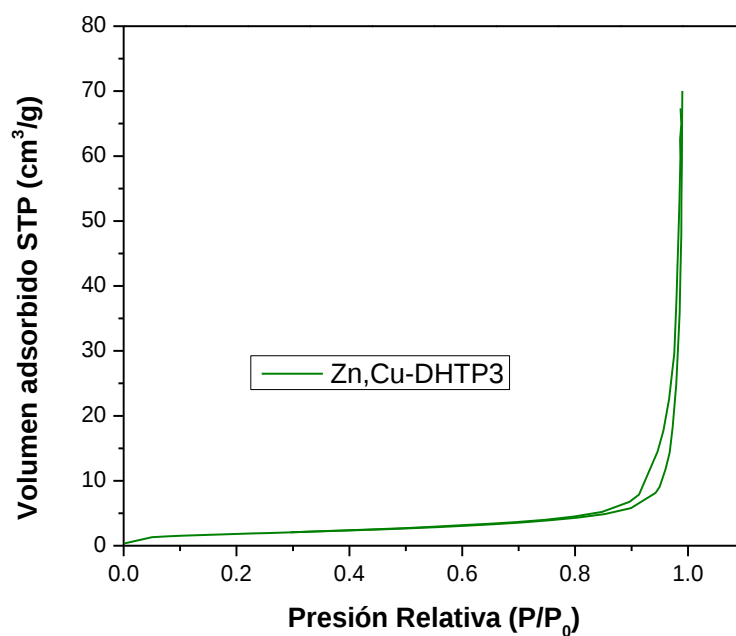


Figura 57. Isotherma de adsorción-desorción del sistema Zn,Cu-DHTP3.

En el plano de los datos obtenidos, las lecturas mostradas por estas síntesis fueron las siguientes: en donde las muestras Zn,Cu-DHTP 1 y Zn,Cu-DHTP2 expusieron volúmenes y diámetros de poro de  $0.1440 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $38.194 \text{ nm}$  respectivamente (material mesoporoso). Además de un área superficial de  $15.085 \text{ m}^2/\text{g}$ . En tanto que el Zn,Cu-DHTP 3 presentó volúmenes de  $0.1083 \text{ cm}^3/\text{g}$  y diámetros poro de  $71.385 \text{ nm}$ . (macroporoso). Mientras que el área superficial fue calculada en  $6.0695 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ambas cantidades mayores con respecto al sistema precedente (Zn-DHTP) pero muy por debajo de trabajos en los que también se abordan la relación de dos especies metálicas como componentes de un MOF y que reportan áreas de hasta  $1110 \text{ m}^2/\text{g}$  en una relación similar a la manejada en este experimento (Botas, J. A. *et al.* reportaron el MOF-74 compuesto de Zn y Co en distintas proporciones. En la proporción Zn<sub>86</sub>:Co<sub>14</sub> el resultado del área superficial es el mencionado anteriormente).<sup>92</sup>

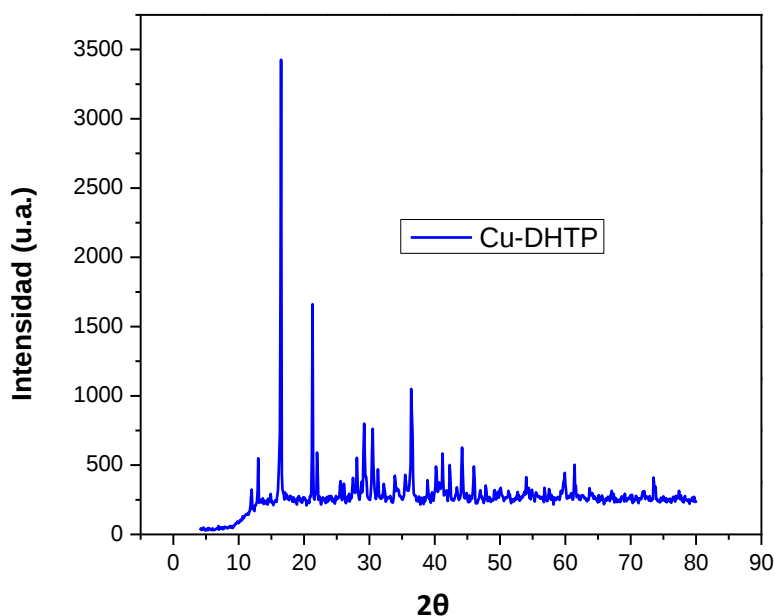
## 9.4 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Cu-DHTP

### 9.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Cu-DHTP

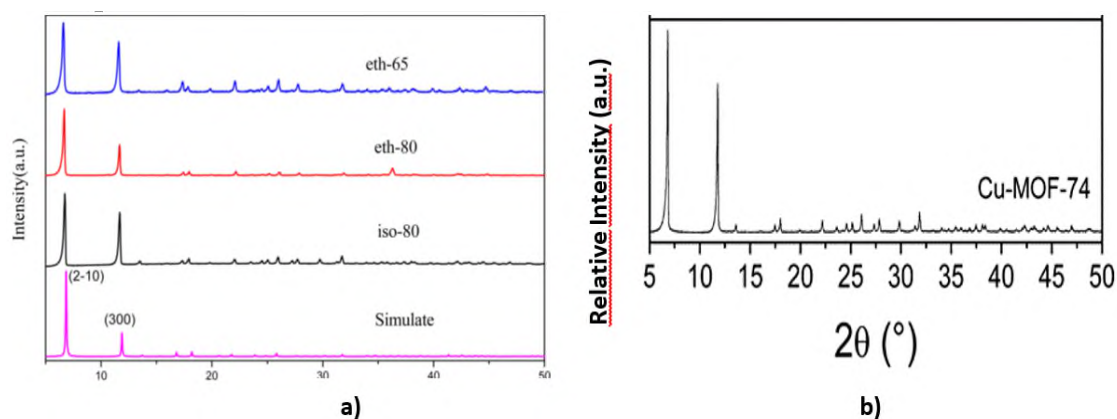
Para evaluar mejor los procesos de caracterización llevados a cabo, al igual que en los anteriores sistemas, se procedió a comparar los resultados obtenidos con la literatura. En ella se encontró, por ejemplo, que Jiang, H. *et al.* y Calleja, G. *et al.* presentan compuestos Cu-MOF74 (Cu-DHTP) con estructuras similares (figura 56).<sup>30, 97</sup> En tanto, en el patrón de difracción de nuestro compuesto (figura 58), en primera instancia se pueden distinguir máximos específicos, y por ende determinar un compuesto de naturaleza cristalina. En segundo lugar se observan que dichos máximos no corresponden a los mismos valores de  $2\theta$  de los trabajos mencionados.

Lo anterior puede ser un indicativo de que nuestro material es un compuesto isocomposicional de los MOFs Cu-MOF74 mas no isoestructural. Esto explicado en virtud de las condiciones de síntesis utilizadas, pues cabe mencionar que en dichos trabajos, a pesar de también ser realizados por el método solvotermal, se utilizaron tiempos de reacción (18h) y temperaturas ( $80^\circ\text{C}$ ), diferentes a las utilizadas en este trabajo (24h y  $120^\circ\text{C}$ ). Además de que el sistema de solvente estaba constituido por DMF/Isopropano o etanol, siendo en nuestro caso un sistema de solvente DMF/H<sub>2</sub>O.

Esto pudo conducir a un ordenamiento diferente de los componentes de nuestro compuesto con respecto a los encontrados en la literatura. Es por ello que también se le realizó un indexado al patrón de difracción de la muestra del sistema Cu-DHTP.



**Figura 58.** Difractograma del producto de síntesis del sistema Cu-DHTP.



**Figura 59.** Difractograma de los materiales Cu-MOF74 (Cu-DHTP). a): Cu-MOF74 presentado por Jiang, H. *et al.* La nomenclatura eth e iso corresponden al alcohol utilizado en el sistema de solvente (etanol e isopropanol respectivamente). Los números 65 y 80 corresponden a la temperatura utilizada. b): Cu-MOF74 presentado por Calleja, G. *et al.* En este caso el alcohol utilizado en el sistema de solvente fue propanol y la temperatura fue de 80 °C.

#### 9.4.1.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA Cu-DHTP

El caso del indexado de este sistema, se obtuvieron soluciones todas de carácter monoclínico. En las que la opción elegida está señalada en la tabla 14.

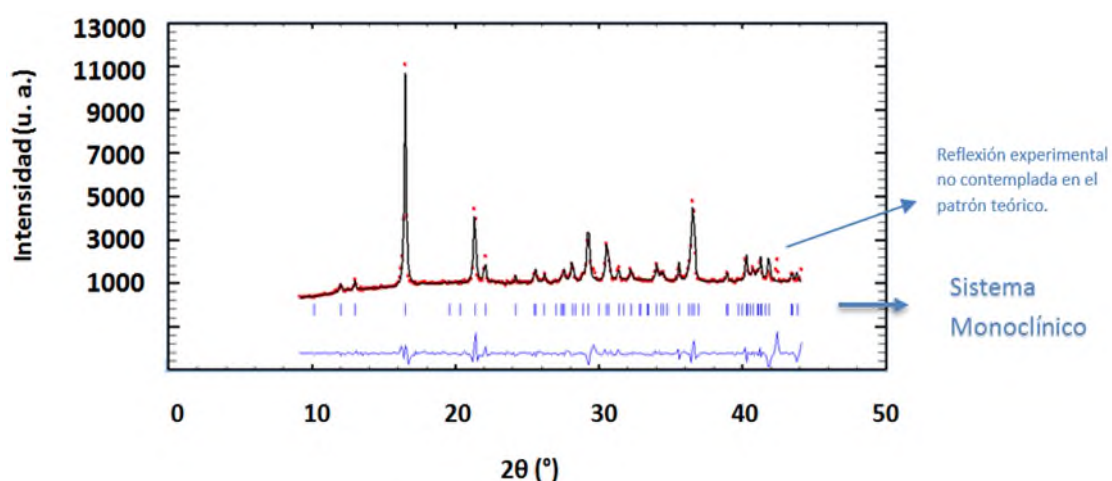
**Tabla 144.** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema Cu-DHTP.

| a(Å)           | b(Å)          | c(Å)          | alfa          | beta          | gama          | simetría       | Volume(Å <sup>3</sup> ) | zero_shift    | M(N)        | F(N)        | N         | IMP      |
|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-------------------------|---------------|-------------|-------------|-----------|----------|
| 13.6426        | 5.4362        | 8.7728        | 90.000        | 90.144        | 90.000        | Monocl.        | 650.63                  | 0.0457        | 12.9        | 14.5        | 18        | 2        |
| 13.6667        | 8.7493        | 5.9113        | 90.000        | 94.269        | 120.00        | Monocl.        | 704.87                  | 0.0801        | 12.6        | 15.3        | 19        | 1        |
| <b>13.7620</b> | <b>8.7498</b> | <b>3.5047</b> | <b>90.000</b> | <b>98.250</b> | <b>90.000</b> | <b>Monocl.</b> | <b>417.65</b>           | <b>0.0853</b> | <b>23.8</b> | <b>25.1</b> | <b>17</b> | <b>3</b> |
| 14.7466        | 8.7784        | 3.5151        | 90.000        | 111.971       | 90.000        | Monocl.        | 421.99                  | 0.0052        | 10.4        | 13.0        | 18        | 2        |
| 16.0160        | 8.7220        | 3.5066        | 90.000        | 122.050       | 90.000        | Monocl.        | 415.18                  | 0.1607        | 21.7        | 28.2        | 18        | 2        |

De ella se partió para dar paso al proceso de refinamiento. Cuyo resultado se muestra a continuación.

#### 9.4.1.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA Cu-DHTP POR EL MÉTODO DE Le BAIL

La figura 60 muestra el resultado del refinamiento efectuado a la solución generada por el indexado del sistema Cu-DHTP.



**Figura 60.** Resultado del refinamiento del sistema Cu-DHTP por el método Le Bail.

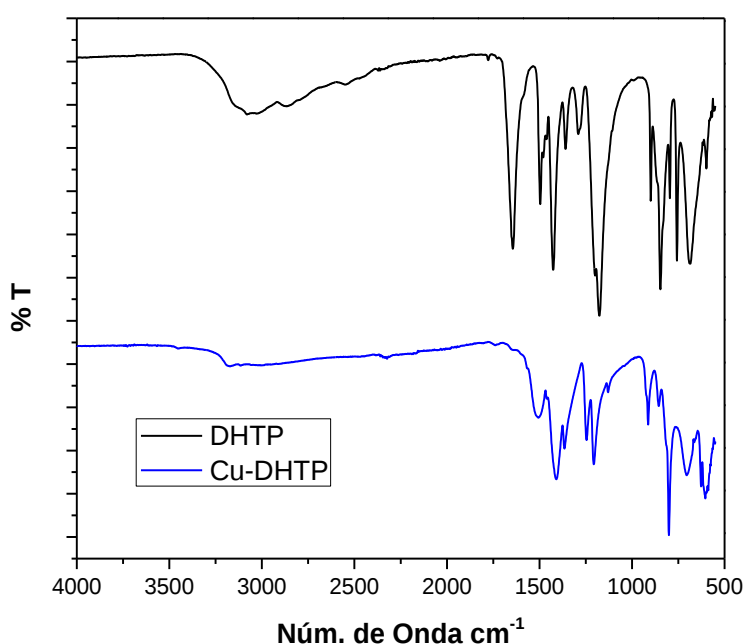
Este refinamiento muestra una concordancia general entre los patrones de difracción experimental y teórico, por lo cual podría considerarse válida la solución del indexado. A decir: Sistema monoclinico, con parámetros de red de  $a = 13.7620 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7498 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.5047 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  y  $\beta = 98.250^\circ$ . Sin embargo, poco después de  $40^\circ$  en  $2\theta$  se presenta una pequeña reflexión experimental no encontrada en el patrón teórico. Esto podría significar la presencia de una fase cristalina en proporción minoritaria con estructura distinta del propuesto en el indexado anterior.

#### 9.4.2 ESPECTROSCOPÍA IR DE Cu-DHTP

Evaluando el espectro de IR obtenido de nuestro producto de síntesis con el del ligante (figura 61) podemos observar como en general las bandas del espectro de Cu-DHTP se desplazan hacia números de onda más bajos en relación con los del ligante DHTP.

Se observa, por ejemplo, las bandas características de los fenoles desplazadas hacia  $924$  y  $912 \text{ cm}^{-1}$ , y las regiones de  $1496\text{-}1359 \text{ cm}^{-1}$  y  $846\text{-}684 \text{ cm}^{-1}$  de C=C y C-H del anillo aromático apareciendo en  $1245\text{-}1206 \text{ cm}^{-1}$  y  $801\text{-}603 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Aunado a esto, se visualiza la desaparición de las bandas correspondientes a los enlaces O-H y C=O del ácido carboxílico, junto con la aparición de nuevas bandas ( $1507 \text{ cm}^{-1}$  y  $1409 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 61.** Espectro infrarrojo del producto de síntesis del sistema Cu-DHTP comparado con el ligante DHTP.

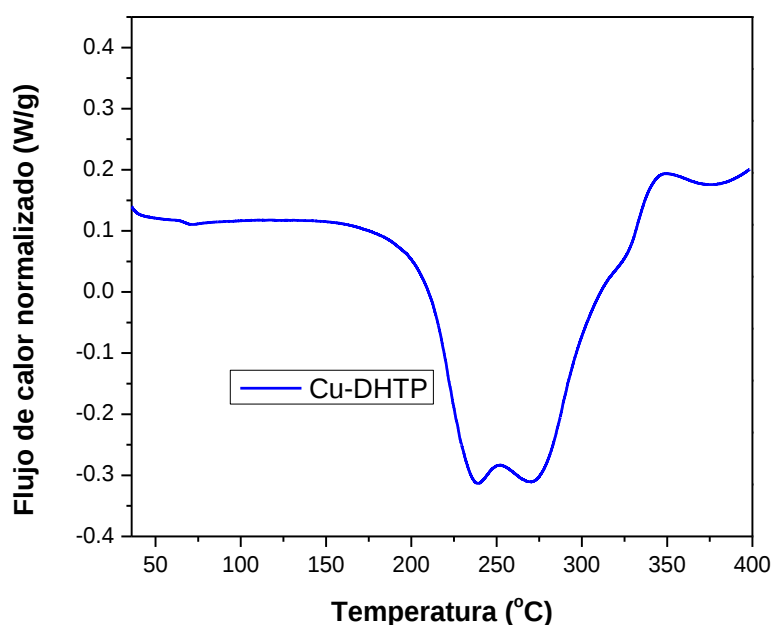
Lo anterior indica una coordinación entre el átomo de cobre con los oxígenos de los grupos mencionados anteriormente. Donde las nuevas bandas pueden ser el resultado de una formación de enlace dada entre el oxígeno de lo que anteriormente fue el grupo carbonilo, y el metal.

Este análisis en el que se visualizan las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos funcionales esperados en la estructura del Cu-DHTP apoya la teoría anteriormente postulada. A decir: que nuestro producto de síntesis es un compuesto isocomposicional pero no isoestructural de los Cu-MOF74 descritos en la literatura.

### 9.4.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Cu-DHTP

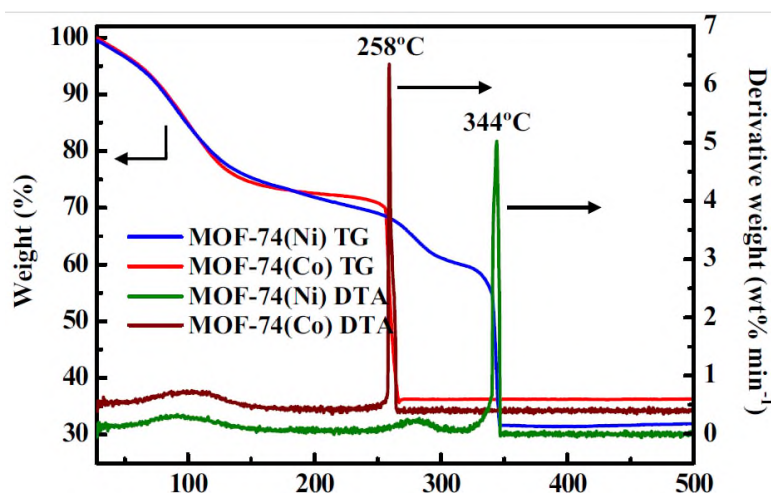
En el termograma que describe las transiciones experimentadas por el producto de síntesis del sistema Cu-DHTP puede observarse un fenómeno un tanto complicado de discernir, en cuanto a la forma y distribución del gráfico, pues este pareciese presentar dos transiciones distintas muy juntas una de otra. Sin embargo, es complicado encontrar dos fenómenos de diferente naturaleza en un intervalo de temperatura pequeño. Por lo que es poco probable encontrar dos transiciones distintas tan cercanas en el rango de temperatura.

En respuesta a esto se planteó la posibilidad de que dichas transiciones no perteneciesen a dos procesos distintos sino a un solo tipo de fenómeno. Esto podría significar, como se mencionó en el sistema (Zn,Cu-DHTP), una posible existencia de fases cristalinas distintas. Ahora bien, el fenómeno singular al cual se le atribuye las transiciones puede ser un proceso de degradación del material metal-orgánico, cada transición perteneciente a una fase en particular.



**Figura 62.** Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Cu-DHTP.

En otros trabajos ya se han presentado MOF's con temperaturas de degradación similares a las presentadas en el termograma anterior. Abhijit Krishna Adhikari y Kuen-Song Lin por ejemplo, reportaron un sistema MOF74 (Co) cuya estructura se degradó a 258°C. <sup>98</sup>

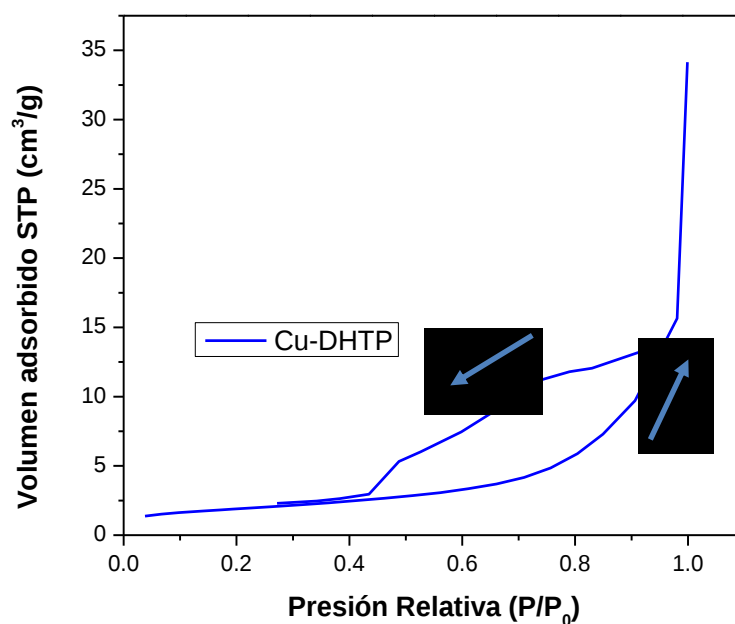


**Figura 63.** Termograma de TGA y DTA de MOF-74 (Ni) y MOF-74 (Co). Tomados de Lin Kuen-Song *et al.*

En base al termograma de DSC del sistema Cu-DHTP se eligió la temperatura de desgasificación y activación a utilizar en la muestra para la medición de área superficial que se presenta a continuación, esta temperatura fue seleccionada evitando alcanzar los niveles de temperatura a los cuales la muestra comienza su degradación.

#### 9.4.4 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Cu-DHTP POR EL MÉTODO DE BET

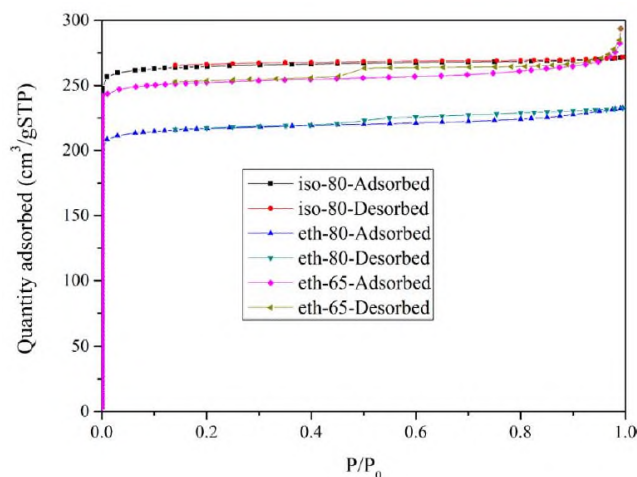
La medición del área superficial por el método de BET se presenta en la siguiente isoterma de adsorción-desorción (figura 64). De acuerdo al termograma anterior, la muestra fue llevada a temperatura de 200°C para desgasificarla y activarla para el posterior proceso de medición.



**Figura 64.** Isotherma de adsorción-desorción del sistema Cu-DHTP por el método de BET.

La isoterma observada en la figura 64 se presenta como una isoterma de tipo V, que al igual que la tipo IV corresponde a la adsorción en multicapas sobre materiales porosos. La adsorción, y la desorción (al igual que en la isoterma del sistema Zn-DHTP), están señaladas por flechas. Y al igual también que el sistema Zn-DHTP, el sistema Cu-DHTP presenta histéresis en su isoterma.

Por otro lado, los volúmenes y tamaños de poro obtenidos fueron de  $0.03881 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $24.594 \text{ nm}$  respectivamente. Además de un área superficial de  $6.312 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta última lejos de los niveles de trabajos como los de Jiang H. *et al.*, donde, del mismo sistema Cu-DHTP, informaron de áreas superficiales que van desde los  $753.7$  a los  $1025 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>30</sup> Cabe recalcar que aun siendo el mismo sistema estas áreas superficiales corresponden a condiciones de síntesis distintas, descritas en la figura 65.



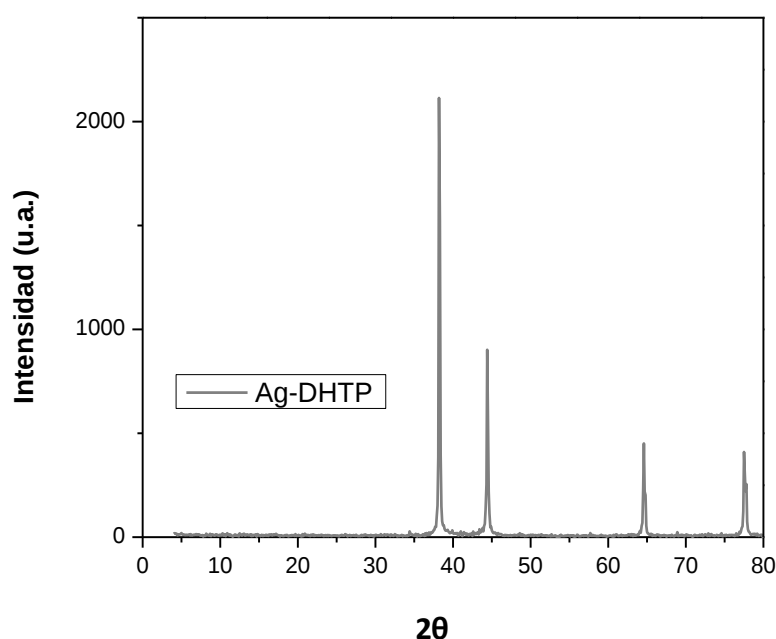
**Figura 65.** Isotermas de adsorción-desorción de muestras de Cu-DHTP. Reportadas por Jiang, H. *et al.* Los términos iso-80, eth-80 y eth-65 se refieren a la utilización de isopropanol y etanol en el sistema de solvente y al empleo de temperaturas de 80 y 65 °C.

Preliminarmente, los niveles de área superficial presentados por el producto de síntesis del sistema Cu-DHTP se encuentran distantes de los presentados en otros trabajos.

## 9.5 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Ag-DHTP

### 9.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Ag-DHTP

Durante la realización del proceso de síntesis para el sistema Ag-DHTP se observó como la sal de plata no se disolvía ni se mezclaba adecuadamente con el ligante en el sistema de solvente elegido. Este hecho pareció contrastar con el rendimiento del producto de reacción, puesto que dicho rendimiento fue el más alto de los cinco sistemas realizados (41.7%). Sin embargo, al observar el patrón de difracción obtenido del producto de reacción (figura 66) se llegó a la conclusión de que este no correspondía a la formación de un compuesto organometálico poroso, por el contrario, se comprobó gracias a la ICSD #671220 que el producto resultante fue plata.

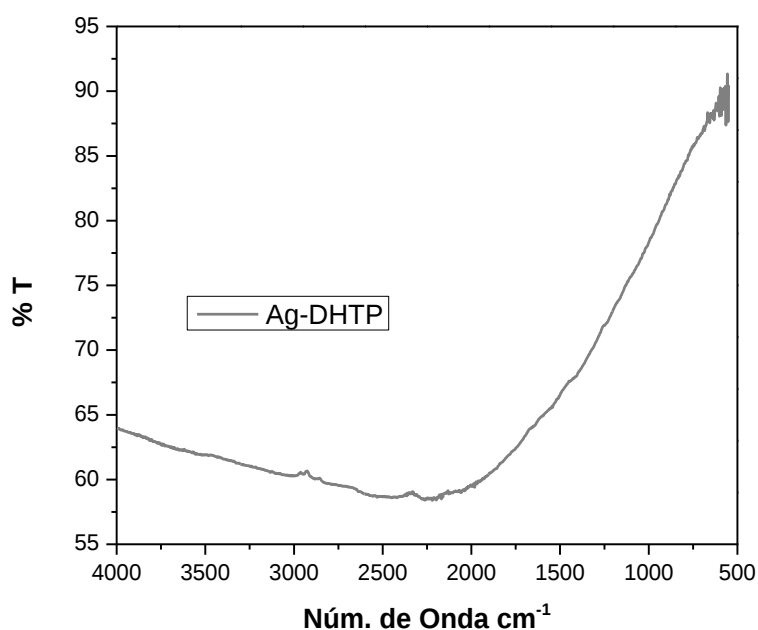


**Figura 66.** Difractograma del producto de síntesis del sistema Ag-DHTP.

Esto está más en concordancia con lo observado experimentalmente en el proceso de reacción y el rendimiento resultante. El calor suministrado debió aumentar la velocidad de reacción de la reacción oxido-reducción, reduciendo el catión  $\text{Ag}^+$  anteriormente disociado por la fracción de agua del sistema de solvente a  $\text{Ag}^0$ . Así que el precipitado recolectado terminada la reacción fue la plata obtenida y posteriormente caracterizada. En tanto que los demás componentes, el nitrato, y el ligante (al no reaccionar con el ion metálico), debieron haber quedado en el líquido de solvente que posteriormente fue desechado.

### 9.5.2 ESPECTROSCOPÍA IR DE Ag-DHTP

En el espectro IR del sistema Ag-DHTP (figura 67) se puede constatar lo anteriormente mencionado en el análisis de DRX. En los complejos formados de los sistemas anteriores se observaron bandas características referentes a los grupos funcionales presentes en el ligante modificadas en función de la interacción con el ion metálico. En el espectro obtenido en este sistema no parece haber ninguna interacción de absorción.



**Figura 67.** Espectro de infrarrojo del producto de síntesis del sistema Ag-DHTP.

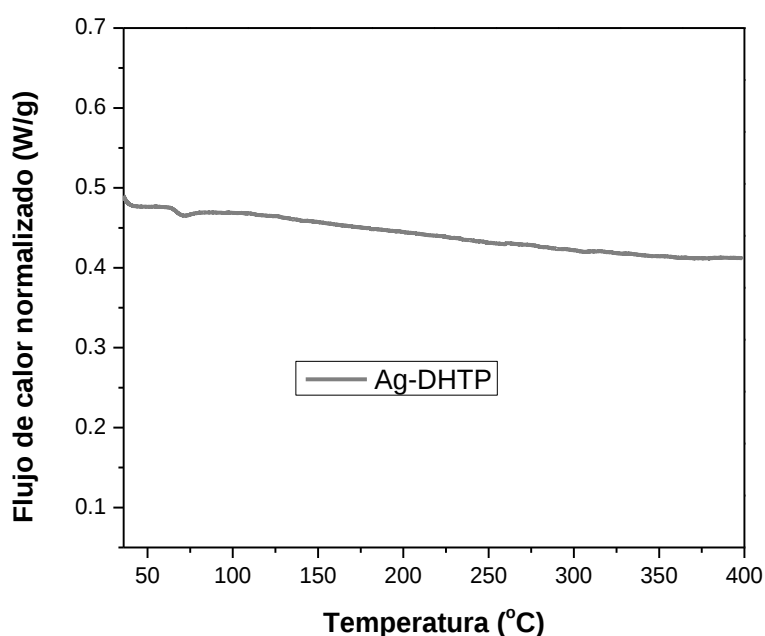
Este fenómeno puede explicarse en virtud de la región del espectro infrarrojo medido. Dado que el compuesto obtenido no es más que una mezcla en bruto cuyo componente mayoritario es plata (Ag). Siendo así, es probable que la mezcla medida no absorba en el rango de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (región utilizada para realizar la medición). Recordemos que la absorción de compuestos inorgánicos cae en la región del IR lejano, absorbiendo en frecuencias inferiores a los 650  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente.<sup>99</sup> De esta manera, las bandas correspondientes a los posibles enlaces que pudiese formar los átomos de plata aparecerían en regiones por debajo de los 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Recordemos también que para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. Solamente aquellos enlaces cuya vibración provoque un cambio en el momento dipolar de la molécula han de absorber en el infrarrojo. Cuanto mayor sea la variación del momento dipolar durante la vibración, más intensa es la banda de absorción en el espectro.<sup>100</sup> Otra posible explicación al espectro obtenido por lo tanto, se puede enfocar en pensar que no exista cambio en el momento dipolar de los átomos de la

muestra analizada (ya que la unión entre los átomos de plata no lo generaría), y por ende no existe tampoco absorción en el infrarrojo.

### 9.5.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Ag-DHTP

El termograma de la calorimetría diferencial de barrido del sistema Ag-DHTP (figura 68) aportó una evidencia más respecto a lo ya mencionado en las técnicas de DRX y espectroscopia IR.



**Figura 68.** Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Ag-DHTP.

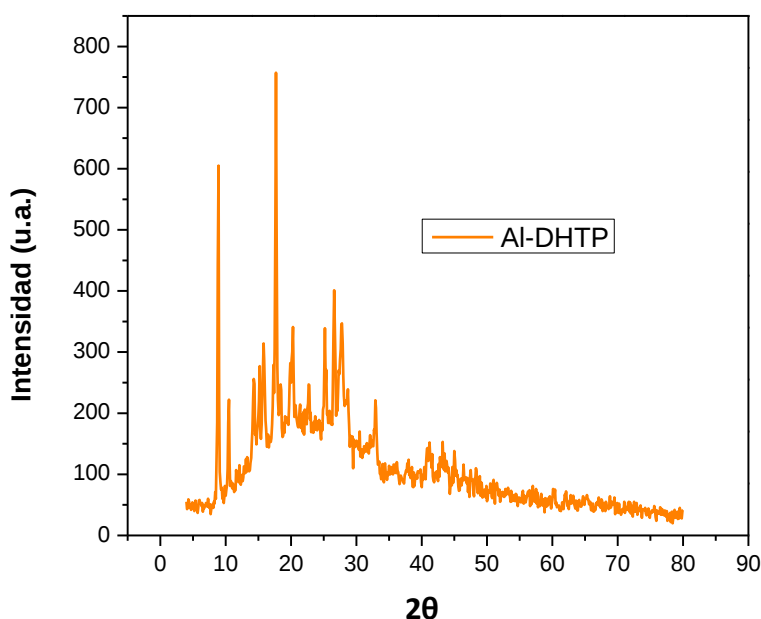
La plata tiene un punto de ebullición de 2162 °C y uno de fusión de 961.78 °C, ambos por encima del rango de calentamiento utilizado en nuestra caracterización de la técnica de DSC. Es debido a esto que no se visualiza en el termograma ningún fenómeno de transición exotérmico o endotérmico palpable, y es la técnica que termina de complementar lo que ya se había determinado. Esto es, la no formación de un compuesto organometálico poroso o complejo y la obtención de plata en nuestro proceso de síntesis.

En este punto de la evaluación del sistema, y debido a los resultados mostrados por las técnicas de caracterización anteriores, se eligió no realizar pruebas de área superficial para este sistema dado que no se obtuvo un material metal-orgánico cuya característica pudiese ser evaluada.

## 9.6 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Al-DHTP

### 9.6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE Al-DHTP

Al evaluar el patrón de difracción del sistema Al-DHTP (figura 69) no se encontró en la literatura trabajos de este sistema específico cuyos componentes fuesen aluminio y ácido-2,5-dihidroteraftálico. Por ello el patrón de difracción del sistema Al-DHTP no se comparó con ningún otro posible sistema análogo y se procedió a realizar el indexado y refinamiento pertinente.



**Figura 69.** Difractograma del producto de síntesis del sistema Al-DHTP.

#### 9.6.1.1 INDEXACIÓN DEL SISTEMA AI-DHTP

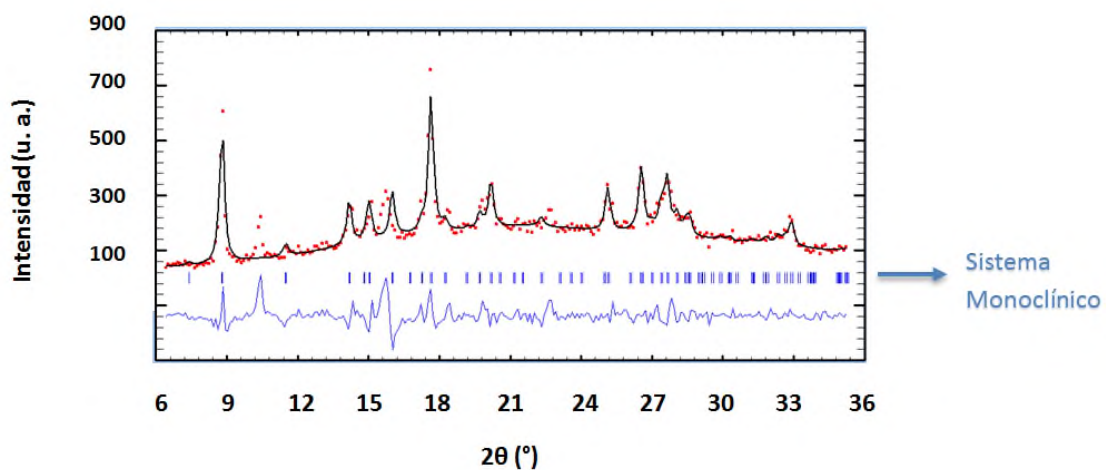
Del indexado efectuado se obtuvieron varias soluciones, la mayoría de sistemas cristalinos triclinicos. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se escogió la solución de mayor simetría, en este caso, el sistema monoclinico, cuyos parámetros de red se muestran en la tabla 20.

**Tabla 15.** Resultados de la indexación del patrón de difracción de rayos X del sistema AI-DHTP.

| a(A)           | b(A)           | c(A)          | alfa          | beta          | gama          | simetría       | Volume(A3)    | zero_shift     | M(N)        | F(N)        | N         | IMP      |
|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|----------------|-------------|-------------|-----------|----------|
| <b>10.2468</b> | <b>11.9238</b> | <b>6.3385</b> | <b>90.000</b> | <b>102.51</b> | <b>90.000</b> | <b>Monocl.</b> | <b>756.06</b> | <b>-0.0112</b> | <b>16.1</b> | <b>16.2</b> | <b>13</b> | <b>3</b> |
| 12.7193        | 11.6088        | 6.5133        | 115.107       | 78.292        | 127.47        | Tricl.         | 689.07        | -0.0713        | 32.2        | 32.3        | 13        | 3        |
| 11.5178        | 8.8738         | 6.7586        | 86.092        | 114.50        | 107.45        | Tricl.         | 598.32        | -0.0163        | 21.8        | 20.2        | 13        | 3        |
| 10.5159        | 8.7783         | 5.8766        | 97.054        | 101.11        | 101.23        | Tricl.         | 514.80        | -0.0605        | 26.5        | 26.1        | 13        | 3        |
| 10.2125        | 8.4570         | 6.2788        | 85.678        | 98.267        | 94.782        | Tricl.         | 533.67        | -0.1076        | 28.2        | 25.5        | 13        | 3        |

#### 9.6.1.2 REFINAMIENTO DEL SISTEMA AI-DHTP POR EL MÉTODO DE Le BAIL

Con la solución del sistema elegido se realizó el refinamiento mostrado a continuación (figura 70). En él se pueden destacar máximos experimentales no encontrados en el patrón teórico, en las posiciones de bragg entre  $9^\circ$  y  $12^\circ$  de  $2\theta$  y después de  $12^\circ$  de  $2\theta$ . Esto es un claro indicio de la presencia de más de una fase en nuestro compuesto. Este hecho se suma a las características físicas presentadas por la muestra de este compuesto después de una vez llevada a cabo la síntesis solvotermal. En ella se puede observar una separación destacada a través de la identificación de dos colores distintos (figura 71). Esta comparación, se estima, representa las fases cristalinas del complejo.



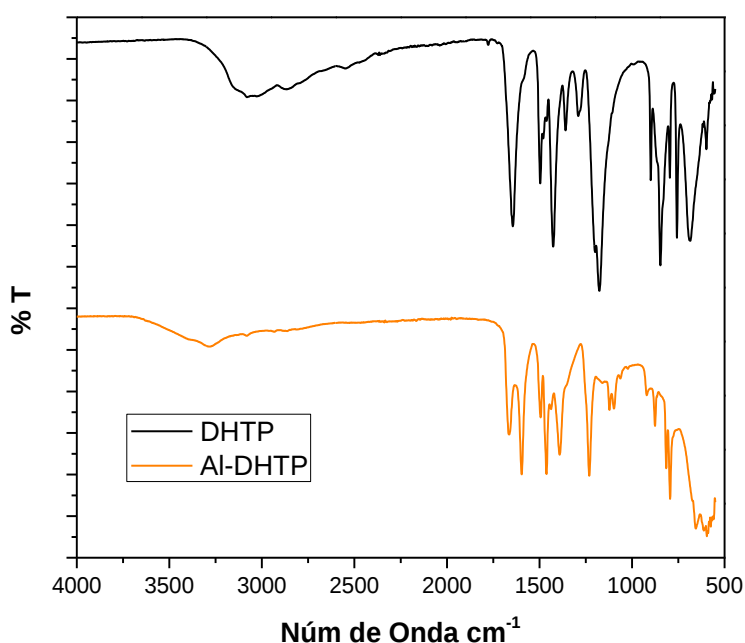
**Figura 70.** Resultado del refinamiento del sistema Al-DHTP por el método Le Bail.



**Figura 71.** Muestra del material del sistema Al-DHTP. Se considera que la división de colores que se observa corresponde a las distintas fases cristalinas presentes en el material.

### 9.6.2 ESPECTROSCOPIA IR DE Al-DHTP

Comparando el espectro infrarrojo del ligante y el compuesto Al-DHTP (figura 72) podemos observar como la banda del O-H del ácido carboxílico ( $2866\text{--}3080\text{ cm}^{-1}$ ) presente en el ligante desaparece en el compuesto sintetizado, y en su lugar aparece una pequeña banda en  $3287\text{ cm}^{-1}$  asociada al agua estructural.<sup>101</sup> De igual manera podemos observar el desplazamiento de la banda correspondiente al C=O del ácido carboxílico de  $1640\text{ cm}^{-1}$  a  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Esto parece indicar la liberación del Oxígeno del grupo carbonilo del puente de hidrógeno formado con el hidrógeno del OH. Por otro lado, la señal correspondiente a los fenoles en  $1200$  y  $1177\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $1122$  y  $1098\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, además de volverse más pequeña en el compuesto sintetizado.

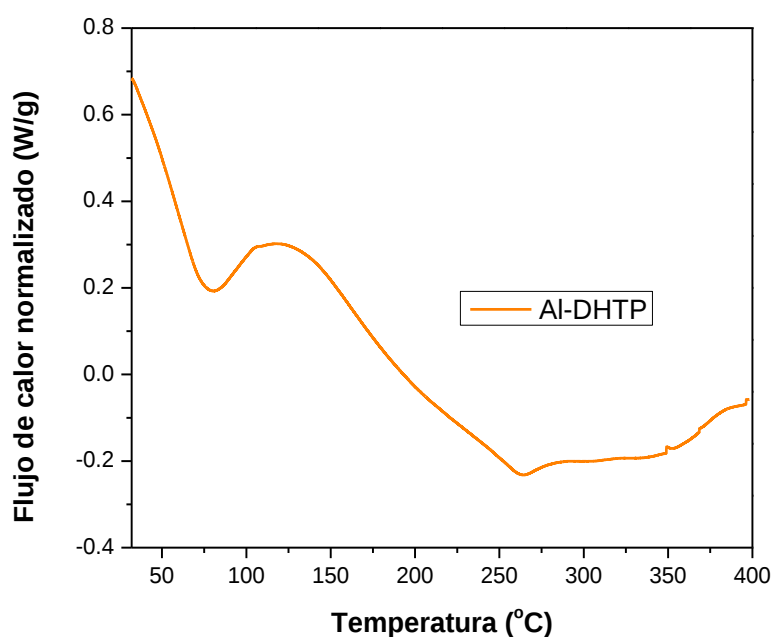


**Figura 72.** Espectro de infrarrojo del producto de síntesis del sistema Al-DHTP comparado con el ligante DHTP.

El desplazamiento en la banda del grupo carbonilo, aunado a la desaparición y reducción de las bandas del O-H del ácido carboxílico y el grupo fenol respectivamente, sugieren que la unión entre el metal del compuesto sintetizado (Al) y el ligante se da por medio de los oxígenos de los grupos hidroxilos del ácido carboxílico y el fenol.

### 9.6.3 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE Al-DHTP

El termograma del sistema Al-DHTP (figura 73) mostrado a continuación es otro elemento que indica la presencia de más de una fase encontrada en nuestro material, esto por la forma en las que se presentan las transiciones en él. Esta característica sumada a las presentadas por la muestra y al resultado del refinamiento hace que se pueda concluir, en su conjunto, que nuestro material obtenido es en sí una mezcla de fases cristalinas.



**Figura 73.** Termograma de DSC del producto de síntesis del sistema Al-DHTP.

Ahora bien, enfocándonos propiamente en las transiciones, la primera es atribuida a la pérdida de agua no eliminada durante el proceso de secado y contenida aun por el compuesto. Y la segunda, que comienza por debajo de los 200°C y culmina por encima de los 250°C se consideró pertenece a la degradación de las distintas fases contenidas de nuestro producto de síntesis.

### 9.6.3 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL DEL SISTEMA Al-DHTP POR EL MÉTODO DE BET

Tomando en cuenta las transiciones mostradas en el termograma de DSC, se eligió realizar la desgasificación y la activación de la muestra a 150°C. Temperatura anterior a la degradación del material. Posteriormente se llevó a cabo la medición del área superficial por el método de BET, presentada en la isoterma de la figura 74.

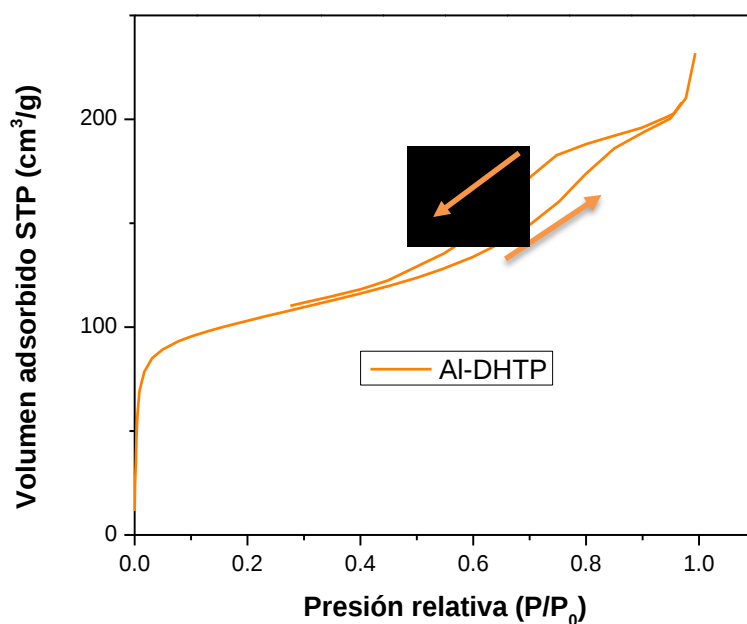


Figura 74. Isotherma de adsorción-desorción del sistema Al-DHTP por el método de BET.

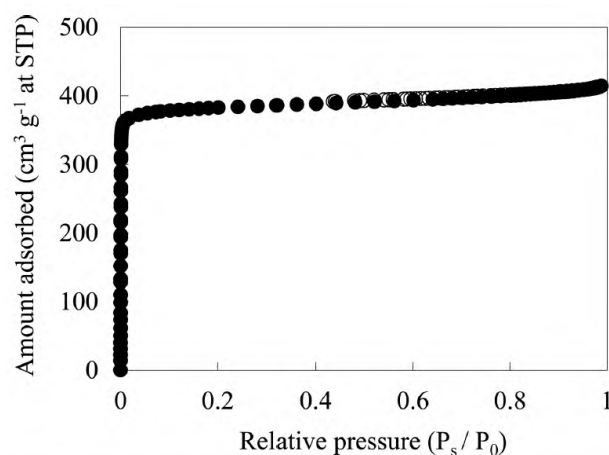
La isoterma de adsorción-desorción del sistema Al-DHTP representa idealmente la isoterma tipo IV de la figura 29. Isotherma la cual presenta procesos diferentes de adsorción y desorción (histéresis). Por otro lado, los datos obtenidos revelan que el material mostró volúmenes y diámetros de poro de 0.3516 cm<sup>3</sup>/g y 5.1771 nm respectivamente. Además de un área superficial de 271.64 m<sup>2</sup>/g. Este último dato es de gran relevancia puesto que de todos los sistemas analizados, este fue el que presentó una mayor cantidad de área superficial, y este aspecto (la obtención de gran cantidad de área superficial en los MOFs generados a través de la síntesis solvotermal) fue propuesto en la hipótesis de este trabajo.

Sin embargo, si bien el sistema Al-DHTP fue el que presentó una mayor cantidad de área superficial en relación a los demás sistemas, éste está lejos de las cantidades de MOFs cuyo componente metálico es el aluminio. El MIL-53, por ejemplo, compuesto organometálico poroso que dado sus componentes es el que mayor similitud presenta con el compuesto evaluado de este sistema, pues está constituido por Aluminio y el ácido teraftálico, ha presentado niveles de área superficial oscilantes entre los 1140 y 1300 m<sup>2</sup>/g por el método de BET.<sup>102-105</sup> En la tabla 15 se muestran los distintos niveles de área superficial obtenidos en los trabajos reportados del MIL-53.

**Tabla 16.** Áreas superficiales de distintos trabajos del MOF MIL-53 (Aluminio-Ácido teraftálico)

| BET Área superficial   | Referencia                                  |
|------------------------|---------------------------------------------|
| 1140 m <sup>2</sup> /g | Loiseau, T. <i>et al.</i> <sup>101</sup>    |
| 1235 m <sup>2</sup> /g | Rallapalli, P. <i>et al.</i> <sup>102</sup> |
| 1284 m <sup>2</sup> /g | Mishra, P. <i>et al.</i> <sup>103</sup>     |
| 1300 m <sup>2</sup> /g | Arstad, B. <i>et al.</i> <sup>104</sup>     |

En la figura 75 se muestra la isoterma de adsorción-desorción presentada por Mishra, P. *et al.*<sup>104</sup> Se puede observar que a diferencia de nuestro material, el MIL-53 en este trabajo no presenta histéresis.



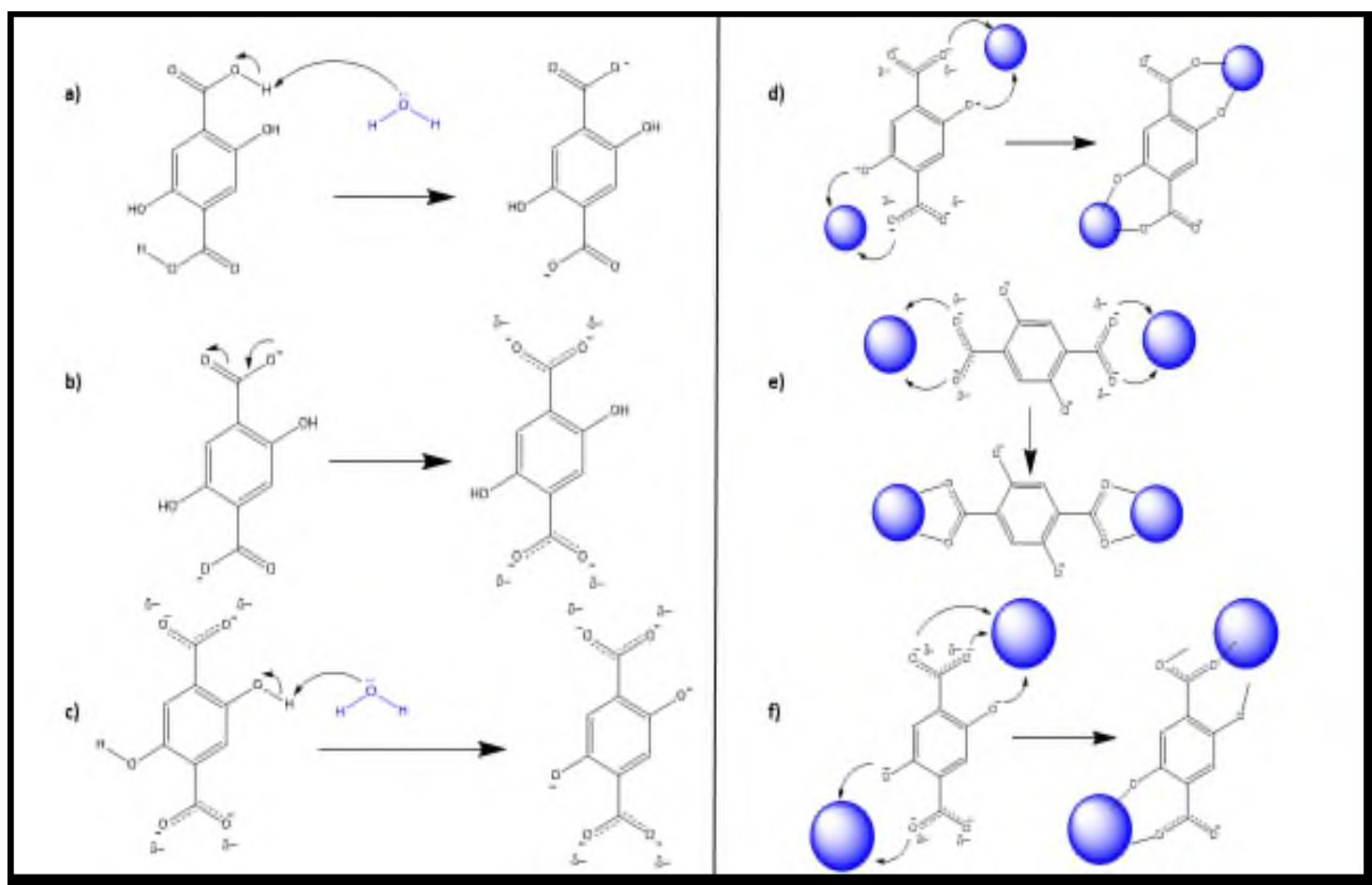
**Figura 75.** Isotherma de adsorción-desorción del MOF MIL-53. Presentada por Mishra, P. *et al.*<sup>104</sup>

Así, aun presentando el mejor resultado respecto a la cantidad de área superficial de todos los sistemas evaluados, el producto de síntesis del sistema Al-DHTP no alcanza los niveles de área superficial obtenidos por los compuestos organometálicos porosos generados a través de componentes similares. Sin embargo, constituye la mejor opción para continuar con un trabajo de investigación enfocado en la mejora de las características de estos compuestos.

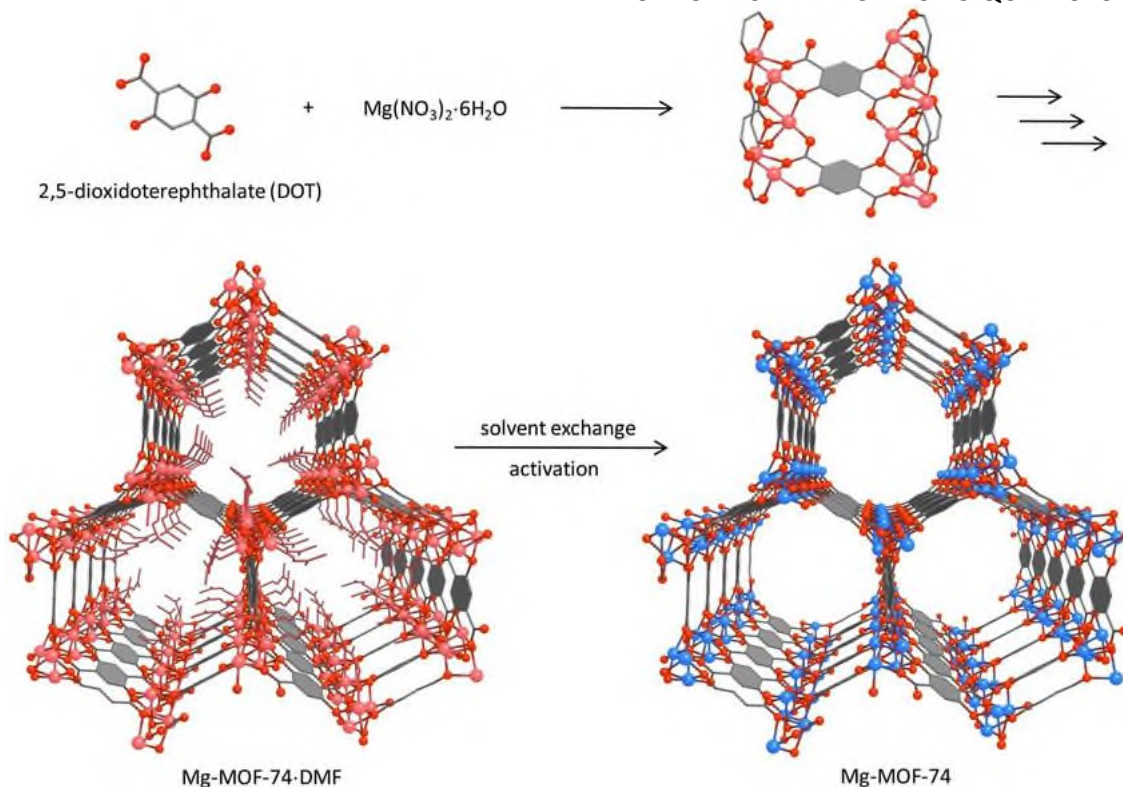
## 9.7 MECANISMO GENERAL DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS METAL-ORGÁNICOS:

En la figura 76 se muestra un esquema general del mecanismo de formación de los compuestos metal-orgánicos a través de la metodología seguida en este trabajo. En ella todos los componentes ejercen un papel importante. El ligante, en este caso el ácido-2,5-dihidroxiteraftálico, posee dos grupos ácido carboxílicos e hidroxis unidos al anillo aromático que pueden servir como electrodonadores. Los protones del grupo hidroxil son significativamente más ácidos que los de los alcoholes alifáticos, así que pueden ser desprotonados por el agua que puede desempeñar la función de la base, tomando los protones de los oxígenos de los grupos mencionados. Además, con la adición de DMF los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pueden disolverse por acción del propio disolvente. Los oxígenos desprotonados quedan con pares de electrones libres, que son capaces de formar enlaces covalentes coordinados con los clústers del metal. Puede ocurrir también que el oxígeno desprotonado del ácido carboxílico genere un híbrido de resonancia con el oxígeno del carbonilo, permitiendo que este actúe como átomo donador. Por tanto, debido a la estructura del ligante existe la posibilidad de que cualquiera de los 6 oxígenos presentes en su estructura sean capaces de unirse al centro metálico y formar el complejo metal-orgánico. La geometría que adopte el compuesto va a estar en función de la interacción del ligante con los centros metálicos. Se sabe, por ejemplo, que el Zn suele trabajar con un número de coordinación de 6 en el MOF-74, uniéndose a tres grupos carboxilo y dos grupos hidroxil que se unen como doble puente y donde el sitio de coordinación restante lo ocupa la molécula DMF que actúa como ligante.<sup>17</sup> En compuestos análogos

con componentes metálicos distintos del Zn se han descrito estructuras similares, en las cuales el ácido-2,5-dihidroxiteraftálico también se coordina por uno de sus extremos al metal con los dos oxígenos del grupo carboxilo y el oxígeno del grupo hidroxilo, y por el otro con un oxígeno del grupo carboxilo y otro del grupo hidroxilo (figura 77).<sup>106</sup> Así, existe la posibilidad de que los complejos resultantes a través de la síntesis solvothermal hayan adquirido dicha geometría, sin embargo, debido a la complejidad de los patrones de difracción obtenidos es difícil definir una geometría específica. Algunas posibilidades de interacción sin embargo, se muestran también en la figura 76, que describe posibles formas de unión entre los centros metálicos y el ligante.



**Figura 76.** Mecanismo general de formación de complejos metal-orgánicos: a) Desprotonación de los grupos carboxilos; b) formación del híbrido de resonancia; c) desprotonación de los grupos hidroxilo; d) y e) posibles formas de unión del ligante con los centros metálicos y f) forma de unión del ligante y el metal reportada para el MOF-74<sup>17,106</sup>. Las formas de unión no se restringen a las mostradas en la figura. Se excluyó la participación de DMF como ligante. Condiciones de dibujo: Esfera azul = centros metálicos (Zn, Cu, Al).



**Figura 77.** Estructura Mg-MOF-74 formada por la reacción del ligante DHTP y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Los átomos de C se muestran en gris, los átomos de O en rojo, los átomos de Mg hexacoordinados y los ligandos terminales en rosa, y los átomos de Mg de pentacoordinados en azul. Los átomos de H y los ligandos terminales en el fragmento en la parte superior derecha se omiten para mayor claridad.<sup>106</sup>

De lo mencionado anteriormente y con respecto de todos los sistemas evaluados, se puede concluir que las características obtenidas por nuestros compuestos pueden ser producto de las condiciones de síntesis utilizadas. Está bien descrito que parámetros como la temperatura, presión, concentración de reactivos, tiempo de síntesis, entre otros, ejercen un papel importante en la formación de las estructuras organometálicas y las propiedades que estas presentan. Así, es probable que las condiciones de síntesis utilizadas en la metodología de este trabajo para los sistemas efectuados, no sean las mejores para la formación de compuestos organometálicos porosos con fases cristalinas puras y áreas superficiales elevadas. Entonces sería apropiado realizar la búsqueda de una metodología cuyos parámetros permitan la obtención de productos de síntesis con las características deseadas.

## 10. CONCLUSIONES

- Los compuestos obtenidos a través de la síntesis solvotermal del ligante ácido-2,5-dihidroxiteraftálico y los metales elegidos, no presentaron, en los resultados preliminares, la cantidad de área superficial esperada. La comparación con los trabajos descritos en la bibliografía de MOF's mostró que los niveles de área superficial obtenidos en este trabajo pueden ser mejorados.
- Se obtuvieron productos de síntesis para los sistemas Zn-DHTP, Zn,Cu-DHTP, Cu-DHTP y Al-DHTP, cuyos enlaces metal-ligante formaron sólidos cristalinos polimorfos, de baja área superficial y de carácter mesoporoso (a excepción del compuesto Zn,Cu-DHTP3, que presentó tamaños de poro en el rango de los macroporosos).
- El sistema Ag-DHTP no formó un complejo metal-orgánico. En este caso se llevó a cabo una reacción de óxido-reducción en donde probablemente el catión  $\text{Ag}^+$  se vio reducido a  $\text{Ag}^0$  por el ácido 2,5-dihidroxiteraftálico.
- Para el sistema Zn-DHTP se necesitó una cantidad adicional de energía para generar el material cristalino. Debido que como resultado de la reacción de la síntesis solvotermal se obtuvo en primera instancia un compuesto de naturaleza amorfa. La energía suministrada posteriormente por calentamiento a  $80^\circ\text{C}$  provocó un reordenamiento interno en la estructura del material, formando así el complejo metal-orgánico cuyo ordenamiento cristalino no ha sido reportado anteriormente.
- Los resultados de la síntesis del sistema Zn,Cu-DHTP se vieron influenciados por una variación en la presión de uno de los sistemas utilizados para la realización de la síntesis. Es por ello que se obtuvieron dos estructuras cristalinas distintas comparando la síntesis 1 y 2 con respecto a la síntesis 3.
- Los sistemas Zn,Cu-DHTP, Cu-DHTP y Al-DHTP presentaron mezcla de fases en su estructura cristalina.
- El sistema Al-DHTP presentó los mayores niveles de área superficial, y puede ser conveniente la realización de un estudio en busca de mejorar las capacidades de este material.

- ✚ Los parámetros de síntesis elegidos para estos sistemas (presión, temperatura, tiempo de reacción, concentración de reactivos), pueden ser optimizados para obtener materiales MOF con una sola fase cristalina y elevada área superficial.

## 11. PERSPECTIVAS

Existen distintas perspectivas desde las cuales se puede dar seguimiento a este proyecto de tesis. En primera instancia, si se pretende continuar con la visión del almacenamiento de moléculas gaseosas, se puede buscar realizar la síntesis de los mismos sistemas, haciendo énfasis en el sistema Al-DHTP, utilizando condiciones de reacción distintas en el método solvotermal, variando así parámetros como temperatura, tiempo de reacción, concentración de los reactivos, entre otros. De manera de que se optimice mejor el proceso y se generen estructuras organometálicas porosas con mejores características, como por ejemplo, mayor área superficial.

Por otro lado, otro aspecto por el cual puede abordarse este proyecto es en la búsqueda de la resolución de las estructuras de los compuestos obtenidos. La mezcla de fases presente en muchos de los materiales resultantes puede presentar un inconveniente a la hora de predecir cuál de ellas es la que mejor contribuye a las características de estos. Como ejemplo podemos nombrar la adsorción de moléculas gaseosas. Por lo cual, además de la búsqueda de la obtención de MOF's con fases puras puede resultar útil generar una resolución de estructura cristalina de estos. Para ello además del indexado y el refinamiento se puede realizar un análisis químico para así posteriormente obtener una solución aceptable.

## 12. BIBLIOGRAFÍA

1. Gallo, M. y Glossman-Mitnik, D. Fuel Gas Storage and Separations by Metal–Organic Frameworks: Simulated Adsorption Isotherms for H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and Their Equimolar Mixture. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 6634-6642.
2. Menon, V. y Komarneni, S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review. *J. Porous Mater.*, **1998**, 5, 43-58.
3. Caballero, M.; Lozano, S.; Ortega, B. “Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra”, *Revista Digital Universitaria*, **2007**, Vol. 8, Número 10, 7
4. Machillanda, M.; Villamizar, L.; Medina, C. El Calentamiento Global. Una amenaza para la paz mundial. Facultad de Humanidades, Universidad Central de Venezuela, **2008**, 22-23
5. Petit J.R.; Jouzel J.; Raynaud D.; Barkov N.I.; Barnola J.M.; Basile I.; Bender M.; Chappellaz J.; Davis M.; Delaygue G.; Delmotte M.; Kotlyakov V.M.; Legrand M.; Lipenkov V.Y.; Lorius C.; Pepin L.; Ritz C.; Saltzman E.; Stievenard M. “Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica” *Nature.*, **1999**, 399, 429-436
6. Prospectiva de Energías Renovables, 2017-2031. SENER, Secretaría de Energía, **2017**.
7. Natural Gas. org. Overview of Natural Gas. <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>.
8. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. Methane storage in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5657–5678
9. Boyer, C.; Clark, B.; Jochen, V.; Lewis, R. Gas lullitas: Un recurso global. Traducción del artículo publicado en Oilfield Review, Otoño de **2011**:23, no.3.
10. Férey, G.; (Xu, R.; Gao, Z.; Chen, J. y W. Yan (Editors)). Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference. *Elsevier B.V.*, **2007**
11. Longa, J. R. y Yaghib, O. M. The pervasive chemistry of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1213.
12. Cambridge Data Base (CSD) from 1971 to 2011.

13. Bradshaw, D.; Prior, T. J.; Cussen, E. J.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. Permanent microporosity and enantioselective sorption in a chiral open framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (19), 6106–6114.
14. Zhang, S. Y.; Liu, H.; Sun, C. C.; Liu, P. F.; Li, L. C.; Yang, Z. H.; Feng, X.; Huo, F. W.; Lu, X. H. CuO/Cu<sub>2</sub>O porous composites: shape and composition controllable fabrication inherited from metal organic frameworks and further application in CO oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 5294–5298.
15. Kesanli, B.; Cui, Y.; Smith, M. R.; Bittner, E. W.; Bockrath, B. C.; Lin, W. Highly interpenetrated metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44 (1), 72–75.
16. Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; y Seki, K. Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: {[M<sub>2</sub>(4, 4'-bpy)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·xH<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (M = Co, Ni, Zn) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 1725–1727.
17. Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1504–1518
18. Wu, X.; Bao, Z.; Yuan, B.; Wang, J.; Sun, Y.; Luo, H.; Deng, S. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation. *J. Elsevier*, 180, **2013**, 114–122.
19. Murray, L.; Dinca, M.; Long, J. Hydrogen storage in metal–organic frameworks *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294–1314.
20. Galicia, J.; Juárez, E. A.; Reguera, E. Síntesis de materiales híbridos (MOFs) para almacenamiento de metano. División de estudios de posgrado, Universidad del Papaloapan, **2015**.
21. Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1504–1518.
22. Dietzel, P. D. C.; Blom, R.; Fjellvåg, H. Base-Induced Formation of Two Magnesium Metal-Organic Framework Compounds with a Bifunctional Tetratopic Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3624–3632.
23. Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvåg, H. An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal–Organic Framework

- Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal–Oxygen Chains. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 6354–6358.
24. Dietzel, P. D. C.; Panella, B.; Hirscher, M.; Blom, R.; Fjellvåg, H. Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework. *Chem. Commun.*, **2006**, 959–961.
25. Zhou, W.; Wu, H.; Yildirim, T. Enhanced H<sub>2</sub> Adsorption in Isostructural Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15268–15269.
26. Haldoupis, E.; Borycz, J.; Shi, H.; Vogiatzis, K. D.; Bai, P.; Queen, W. L.; Gagliardi, L.; Siepmann, J. I. Ab Initio Derived Force Fields for Predicting CO<sub>2</sub> Adsorption and Accessibility of Metal Sites in the Metal–Organic Frameworks M-MOF-74 (M = Mn, Co, Ni, Cu). *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (28), 16058–16071.
27. Dinca, M.; Long, J. R. Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 6766–6779.
28. Haldoupis, E.; Borycz, J.; Shi, H.; Vogiatzis, K. D.; Bai, P.; Queen, W. L.; Gagliardi, L.; Siepmann, J. I. Ab Initio Derived Force Fields for Predicting CO<sub>2</sub> Adsorption and Accessibility of Metal Sites in the Metal–Organic Frameworks M-MOF-74 (M = Mn, Co, Ni, Cu) *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 16058–16071.
29. Pham, T.; Forrest, K. A.; Eckert, J. y Space, B. Dramatic Effect of the Electrostatic Parameters on H<sub>2</sub> Sorption in an M-MOF-74 Analogue Cryst. *Growth Des.* **2016**, 16, 867–874.
30. Jiang, H.; Zhou, J.; Wang, C.; Li, Y.; Chen, Y. y Zhang, M. Effect of Cosolvent and Temperature on the Structures and Properties of Cu-MOF-74 in Low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 3542–3550.
31. Chui, Stephen S. Y.; Lo, Samuel M.-F.; Charmant, Jonathan P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)2(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. *Science* **283**, 1148 **1999**  
DOI:10.1126/science.283.5405.1148
32. Kuen-Song Lin, Abhijit Krishna Adhikari, Chi-Nan Ku, Chao-Lung Chiang, Hua Kuo. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. **2012**, Hydrogen Energy Publications.

33. Gensterblum, Y. H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Sorption on Cu-BTC Metal Organic Frameworks at Pressures up to 15 MPa and Temperatures between 273 and 318 K. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **2011**, 1, 23-29
34. Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. y Yildirim, T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11887–11894
35. Loiseau, T.; Serre, C.; Hugueanrd, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A rationale for the large breathing of the porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem.–Eur. J.* **2004**, 10, 1373–1382.
36. Liu, Y.; Her, J.-H.; Dailly, A.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Neumann, D. A.; Brown, C. M. Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11813–11818.
37. Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. Different adsorption behaviors of methane and carbón dioxide in the isotypic nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13519–13521.
38. Boutin, A.; Coudert, F.-X.; Springuel-Huet, M.-A.; Neimark, A. V.; Férey, G.; Fuchs, A. H. The behavior of flexible MIL-53(Al) upon CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 22237–22244.
39. Mishra, P.; Uppara, H. P.; Mandal, B.; y Gumma, S. Adsorption and Separation of Carbon Dioxide Using MIL-53(Al) Metal-Organic Framework *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 19747–19753
40. Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weseliński, Ł. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A.-H. y Eddaoudi, M. MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> Storage *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13308–13318
41. Zhu, N.-N.; Liu, X.-H.; Li, T.; Ma, J.-G.; Cheng, P. y Yang, G.-M. Composite System of Ag Nanoparticles and Metal–Organic Frameworks for the Capture and Conversion of Carbon Dioxide under Mild Conditions *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3414–3420
42. Posso F. Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. parte dos: sistema energético basado en energías alternativas. *Geoenseñanza*, vol.7, **2002** (1-2), 54-73.

43. Martínez de Bascarán, G. Medio Ambiente: futuro y pasado. *Ing. Química*, Vol. 387, **2002**, 181-186.
44. Burchell, T.; Rogers, M. Low Pressure Storage of Natural Gas for Vehicular Applications. SAE Tech. Pap. Ser. **2000**, 2000-01- 2205.
45. Snurr, R.Q.; Getman, R. B.; Bae, Youn-Sang; Wilmer, C.E. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in MetalOrganic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 112, 703–723
46. Zhou, L., Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, **2005**, 395-408
47. Materials for hydrogen storage. *MaterialsToday*, **2003**, 24-33
48. Züttel, A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91, **2004**, 157-172
49. Fakioglu, E.; Yürüm, Y.; Veziroglu, T.N. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International J. of Hydrogen Energy*, 29, **2004**, 1371-1376
50. Conte, M.; Prosini, P.P.; Passerini, S. Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Materials Science and Engineering B*, 108, **2004**, 2-8
51. Babarao, R. y Jiang, J. Unprecedentedly High Selective Adsorption of Gas Mixtures in rho Zeolite-like Metal–Organic Framework: A Molecular Simulation Study. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11417–11425.
52. Biloé, S.; Goetz, V.; Guillot, A. Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system. *J. Carbon*, **2002**, 40, 1295–1308
53. S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11580–11581.
54. G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191–214.
55. Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science*, **2010**, 327, 846–850. 217
56. Orcajo, M. G.; Botas, J. A.; Calleja, G.; Sánchez-Sánchez, M. Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno. *An. Quím.* **2012**, 108(1), 13–20.

57. Batten, S.; Robson, R.; Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460–1494
58. Férey, G.; Serre, C. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1380–1399
59. Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogués, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or  $\text{CrIII}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x\cdot\text{H}_2\text{O}_y$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519–13526.
60. Han, S.; Mendoza-Cortés, J.; Goddard III, W. Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal–organic frameworks and covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1460–1476.
61. Botas, J. A.; Calleja, G.; Sánchez-Sánchez, M.; Orcajo, M. G. Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2011**, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.187.
62. Almeida, F.; Klinowski, J.; Vilela, S.; Tome, J.; Cavaleiroand, J.; Rocha, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1088-1110
63. Snurr, R.Q.; Getman, R. B.; Bae, Youn-Sang; Wilmer, C.E., Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 703–723.
64. Kuppler, R. J.; Timmons D. J.; Fang, Q.-R.; Rong Li J.; Makal, T. A.; Young, M.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. Potential applications of metal-organic frameworks, *C. Chem. Reviews*, **2009**, 253, 3042-3066.
65. Sanchez, D.; Liotta, L.; Di Carlo, G.; Giuseppe, V.; Venezia, M.; Solans, C. y Boutonnet, M. Synthesis of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by a novel oil in water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation. *Catalysis Today*, 158(1-2), 35-43. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.05.026
66. Cho, Hye-Young; Yang, Da-Ae; Kim, Y.; Jeong, Soon-Yong; Ahn, Wha-Seung. J. CO<sub>2</sub> adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating *J. Elsevier*, **2012**, 35-40.

67. Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 *J. Elsevier*, **2008**, 8553-8557.
68. Dae-Yang; Cho, Hye-Young; Kim, Y.; Yang, Seung-Tae; Ahn, Wha-Seung. CO<sub>2</sub> capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method *J. Energy and Enviromental Science*, **2012**, 5, 6465-6473.
69. Ma, S.; y Zhou, H. C. Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 44–53.
70. Roque, J.; Reguera, E.; Balmaseda, J. Estudio de Hexacianocobaltatos (III) mediante adsorción de vapores, Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Ciudad Habana, Cuba, Septiembre de **2004**.
71. Loera, S.; López, L.; Flores, J.; An alkaline one-pot metathesis reaction to give a [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] MOF at r.t., with free Cu coordination sites and enhanced hydrogen uptake properties; *RSC Adv.*, **2013**, 3, 10962–10972.
72. R.T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**.
73. McCormick, L. J.; Duyker, S. G.; Thornton, A. W.; Hawes, C. S.; Hill, M. R.; Peterson, V. K.; Batten, S. R.; y Turner, D. R. Ultramicroporous MOF with High Concentration of Vacant CuII Sites *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4640–4646
74. Xie, R. C. y Shang, J. K. Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide. *Journal of Materials Science.* **2007**, 42, 6583
75. Cristalografía. Universidad Nacional Autónoma de México <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Cristalografia.pdf>
76. Woolfson, M. M. An introduction to X-Ray Crystallograpy, Cambridge University Press, Reino Unido, **1997**, pp.151
77. Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Nieman, T. A. Principios de Análisis Instrumental. Quinta Edición, **2001**, 409-457
78. Griffiths, P. R.; Haseth, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry, John Wiley & Sons Inc, EE. UU. **2007** pp.75.
79. Suriñach, S.; Baro, M. D.; Bordas, S.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M. T. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31, **1992**, 11-17

80. Martín, J. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, **1990**, 32-33.
81. Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. *Materials and Structures*, 6, **1973**, 3, 239–245
82. Nova Operating Theory, Manual de Operaciones.
83. Díaz-García, M.; Sánchez-Sánchez, M. Synthesis and characterization of a new Cd-based metal-organic framework isostructural with MOF-74/CPO-27 materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 190, **2014**, 248–254
84. Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Inc, **2004**, 33-35
85. Werner, P.E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal Applied Crystallography* 18, **1985**, 367-370.
86. Louër, D. & Louër, M. Méthode d'Essais et Erreurs pour l'Indexation Automatique des Diagrammes de Poudre. *Journal Applied Crystallography* 5, **1972**, 271-275.
87. Visser, J. W. A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data. *Journal Applied Crystallography* 2, **1969**, 89-95.
88. de Wolf, P. M. A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *Journal Applied Crystallography* 1, **1968**, 108-113.
89. Ghermani, N. E; Morgant, G.; d'Angelo, J.; Desmaële. D.; Fraisse, B.; Bonhomme, F.; Dichi, E.; Sgahier, M. Covalently bonded infinite zigzag chain structure in a novel Zn(II) complex of 2,5-dihydroxy-1,6-benzenedicarboxylic acid. *Polyhedron* 26, **2007**, 2880–2884
90. Srinivas, G.; Ford, J.; Zhou, W.; Yildirim, T. Zn-MOF assisted dehydrogenation of ammonia borane: Enhanced kinetics and clean hydrogen generation. *International journal of hydrogen energy* 37, **2012**, 3633-3638
91. Ferrero, L. Diagramas de Fases. Universidad Nacional de Lujan; Departamento de tecnología; ciencia de los materiales. **2012**, pp. 3, 12-13.
92. Botas, J. A.; Calleja, G.; Sánchez-Sánchez, M.; Orcajo, M. G. Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their

- hydrogen adsorption behaviour. *International journal of hydrogen energy* 36, **2011**, 10834-10844.
93. Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc, **2004**, 168-169
94. ESPECTOSCOPIA IR.  
<https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/fpers/ESPECTOSCOPIA%20%20IR.pdf> pp. 31
95. Espectroscopía infrarroja. Absorciones IR para grupos funcionales representativos. Quiores, **2003**
96. Tablas para la interpretación básica de espectros en la región infrarroja.  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Tabla\\_de\\_IR\\_20785.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Tabla_de_IR_20785.pdf)
97. Calleja, G.; Sanz, R.; Orcajo, G.; Briones, D.; Leo, P.; F. Martínez Copper-based MOF-74 material as effective acid catalyst in Friedel–Crafts acylation of anisole. *Catalysis Today* 227, **2014**, 130–137
98. Adhikari, A. K. y Lin, Kuen-Song. Improving CO<sub>2</sub> adsorption capacities and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation efficiencies of MOF-74(Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 284, **2016**, 1348–1360
99. Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta Edición, **2001**, pp. 457
100. Silverstein, R.M; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Séptima edición, John Wiley & Sons Inc, **2005**, pp. 73
101. Wang, Y.; Qu, Q.; Liu, G.; Battaglia, V.; Zheng, H. Aluminum fumarate-based metal organic frameworks with tremella-like structure as ultrafast and stable anode for lithium-ion batteries *Nano Energy*, 39, **2017**, 200–210.
102. Loiseau, T.; Serre, C.; Hugueanrd, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A rationale for the large breathing of the porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chem.–Eur. J.*, **2004**, 10, 1373–1382.
103. Rallapalli, P.; Prasanth, K. P.; Patil, D.; Somani, R. S.; Jasra, R. V.; Bajaj, H. C. Sorption studies of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)]. *J. Porous Mater.*, **2011**, 18, 205–210.

104. Mishra, P.; Uppara, H.; Mandal, B.; and Gumma, S. Adsorption and Separation of Carbon Dioxide Using MIL-53(Al) Metal-Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 19747–19753.
105. Arstad, B.; Fjellvåg, H.; Kongshaug, K.; Swang, O.; Blom, R. Amine functionalised metal organic frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide. *Adsorption.*, **2008**, 14, 755–762.
106. Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, Bo; Grant Glover, T. and Yaghi, Omar M. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *PNAS.*, 8, **2009**, 106, 49, 20637–20640