



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DICARBOXILATOS  
LINEALES DE NÍQUEL**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**MIRIAM NOELIA SERNA ORTIZ**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: DR. Rafael Moreno Esparza**

**VOCAL: M. EN C. Blas Flores Pérez**

**SECRETARIO: DR. Jorge Balmaseda Era**

**1° SUPLENTE: Araceli Tovar Tovar**

**2° SUPLENTE: Octavio Fuentes Ramírez**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE  
INVESTIGACIONES EN MATERIALES, DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS**

**ASESOR DEL TEMA: DR. JORGE BALMASEDA ERA**

**SUSTENTANTE: MIRIAM NOELIA SERNA ORTIZ**

# RESUMEN

El tema principal de este trabajo es la síntesis y caracterización de enrejados metal orgánicos abiertos, cuya importancia recae en reducir el deterioro de los recursos naturales. En este sentido, la búsqueda de un desarrollo sostenible está estrechamente relacionada con el desarrollo de materiales microporosos que cuenten con propiedades físicas y químicas útiles en aplicaciones como: la retención de especies nocivas para el medio ambiente, el almacenamiento de gases combustibles y la separación de componentes de alto valor agregado de diferentes tipos de mezclas, entre otras.

En este trabajo se realizaron una serie de experimentos a temperatura y presión constantes, variando solamente la concentración a diferentes niveles, para analizar la dependencia de la síntesis de determinados dicarboxilatos de níquel con el factor concentración. Esto nos permitió encontrar las condiciones apropiadas para obtener, de forma pura, un fumarato y un succinato de níquel reportados en la literatura.

El fumarato de níquel con fórmula molecular  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se logró obtener puro y con un rendimiento del 85% en condiciones hidrotermales (reacciones heterogéneas en medio acuoso, a temperaturas entre 100 y 200 °C) a partir de una mezcla de reacción 4:3 de ácido fumárico y  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio acuoso. Por otro lado, el succinato de níquel con fórmula molecular  $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se logró obtener puro y con un rendimiento del 82% en condiciones hidrotermales a partir de una mezcla de reacción 5:3 de ácido succínico y  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio acuoso.

Mediante espectroscopia de infrarrojo se corroboró la coordinación del  $\text{Ni}^{2+}$  al ion dicarboxilato y por difracción de rayos X, se determinó la estructura cristalina del fumarato y del succinato de níquel.

## TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	6
ÍNDICE DE TABLAS .....	7
Introducción .....	9
Capítulo 1.....	11
Estado del arte .....	11
1.1 Aspectos generales de la síntesis de MOFs .....	11
1.2 Química del Níquel .....	13
1.3 Ácidos Carboxílicos .....	14
1.4 Métodos analíticos para caracterizar los dicarboxilatos metálicos .....	17
1.4.1 Espectroscopia de infrarrojo .....	17
1.4.2 Difracción de rayos X .....	21
1.5 Fumarato de níquel $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	23
1.6 Succinato de níquel $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	26
Capítulo 2.....	28
Materiales y Métodos .....	28
2.1 Reactivos empleados .....	28
2.2 Síntesis de los dicarboxilatos de níquel .....	29
2.3 Caracterización de los dicarboxilatos de níquel.....	31
Capítulo 3.....	33
Resultados y discusión .....	33
3.1 Determinación del pH de desprotonación .....	33

3.2 Espectroscopia de infrarrojo de los dicarboxilatos de níquel.....	35
3.3 Difracción de rayos X de los dicarboxilatos de níquel. ....	39
3.4 Análisis de las reacciones de síntesis de los dicarboxilatos de níquel .....	42
3.4.1 Fumarato de níquel .....	43
3.4.2 Subproducto en la reacción .....	48
3.4.3 Succinato de níquel.....	52
Conclusiones .....	58
Trabajos a futuro.....	58
Referencias.....	60
Apéndices .....	64
<b>A.</b> Equilibrio químico.....	64
<b>B.</b> Diagramas de la función de distribución o fracción molar relativa $\Phi_i$ . ....	67
<b>C.</b> Diagrama de Zonas de Predominio del succinato de níquel .....	69
<b>D.</b> Diseño factorial 2x2 .....	74

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Recipiente de politetrafluoroetileno (teflón) y autoclave de acero inoxidable a), Mufla con autoclaves de acero inoxidable en su interior b).....	13
Figura 2. Vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica .....	18
Figura 3. Vibraciones de flexión en el plano y fuera del plano.....	18
Figura 5. Estructura cristalina del fumarato de níquel $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Guillou 2002) .....	25
Figura 6. Estructura cristalina del succinato de níquel $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Guillou 2003) .....	27
Figura 7. Espectro de infrarrojo del a) ácido fumárico y b) fumarato de níquel rotulado como NiFm1p.....	36
Figura 8. Espectro de infrarrojo del a) ácido succínico y b) succinato de níquel rotulado como NiSc1.....	37
Figura 9. Patrón de difracción de la estructura NiFm1 (azul) obtenido con ayuda del programa Match! comparado con las posiciones de los máximos de difracción de la estructura reportada por Guillou 2002, et al. (rojo). .....	40
Figura 10. Patrón de difracción de la estructura NiSc1 (azul) obtenido con ayuda del programa Match! comparado con las posiciones de los máximos de difracción de la estructura reportada por Guillou 2003, et al. (rojo). .....	40
Figura 11. Gráficos de interacción. Las líneas cruzadas indican que existe interacción importante entre los dos factores. ....	47
Figura 12. Rendimientos obtenidos con los experimentos del diseño factorial completo $2^2$ para el NiFm .....	48
Figura 13. a) Polvo cristalino y gel del NiFm1, b) vista al microscopio del gel, c) vista al microscopio del polvo cristalino .....	49
Figura 14. Espectros infrarrojos del a) gel del fumarato de níquel y del b) polvo cristalino del fumarato de níquel .....	50

Figura 15. Polvo cristalino del fumarato de níquel sin presencia del gel. Condiciones de reacción: T=100°C, tiempo=3 días y relación estequiométrica= 4:3 .....	52
Figura 16. NiSc <sub>3</sub> (polvo cristalino). Condiciones de reacción: T=100°C, tiempo=3 días y relación estequiométrica=5:3 .....	54
Figura 17. Gráficos de interacción. Líneas paralelas indican que no existe interacción importante entre los dos factores. ....	56
Figura 18. Rendimientos obtenidos con los experimentos del diseño factorial completo 2 <sup>2</sup> para el NiSc .....	57

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fórmula y propiedades químicas del ácido fumárico y del ácido succínico (Morrison 1998).....	16
Tabla 2. Intervalo de frecuencias de las bandas características de los ácidos carboxílicos (Smith 1999).....	20
Tabla 3. Frecuencias de las bandas características de las sales de ácidos carboxílicos: carboxilatos (Smith 1999). ....	21
Tabla 4. Datos reportados del fumarato de níquel por Nathalie Guillou, et al.....	24
Tabla 5. Datos reportados del succinato de níquel por Nathalie Guillou, et al.....	26
Tabla 6. Características de los reactivos empleados .....	28
Tabla 7. Diseño de experimentos de los dicarboxilatos de níquel.....	30
Tabla 8. Condiciones experimentales constantes .....	30
Tabla 9. Frecuencias de las bandas características de los ácidos dicarboxílicos y sus dicarboxilatos metálicos .....	38
Tabla 10. Dimensiones de la celda cristalina y grupo espacial del fumarato de níquel sintetizado y reportado.....	41
Tabla 11. Dimensiones de la celda cristalina y grupo espacial del succinato de níquel sintetizado y reportado.....	42
Tabla 12. Resultados de la síntesis de fumaratos de níquel.....	45

Tabla 13. Factores y dominio experimental para el NiFm.....	45
Tabla 14. Diseño factorial 2x2, plan de experimentación y respuestas observadas para el NiFm .....	46
Tabla 15. Resultados de la síntesis de succinatos de níquel.....	53
Tabla 16. Factores y dominio experimental para el NiSc.....	54
Tabla 17. Diseño factorial 2x2, plan de experimentación y respuestas observadas para el NiSc .....	55
Tabla 18. Resultados de la titulación del succinato de níquel.....	70

# Introducción

En la actualidad el desgaste de los recursos naturales ha obligado a buscar nuevos materiales que sean capaces de retener moléculas pequeñas en favor de la remediación ambiental. En este sentido, se ha buscado optimizar la síntesis de nuevos compuestos microporosos con propiedades inusuales, permitiendo con ello extender sus aplicaciones más allá del uso tradicional como catalizadores y adsorbentes. Por ejemplo, algunos de los sistemas que presentan dichas propiedades son los *enrejados metal-orgánicos* (MOFs), tal es el caso de los dicarboxilatos metálicos, que brindan la posibilidad de obtener enrejados flexibles con una alta funcionalidad y una estructura porosa bien definida mediante el enlace con cationes divalentes de metales de transición, lo cual dará como resultado estructuras lineales con un grado de libertad significativo permitiendo así la adsorción de moléculas pequeñas como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y COVs.

Dentro del conjunto de dicarboxilatos metálicos, se encuentra el subconjunto de los dicarboxilatos lineales, los cuales ofrecen una gran variedad de compuestos con gran potencial como adsorbentes y tamices moleculares. En particular, los ligantes succinato y fumarato han sido utilizados en la preparación de enrejados abiertos estables una vez que se les retira el disolvente de su porosidad. Sin embargo, las condiciones de síntesis para obtenerlos puros y con grandes rendimientos no han sido apropiadas en la mayor parte de los casos. Ejemplo de ello es el fumarato y succinato de níquel reportados por Nathalie Guillou, et al. en donde no se logró que las condiciones de síntesis permitieran obtenerlos puros y/o con grandes rendimientos.

Actualmente se emplean dos metodologías de estudio de los MOFs. Una de ellas, se basa en el empleo de los métodos empíricos de gran desempeño anteriormente utilizados en las ciencias bioquímicas para buscar nuevos materiales. Esta metodología permite realizar un gran número de reacciones en poco tiempo pero requiere de una infraestructura muy costosa. La otra metodología consiste en estudiar a profundidad los procesos de síntesis y con base en dichos estudios se

proponen nuevas condiciones de reacción que mejoren la composición de los productos y el rendimiento de los mismos. Este procedimiento secuencial permite generar conocimientos en cada etapa. En este trabajo se utilizó el segundo tipo, el cual se conoce como metodología secuencial de estudio.

De acuerdo con los antecedentes previos, se propone el siguiente objetivo:

*“Determinar las condiciones de síntesis que permiten obtener fases puras de: fumarato de níquel con fórmula molecular  $[Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  y succinato de níquel con fórmula molecular  $[Ni_7(OH)_6(C_4H_4O_4)_4(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ , que cristalizan en el grupo espacial  $P2/c$ ”.*

Este objetivo se basa en la hipótesis de que la síntesis de los enrejados metal-orgánicos se logra a partir del ensamblaje de aniones dicarboxilatos con cationes divalentes de metales de transición como el níquel, para formar complejos porosos.

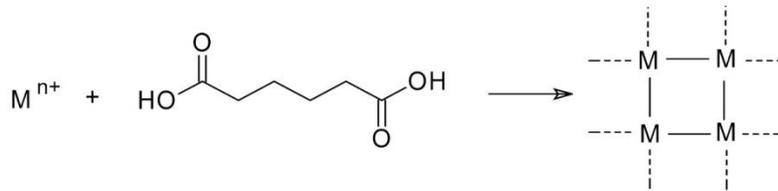
# Capítulo 1.

## Estado del arte

### 1.1 Aspectos generales de la síntesis de MOFs

Los MOFs tienen sus orígenes en el estudio y la mejora continua de los materiales porosos, a los que podemos clasificar como orgánicos e inorgánicos (Kupler 2009). Dentro de los materiales orgánicos porosos, el más común es el carbón activado, este tipo de material tiene una gran área superficial y una capacidad de adsorción muy grande, pero no posee una estructura cristalina ordenada, aun así tiene varios usos: la separación y almacenamiento de gases, la purificación de agua y la eliminación y recuperación de disolventes (Manocha M. 2003). Por otro lado, algunos enrejados porosos inorgánicos, como las zeolitas son muy utilizadas en aplicaciones como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores (Ferey 2008), poseen estructuras ordenadas, sin embargo su síntesis a menudo requiere el uso de ciertas moléculas orgánicas que se ajustan a la forma y tamaño de las cavidades de las zeolitas, actuando así a modo de plantilla para crear la porosidad; como consecuencia, la eliminación de la plantilla puede producir el colapso de su estructura. Además, los elementos que se utilizan son típicamente Al, Si y los calcógenos, por lo que no es posible obtener una gran variedad de topologías.

A partir del estudio de las propiedades de estos dos tipos de materiales porosos (inorgánicos y orgánicos), se desarrollaron los MOFs, los cuales consisten de estructuras tridimensionales construidas a partir del ensamblaje de centros metálicos conectados por ligantes orgánicos poliatómicos (Esquema 1), este tipo de construcción brinda la posibilidad de obtener enrejados flexibles con una gran funcionalidad y una estructura porosa bien definida.

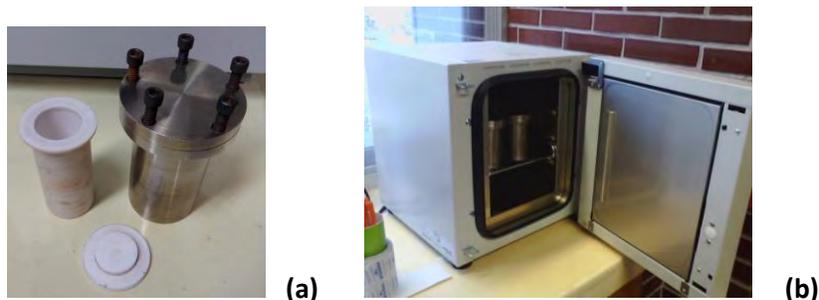


**Esquema 1. Estrategia general de preparación de MOFs. Un metal y un ligante se hacen reaccionar para producir una estructura tridimensional.**

Las características del ligante (ángulos de enlace, longitud del ligante, volumen, quiralidad, etc) juegan un papel crucial en la forma del enrejado resultante (Zhao, y otros 2011). Además, la estructura de los MOFs se ve influenciada por la propensión de los iones metálicos de transición de combinarse fácilmente con ligantes, para formar complejos de coordinación, los cuales pueden presentar diversas geometrías: plano, tetraédrico, pirámide tetragonal, bipirámide trigonal y octaédrica (Wells 1978).

Algunos de los métodos utilizados en la síntesis de los MOFs descritos en la literatura son: reacción solvotermal con temperaturas por debajo de los 300 °C (Zhao, y otros 2011), mezcla de disolventes no miscibles (síntesis bifásica) (Ameloot 2011), ruta electroquímica (Shekhah 2007), gran cantidad de experimentos simultáneos con un enfoque de alto rendimiento (Wollman 2011) e irradiación de microondas (Lu, y otros 2010). Éste método es una de las alternativas más prometedoras ya que puede usarse para acortar los tiempos de cristalización y al mismo tiempo se puede controlar morfología y distribución de tamaño de partícula, sin embargo una limitación importante de este enfoque es el tamaño de los cristales, que no resultan lo suficientemente grandes para utilizar la técnica de difracción de rayos x por monocristal (método más completo para determinar la identidad y estructura de compuestos nuevos y conocidos).

El método de síntesis de MOFs más utilizado se lleva a cabo combinando ligantes orgánicos y sales metálicas en reacciones solvotermales. La síntesis de MOFs se lleva a cabo en recipientes de politetrafluoroetileno (teflón), colocados dentro de autoclaves de acero inoxidable, que posteriormente se introducen dentro de una mufla que proporciona la temperatura deseada.



**Figura 1. Recipiente de politetrafluoroetileno (teflón) y autoclave de acero inoxidable a), Mufla con autoclaves de acero inoxidable en su interior b).**

Los reactivos se mezclan con disolventes polares de alto punto de ebullición, como agua, dialquil formamidas, dimetilsulfóxido o acetonitrilo. Los parámetros más importantes de una síntesis de MOFs solvotermal son la temperatura, la concentración de la sal metálica y la del ligante, la solubilidad de los reactivos en el disolvente, el pH de la disolución y el tiempo de reacción (Kupler 2009). En este trabajo solo nos interesa tener como variables la concentración de la sal metálica y la del ligante y los demás parámetros constantes a lo largo de la síntesis.

En este trabajo se escogió el método de síntesis solvotermal, usando como disolvente al agua, debido a varias razones como que posee un momento dipolar adecuado ( $\epsilon_r = 78$ ) que permite la disolución de sólidos iónicos y parcialmente iónicos, así como que tiene una presión de vapor baja aceptable a las temperaturas en que la síntesis ocurre a intervalos convenientes (comúnmente 100-200 °C). En estas condiciones la síntesis se describe como hidrotermal (Wright 2008).

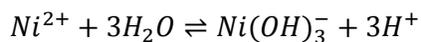
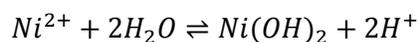
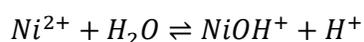
## **1.2 Química del Níquel**

Para realizar la síntesis de MOFs, es necesario un centro metálico que actúe como conector. Una de las características importantes del conector es su número de coordinación. Los metales de transición son comúnmente utilizados

como conectores y dependiendo del metal y de su estado de oxidación, el número de coordinación puede ir de 2 a 7, dando lugar a una gran variedad de geometrías (Katigawa, Kitaura y Noro 2004).

El metal de transición que se empleó para la síntesis de los MOFs en este trabajo es el níquel, el cual forma fundamentalmente compuestos divalentes, aunque se dan casos de estados de oxidación formales que varían entre -1 y +4 (Dervisi 2011). La mayoría de las sales de níquel, como:  $\text{NiCl}_2$ , cloruro de níquel (II),  $\text{NiSO}_4$ , sulfato de níquel (II), y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , nitrato de níquel (II), presentan colores verde o azul y están hidratadas.

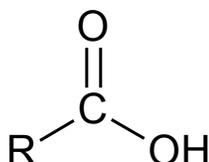
El estado de oxidación 2+ es muy común en los complejos de los metales de transición. Estos actúan como ácidos de Lewis y presentan hidrólisis, lo que resulta en que puedan combinarse fácilmente con una gran variedad de bases de Lewis como lo son las especies con átomos donadores de pares electrónicos, que pueden ser iones o moléculas, capaces de formar complejos de coordinación (Atkins 1992). Un complejo es una especie que consiste en un átomo o ion central de un metal al cual se le unen un número de moléculas o iones mediante enlaces covalentes coordinados. Puesto que el agua en estos casos puede funcionar como una base de Lewis, forma complejos con la mayoría de los iones del bloque *d* cuando estos se disuelven en ella. Las disoluciones acuosas de iones de metales *d* son generalmente disoluciones de sus complejos con  $\text{H}_2\text{O}$ :



### 1.3 Ácidos Carboxílicos

El segundo componente para sintetizar los MOFs es normalmente un compuesto orgánico en forma de cadena que actúe como ligante, pues ellos consiguen una gran variedad de sitios de unión y direccionalidad (Katigawa, Kitaura

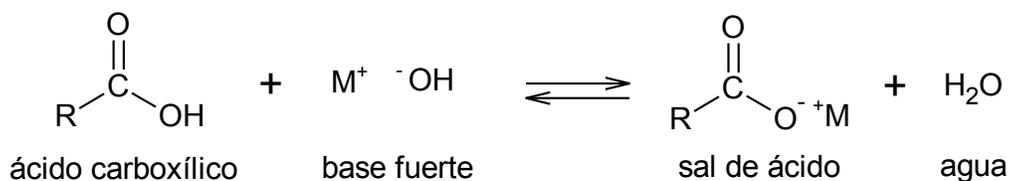
y Noro 2004). Los ácidos dicarboxílicos alifáticos pueden ser utilizados como ligantes, estos constituyen un grupo de compuestos que se identifican por tener dos grupos carboxilo. El grupo carboxilo ( $COOH$ ) se caracteriza por poseer sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo ( $OH$ ) y un grupo carbonilo ( $C=O$ ) (Esquema 2), la presencia del grupo carboxilo en la estructura de los MOFs los hace muy polares.



### Esquema 2. Grupo carboxilo ( $COOH$ )

Estos ácidos presentan como ligantes una gran libertad conformacional, lo que se manifiesta en muchos modos de conexión que generan nuevos enrejados. En general los ácidos carboxílicos alifáticos poseen las siguientes características: 1) modos de unión bidentado y monodentado, 2) orientación *cis-cis*, *trans-trans*, o *cis-trans*, y cuando forman parte de los dicarboxilatos metálicos se han visto otras características como son 3) conectividad del oxígeno (puede formar tres enlaces), 4) apilamiento de las capas metal-oxígeno o enrejados y 5) generación de unidades de construcción secundarias, SBUs (Rao, Natarajan y Vaidhyanathan 2004).

Una base fuerte como lo es el hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) desprotona por completo a un ácido carboxílico. Los productos son la sal metálica del carboxilato y agua. La combinación de un ion carboxilato y un catión es una sal de un ácido carboxílico,  $RCO_2^-M^+$  (Esquema 3).



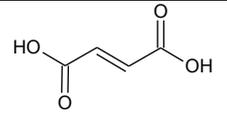
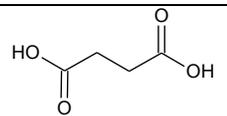
### Esquema 3. Reacción de un ácido carboxílico con una base fuerte, para dar como producto la sal metálica del carboxilato.

Las sales de los ácidos carboxílicos tienen propiedades muy diferentes a las que presentan los ácidos, incluyendo una mayor solubilidad en agua y menos olor (Wade y Jr 2012). Los ácidos carboxílicos con más de seis carbonos son ligeramente solubles en agua (Tabla 1), pero las sales de los metales alcalinos de los ácidos carboxílicos con frecuencia tienen una gran solubilidad en agua (McMurry 2008).

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

Los ácidos dicarboxílicos tienen dos  $pK_a$  de disociación,  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$  (Tabla 1). La  $pK_{a1}$  es siempre inferior (más ácida) debido a que el efecto inductivo del grupo carboxilo facilita la pérdida del primer protón; la  $pK_{a2}$  es mayor (menos ácida) por el efecto inductivo de la carga negativa, que disminuye la polaridad  $-O^{\delta-}:H^{\delta+}$  y por la repulsión de las dos cargas negativas del dianión (Primo Y. 1994).

**Tabla 1. Fórmula y propiedades químicas del ácido fumárico y del ácido succínico (Morrison 1998).**

Nombre común	Fórmula química	Fórmula estructural	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad (g/100mL)	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Punto de ebullición (°C)
Ácido fumárico	$(CH)_2(CO_2H)_2$		116.1	0.63	3.02	4.44	282
Ácido succínico	$(CH_2)_2(CO_2H)_2$		118.09	6.0	4.21	5.64	235

Las propiedades del ácido fumárico y las del ácido succínico son semejantes, a excepción del doble enlace presente en el centro de la cadena del ácido fumárico y que este es menos soluble que el ácido succínico (Tabla 1).

#### **1.4 Métodos analíticos para caracterizar los dicarboxilatos metálicos**

En muchos casos, es posible identificar un compuesto por métodos químicos. Si el compuesto ya fue analizado previamente se pueden comparar sus propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición, etc.) con los valores publicados. Sin embargo, estos procedimientos resultan imprácticos para síntesis con bajos rendimientos como lo es la síntesis de MOFs, ya que se necesita una muestra relativamente grande para llevar a cabo estos análisis, esto nos obliga a emplear técnicas analíticas no destructivas que permitan trabajar con muestras pequeñas. Entre estas técnicas analíticas se distinguen la espectroscopia de infrarrojo y la difracción de rayos X; ambas nos ayudarán a corroborar si estamos en presencia de algún MOF ya reportado en la literatura o si se trata de un nuevo compuesto.

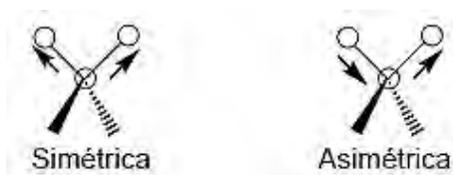
##### **1.4.1 Espectroscopia de infrarrojo**

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales constitutivos de sólidos cristalinos, así como de la configuración total de sus átomos. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto obtenido al someterlo a la acción de la radiación infrarroja en un espectrofotómetro (Willard, Merrit Jr. y Dean 1984). El espectrofotómetro de infrarrojo común es un instrumento que cubre un intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ).

Al exponer a la radiación infrarroja un compuesto dado, sus moléculas absorberán energía y ello les obligará a vibrar de diferentes maneras dependiendo de su forma. Debido a que la energía de la manera en que se mueve una molécula (modos de vibración) está cuantizada, las frecuencias de vibración de los

diferentes enlaces en una molécula dependerán de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: estiramiento y flexión.

Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace (Figura 2).



**Figura 2. Vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica**

Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace (Figura 3).



**Figura 3. Vibraciones de flexión en el plano y fuera del plano**

La absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a las moléculas en las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda. El intervalo de frecuencia de  $1400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , es de especial utilidad para la identificación de la mayoría de los grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas. Las bandas de

absorción que aparecen en este intervalo, proceden fundamentalmente de las vibraciones de estiramiento.

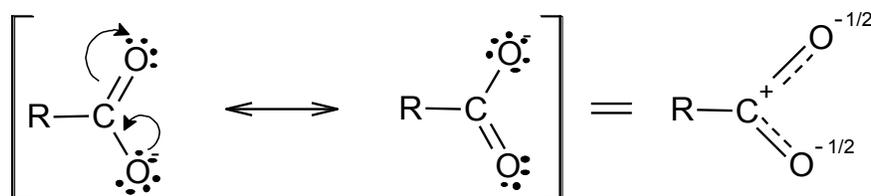
El intervalo de frecuencia de  $1400$  a  $650\text{cm}^{-1}$  es, por lo general, complejo, debido a que en él aparecen tanto vibraciones de alargamiento como de flexión. Cada compuesto tiene una absorción característica en esta región, esta parte del espectro se denomina como la región de las huellas dactilares (Willard, Merrit Jr. y Dean 1984). Cada compuesto tiene un espectro infrarrojo propio, es por esto que se puede determinar mediante esta técnica si el metal y el ligante han formado un enlace de coordinación. Para ello debemos conocer tanto las bandas características de los ácidos carboxílicos como las de los dicarboxilatos metálicos, para hacer una comparación de las bandas y así determinar las bandas que caracterizan la coordinación de los metales a los ligantes, en los dicarboxilatos metálicos.

En los ácidos carboxílicos, el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  produce bandas intensas en el infrarrojo, debido a que tiene un momento dipolar grande, éstas se presentan en un intervalo de frecuencias aproximadamente de  $1730$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  (Smith 1999). La participación del grupo carbonilo en puentes de hidrógeno, con frecuencia ocasiona un ensanchamiento de la banda del carbonilo. Un ácido carboxílico también produce una banda  $\text{O}-\text{H}$  característica, debido al puente de hidrógeno de los ácidos carboxílicos, la señal ancha de la banda  $\text{O}-\text{H}$  aparece en el intervalo de frecuencias:  $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ . Los ácidos carboxílicos tienen un enlace  $\text{C}-\text{O}$  y la banda de tensión correspondiente a este enlace se presenta con un intervalo de frecuencia alrededor de  $1320-1210\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, se tienen dos bandas de flexión del  $\text{O}-\text{H}$  fuera del plano y en el plano, la banda de flexión en el plano se da con un intervalo de frecuencia de  $1440-1395\text{ cm}^{-1}$  y la banda de flexión fuera del plano se presenta con un intervalo de frecuencia de  $900-690\text{cm}^{-1}$ . En la Tabla 2 se resumen las bandas características de los ácidos carboxílicos (Smith 1999).

**Tabla 2. Intervalo de frecuencias de las bandas características de los ácidos carboxílicos (Smith 1999).**

Banda	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
C=O tensión	1730-1700
C-O tensión	1320-1210
O-H tensión	3500-2500
CH <sub>2</sub> tensión asimétrica	2936-2916
CH <sub>2</sub> tensión simétrica	2865-2845
O-H flexión en el plano	1440-1395
O-H flexión fuera del plano	960-900

Un ácido carboxílico puede ceder protones por ruptura heterolítica del enlace *O-H* dando un protón y un ion carboxilato (L. G. Wade 2004), de manera que se debe tener en cuenta que el grupo *OH* del ácido no está presente en los carboxilatos, ya que al reaccionar, el protón es sustituido por un metal. El ion carboxilato presenta una deslocalización electrónica mejor conocido como resonancia, debido a que los electrones deslocalizados no pertenecen a un solo átomo ni se encuentran en un enlace entre dos átomos, sino que están compartidos por los tres átomos (oxígeno, carbono y oxígeno), obteniendo dos estructuras resonantes. Para visualizar más fácilmente la resonancia es preferible usar estructuras que muestren a los electrones como si estuvieran localizados (indicando el número de electrones), como se muestra entre corchetes en el Esquema 4, la estructura del lado derecho se conoce como híbrido de resonancia.



**Esquema 4. Enlace en los carboxilatos (Wade y Jr 2012)**

Aunque los carboxilatos se derivan de los ácidos carboxílicos, la ausencia del grupo *OH* hace que su espectro sea diferente. Es decir, se debe tener en cuenta la ausencia de las bandas de tensión y flexión del grupo *OH* que se encuentran en el espectro de ácidos carboxílicos, en caso de que este tipo de bandas se presenten (y estemos seguros de que nuestro compuesto es un carboxilato) nos indicará que el carboxilato contiene agua de hidratación o agua coordinada. Los enlaces  $\text{COO}^-$  presentan bandas de tensión asimétrica y simétrica. A estas bandas las llamamos “ $\text{CO}_2$  de tensión” son bandas intensas y únicas. La intensidad de estas bandas se debe al momento dipolar de los enlaces C-O. La presencia de estas bandas nos ayudara a corroborar la coordinación del metal al ion carboxilato. La tensión asimétrica de  $\text{CO}_2$ , generalmente se presenta en un intervalo de frecuencias de  $1650\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ , y la tensión simétrica se encuentra entre las frecuencias  $1450$  y  $1360\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 3). Ambas bandas deben estar presentes en un espectro para que exista un carboxilato lo que hace relativamente fácil la identificación de estos compuestos mediante sus espectros infrarrojos.

**Tabla 3. Frecuencias de las bandas características de las sales de ácidos carboxílicos: carboxilatos (Smith 1999).**

Banda	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CO}_2$ tensión asimétrica	1650-1540
$\text{CO}_2$ tensión simétrica	1450-1360
$\text{CH}_2$ tensión asimétrica	2936-2916
$\text{CH}_2$ tensión simétrica	2865-2845

#### 1.4.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos, se emplea para identificar las fases cristalinas de los materiales y para medir el tamaño y la

orientación de sus cristales. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del haz incidente.

En esta técnica, un haz de rayos X con longitud de onda entre 0.5 y 2 Å, se hace incidir en la muestra. Este haz es difractado por los planos cristalinos de la muestra. De acuerdo con la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Donde  $d$  es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente, y  $\theta$  es el ángulo de incidencia. Si la longitud de onda es comparable o más pequeña que la constante de red ( $\lambda < 2d$ ), se presenta el fenómeno de difracción dando como resultado haces difractados en direcciones diferentes a la del haz incidente. La intensidad de los rayos X difractados se mide como una función del ángulo de difracción  $2\theta$ . La interferencia constructiva ocurrirá cuando se cumpla la Ley de Bragg.

Conociendo los parámetros experimentales  $\lambda$  y  $\theta$ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción con base en la distancia  $d$  entre ellos. El instrumento utilizado para realizar este estudio se denomina difractómetro de rayos X.

Los espectros resultantes son como una “huella dactilar” para cada material cristalino. Cada máximo de difracción tiene una posición “propia” en el patrón de difracción de cada material. Además, el análisis del ancho del pico nos permite calcular el tamaño del cristal que difractó en esa dirección.

Una característica de esta técnica, y que resulta de gran ventaja, es el hecho de que la obtención de los patrones de difracción en polvos solo requiere de algunos miligramos de muestra. Además, es una técnica no destructiva lo que permite recuperar el compuesto estudiado.

Otra ventaja de esta técnica es que a partir de los datos de los parámetros de celda y del sistema cristalino podemos realizar una determinación estructural del material analizado. Para obtener los parámetros de celda es necesario asignar los

índices de Miller, los cuales se usan para describir la orientación de los diferentes planos y direcciones en un cristal y se denotan con los símbolos h, k, y l, los cuales son números enteros. La orientación de una superficie de un cristal plano se puede definir considerando como el plano corta a los ejes cristalográficos principales del sólido. La asignación de los índices de Miller (h, k, l) consiste en determinar un conjunto de números que cuantifican los cortes y que sólo puede usarse para identificar un plano o una superficie.

A cada máximo de difracción se le asigna un índice de Miller, usando los métodos de dicotomía volumétrica y de prueba y error (Boultif y Louer 1991). A continuación se introducen estos valores y el grupo espacial de simetría en el fichero del DICVOL, con el propósito de ajustar el perfil total y extraer los factores de estructura correspondientes mediante el método de descomposición de patrones de Le Bail (Le Bail, Duroyt y Fourquet 1988). Analizando las figuras de mérito ( $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$ ) es posible decidir si el refinamiento es correcto o no, un buen ajuste resulta de los valores más bajos de estos residuales. Un valor de  $\chi^2 < 3$  indica que el ajuste obtenido es razonable (Pecharsky y Zavalij 2005).

### **1.5 Fumarato de níquel $[Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ .**

En Septiembre del año 2002 Nathalie Guillou, et al. (Guillou 2002) reportaron el primer fumarato de níquel ferromagnético tridimensional con un enrejado abierto, en donde el resultado con mayor significado para Guillou fue determinar la cadena metal-óxido. Este enrejado metal-orgánico es un claro ejemplo de la versatilidad de la coordinación del níquel en condiciones hidrotermales.

A continuación se resumen los datos reportados por Nathalie Guillou, et al. (Tabla 4), en una tabla dividida en cuatro secciones importantes. En la primera sección de la tabla se muestran datos generales, como lo son el estado físico, las condiciones de síntesis y la mezcla de reacción que se usaron. La segunda

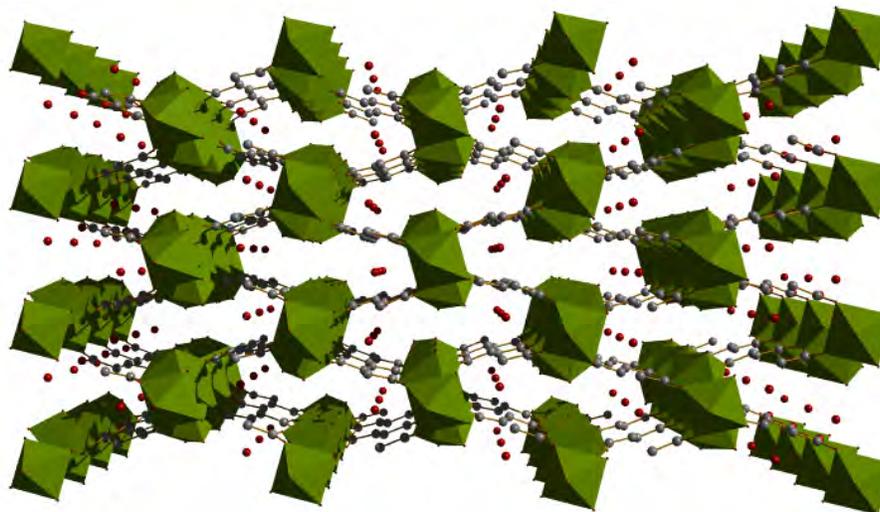
sección muestra los datos obtenidos al realizar espectroscopia de infrarrojo a la muestra obtenida, como son el número de onda y una breve descripción de lo que se pudo observar en el espectro. En la tercera sección se muestra la fórmula molecular propuesta a partir de las pérdidas de peso –obtenidas mediante un análisis termogravimétrico realizado a la muestra sintetizada-, las cuales corresponden a las esperadas para los procesos de deshidratación (pérdida de moléculas de agua ocluidas y coordinadas) y de descomposición. En la cuarta sección podemos observar los datos obtenidos al realizar difracción de rayos x, como lo son: el sistema cristalino, el grupo espacial y los parámetros de celda.

**Tabla 4. Datos reportados del fumarato de níquel por Nathalie Guillou, et al.**

<b>Datos generales</b>		
Estado físico	Polvo cristalino verde	
Condiciones de síntesis	Presión	Autogenerada
	Temperatura	180°C
	Tiempo	48 horas
Mezcla de reacción	1:1.5:4 de NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, ácido fumárico y KOH en medio acuoso	
<b>Espectroscopía de infrarrojo</b>		
<i>Número de onda</i>	Descripción	
3400 cm <sup>-1</sup>	Triplete ancho característico de las vibraciones de tensión y de flexión de las moléculas de agua.	
3600 cm <sup>-1</sup>	Superpuesto al triplete anterior, una banda ancha característica de las vibraciones de tensión en el plano de los grupos OH.	
1575 cm <sup>-1</sup> y 1400 cm <sup>-1</sup>	Doblete y una banda característicos de las vibraciones de tensión asimétrica y tensión simétrica de los grupos CO <sub>2</sub> respectivamente.	

<b>Análisis termogravimétrico</b>	
Fórmula empírica	$[Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$
<b>Difracción de rayos x</b>	
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	6.5561(3)
b (Å)	8.1194(3)
c (Å)	15.5027(6)
β (°)	96.370(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	820.13(5)

La estructura cristalina para el fumarato de níquel reportado (Figura 4), obtenida a partir del CIF reportado en el artículo (Guillou 2002), muestra claramente las cavidades que se obtienen en estos sólidos microporosos, estableciendo así el espacio que puede ser ocupado por moléculas de pequeño diámetro efectivo.



**Figura 4. Estructura cristalina del fumarato de níquel**  
 $[Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (Guillou 2002)

## 1.6 Succinato de níquel $[Ni_7(OH)_6(C_4H_4O_4)_4(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$

Un año más tarde de que se sintetizara el fumarato de níquel, el mismo grupo (Guillou 2003) reporta un succinato de níquel con propiedades magnéticas y de absorción, el cual a diferencia del primer succinato de níquel sintetizado hidrotermalmente con ligantes rígidos (Foster y Cheetham 2002), se forma a partir de ligantes flexibles creando un nuevo enrejado con un inusual bloque de construcción hexanuclear que confiere propiedades ferromagnéticas al material.

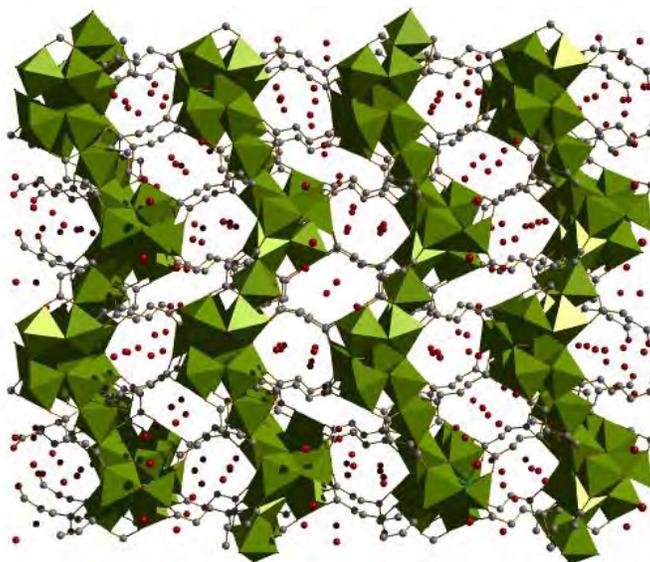
De la misma forma que para el fumarato de níquel, se resumen los datos reportados por Nathalie Guillou, et al. (Tabla 5), en una tabla dividida en tres secciones importantes. En la primera sección de la tabla se muestran datos generales, como lo son el estado físico, las condiciones de síntesis y la mezcla de reacción que se usaron. En la segunda sección se muestra la fórmula molecular propuesta a partir de las pérdidas de peso -que se obtienen en el análisis termogravimétrico realizado a la muestra obtenida-, las cuales corresponden a las esperadas para los procesos de deshidratación (pérdida de moléculas de agua ocluidas y coordinadas) y de descomposición. En la tercera sección podemos observar los datos obtenidos al realizar difracción de rayos x a la muestra obtenida, es decir: el sistema cristalino, el grupo espacial y los parámetros de celda.

**Tabla 5. Datos reportados del succinato de níquel por Nathalie Guillou, et al.**

<b>Datos generales</b>		
Estado físico	Polvo cristalino verde	
Condiciones de síntesis	Presión	Autogenerada
	Temperatura	180°C
	Tiempo	48 horas
Mezcla de reacción	1:1.5:4.1:120 de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , ácido succínico, KOH y agua.	
<b>Análisis termogravimétrico</b>		
Fórmula empírica	$[Ni_7(OH)_6(C_4H_4O_4)_4(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$	

Difracción de rayos x	
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	7.8597 (1)
b (Å)	18.8154 (3)
c (Å)	23.4377 (4)
β (°)	92.0288 (9)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3463.9 (4)

La estructura cristalina del succinato de níquel (Figura 5), obtenida a partir del CIF reportado en el artículo (Guillou 2003), muestra un enrejado abierto con cavidades que pueden ocuparse por moléculas de pequeño diámetro efectivo.



**Figura 5. Estructura cristalina del succinato de níquel**  
 $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Guillou 2003)

## Capítulo 2.

### Materiales y Métodos

En este trabajo se prepararon y estudiaron fumaratos y succinatos de níquel, materiales resultantes del ensamblaje del anión dicarboxilato y el metal de transición níquel. La obtención de una estructura cristalina adecuada y su pureza dependieron de las condiciones de preparación. Para el estudio de los productos de reacción se emplearon técnicas de caracterización tales como: difracción de rayos X en polvos y espectroscopia de infrarrojo. En este capítulo se detallará con precisión solamente el procedimiento de síntesis del fumarato de níquel, debido a que el procedimiento para la síntesis de los succinatos de níquel es semejante. Además, se describirán los instrumentos y métodos instrumentales que se utilizaron para estudiarlos. En el Capítulo 3 se mostrarán los resultados obtenidos para ambos ácidos dicarboxílicos.

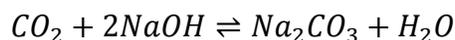
#### 2.1 Reactivos empleados

Para la síntesis del fumarato de níquel y del succinato de níquel se emplearon como reactivos una sal de níquel y un ácido dicarboxílico, el cual es desprotonado con ayuda de una base fuerte. Los reactivos se utilizaron sin una purificación previa y se enuncian en la Tabla 6.

**Tabla 6. Características de los reactivos empleados**

Nombre del reactivo	Fórmula	Marca	Pureza	Peso molecular (g/mol)
Sulfato de níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99.0%	262.85
Ácido fumárico	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	Química Meyer	Grado reactivo	116.07
Ácido succínico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	J. T. Baker	99.8%	118.09
Hidróxido de sodio	NaOH	J. T. Baker	Disolución volumétrica valorada, 1N	39.99

El hidróxido de sodio (NaOH) es una de las bases más utilizada en el laboratorio. Sin embargo, tanto en disolución como en estado sólido reacciona con el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) atmosférico produciendo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> según la siguiente reacción en equilibrio:



Por ello, la disolución de NaOH fue valorada antes de utilizarse en los experimentos de este trabajo con ayuda de un patrón primario (bicarbonato de sodio, previamente secado y pesado). Lo que nos dio como resultado una concentración de sosa de 0.974N en lugar de 1N como indica el envase, por lo que trabajamos con una concentración más diluida debido al CO<sub>2</sub> disuelto. Esto nos indica que la contaminación por CO<sub>2</sub> no es tan significativa para que afecte los experimentos.

## 2.2 Síntesis de los dicarboxilatos de níquel

Para obtener fumaratos y succinatos de níquel se debe hacer uso de disoluciones acuosas del anión complejo y el catión de interés, una vez que se mezclan, la disolución resultante se coloca en un autoclave a 100 °C, con presión autogenerada. Como producto de la reacción química obtenemos un fino precipitado policristalino, al método de obtención se le conoce como *proceso hidrotérmico* (Barrer 1982).

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para la obtención de los fumaratos y succinatos de níquel, en donde se analizó la relación estequiométrica entre el ácido y la sal metálica (L/M).

Éste se estudió en cada uno de los niveles que se muestran en la Tabla 7, aunado a él se utilizó el mismo proceso hidrotérmico (es decir, las mismas condiciones de presión temperatura y tiempo de reacción que se presentan en la Tabla 8).

**Tabla 7. Diseño de experimentos de los dicarboxilatos de níquel**

Factor	Niveles				
L/M <sup>†</sup>	3:3	3:4	3:5	4:3	5:3

† Relación estequiométrica ácido:sal metálica.

**Tabla 8. Condiciones experimentales constantes**

Condiciones constantes para todos los niveles		
Presión	Temperatura	Tiempo
Autogenerada	100°C	72 horas

A continuación se describe el caso particular de la síntesis del fumarato de níquel con relación estequiométrica (nivel) 3:3 en autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón y a temperatura de 100°C con presión autogenerada por 72 horas.

Para llevar a cabo la síntesis, se preparó una disolución (10 mL) de ácido fumárico 0.3 M y se le agregaron 6 mL de una disolución de hidróxido de sodio 1N, cantidad necesaria para desprotonar al ácido. A su vez se prepararon 10 mL de una disolución 0.3M de sulfato de níquel. La disolución de la sal de níquel se añadió lentamente por goteo a la disolución del ácido desprotonado. Se observó precipitación de los fumaratos de níquel a partir de que se comenzó a añadir la sal de níquel, posteriormente la dispersión se colocó en una autoclave de acero inoxidable recubierta de teflón y se llevó a la mufla a una temperatura de 100°C por 72hrs. Al terminar el tratamiento hidrotermal, los precipitados obtenidos se lavaron tres veces dispersándolos en agua desionizada y centrifugándolos para así poder separar por decantación el sólido cristalino. Finalmente se dejó secar el precipitado a temperatura ambiente durante un día. El sólido obtenido de color verde se rotuló como NiFm1.

Se siguió el procedimiento anterior para todos los demás niveles descritos (Tabla 7), de esta manera también se llevó a cabo la síntesis de succinatos de níquel, en

donde en lugar de usar una disolución de ácido fumárico, se utilizó una disolución de ácido succínico.

### **2.3 Caracterización de los dicarboxilatos de níquel**

Para la determinación del pH de desprotonación de los ácidos dicarboxílicos se empleó un potenciómetro marca CONDUCTRONIC, modelo PC18 con un intervalo de 0-14 pH con electrodo de vidrio, una resolución de 0.01 pH y una precisión de  $\pm 0.02$  pH. Para realizar este análisis se preparó una disolución 0.3 M del ácido dicarboxílico que se tituló con una disolución 1 N de hidróxido de sodio. La disolución de hidróxido de sodio se adicionó gota a gota a la disolución del ácido y el pH se registró cada 0.5 mL agregados de disolución de hidróxido de sodio, hasta que el cambio en el pH es significativo. A partir de ese momento la dosis se redujo a 0.1 mL de hidróxido de sodio, para poder tener datos más preciso de la curva de titulación hasta conseguir un pH básico constante.

Los espectros de IR se obtuvieron mediante un espectrómetro FT-IR marca Termo Scientific modelo Nicolet 6700 utilizando la técnica de ATR (Attenuated Total Reflectance). La muestra sólida se coloca sobre la superficie plana de un cristal de diamante en el accesorio de ATR y con el tornillo micrométrico se presiona la muestra sobre la superficie del cristal.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los sólidos cristalinos se obtuvieron en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ), equipado con un detector Vantec-1. Las mediciones se realizan en el intervalo angular de 6 a 70° en  $2\theta$  con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 3 segundos en cada paso. Debido a que las muestras analizadas se obtuvieron en forma de polvos, los parámetros de celda y el grupo espacial se determinaron con el programa DICVOL (Boultif y Louer 1991) implementado en el programa FULLPROF (Rodríguez-Carvajal 1993).

Para observar y obtener imágenes de las muestras de polvo cristalino obtenidas, se utilizó el microscopio estereoscópico binocular marca National modelo DC3-420T (aumentos 10 - 40x) equipado con cámara digital integrada a una PC, luz de incidencia y de transmitancia de 12V 10 watts y enfoque macrométrico, con ayuda del analizador de imágenes (software Motic Images Plus 2.0). Debido a que las muestras se obtuvieron como un fino polvo cristalino, estas se colocaron sobre una superficie plana de vidrio, en la platina del microscopio.

## Capítulo 3.

### Resultados y discusión

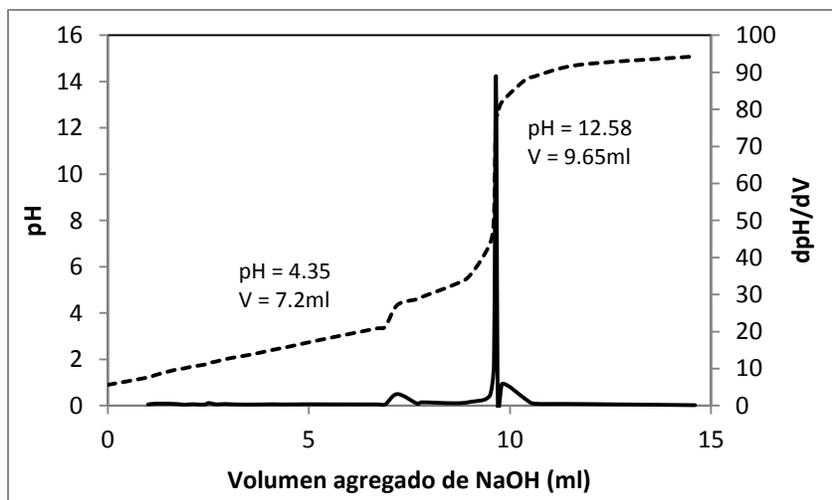
En este capítulo se exponen y discuten los resultados de la síntesis del fumarato de níquel y del succinato de níquel. Además, se caracterizan los productos de dichas reacciones mediante difracción de rayos X en polvos y espectroscopia infrarroja.

#### 3.1 Determinación del pH de desprotonación

Para la síntesis de los dicarboxilatos de níquel se necesita una disolución acuosa del anión complejo, en este caso se usarán como precursores al ácido fumárico y al ácido succínico. Con base en la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry, los ácidos dicarboxílicos, empleados en este trabajo, se disocian parcialmente por ser ácidos débiles (Bruice 2008).

Al efectuar la titulación de una disolución de ácido fumárico 0.3 M con hidróxido de sodio 1N (base), se obtuvo que el punto de equivalencia ocurre a un  $\text{pH}=12.58$  (Gráfica 1), lo que nos dice que en este punto tenemos la misma cantidad estequiométrica tanto de ácido como de base, necesaria para que la reacción de desprotonación se lleve a cabo, pasando de este punto la disolución comenzará a tener un exceso de base.

La derivada de la curva de titulación nos permite estimar el volumen correspondiente al punto de equivalencia (Gráfica 1, línea sólida), donde podemos observar que se necesitaron agregar 9.65 mL de NaOH 1N para asegurar la desprotonación de 30 mL de una disolución de ácido fumárico 0.3 M. Lo anterior nos permitió tener una idea del volumen necesario para desprotonar el ácido fumárico en los niveles 3:3, 3:4 y 3:5; lo que se corroboró midiendo el pH. Para los niveles 4:3 y 5:3, así como para el caso del ácido succínico fue necesario realizar un análisis similar al anterior.

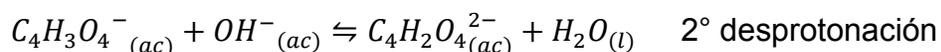
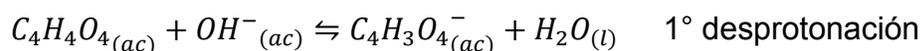


**Gráfica 1. Curva de titulación y primera derivada, del ácido fumárico valorado con NaOH 1N.**

Para desprotonar por completo al ácido fumárico (con fórmula  $C_4H_4O_4$ ) se fue adicionando lentamente hidróxido de sodio 1N. Siendo el ácido fumárico un ácido diprótico presenta dos puntos de equivalencia: el primero corresponde a la adición de un mol de NaOH por cada mol de ácido originalmente presente en la muestra, para formar el ion  $C_4H_3O_4^-$  que junto con el  $C_4H_4O_4$  que queda en exceso, forman una mezcla amortiguadora. La especie  $C_4H_3O_4^-$  se denomina anfótero o especie anfiprótica, lo que significa que es tanto ácida, como básica.

Después de haber perdido un protón, la acidez del ion  $C_4H_3O_4^-$  disminuye y se requiere una concentración mayor de  $OH^-$  correspondiente a la adición de dos mol de NaOH por uno de ácido originalmente presente, por lo tanto se necesitó agregar el doble de mol de NaOH para alcanzar el segundo punto de equivalencia y así obtener la especie  $C_4H_2O_4^{2-}$ .

A continuación, se presentan las dos reacciones de desprotonación:



El perfil de la curva de titulación depende del  $pK_{a1}$  y del  $pK_{a2}$  de cada una de las reacciones de desprotonación. Hay dos regiones amortiguadoras: una para el par  $C_4H_4O_4 / C_4H_3O_4^-$ , y la segunda, para el par  $C_4H_3O_4^- / C_4H_2O_4^{2-}$ . En los puntos medios de estas zonas, el pH es, aproximadamente, igual a  $pK_{a1}$  y a  $pK_{a2}$ , respectivamente. Lo anterior lo podemos observar con más claridad en los dos intervalos de viraje, es decir, dos zonas de máxima pendiente en la curva de titulación (Gráfica 1).

Para la desprotonación del ácido succínico se siguió el mismo procedimiento que con la desprotonación del ácido fumárico y se observaron también las dos zonas de máxima pendiente en la curva de titulación.

### **3.2 Espectroscopia de infrarrojo de los dicarboxilatos de níquel**

Con esta técnica analítica se corroboró la coordinación del metal al ion carboxilato de los fumaratos y succinatos de níquel.

Los espectros de infrarrojo obtenidos mediante la metodología expuesta en el capítulo 2 para el ácido fumárico y del fumarato de níquel rotulado como NiFm1p, se muestran en la Figura 6, los espectros de infrarrojo del ácido succínico y del succinato de níquel rotulado como NiSc1, se muestran en la Figura 7.

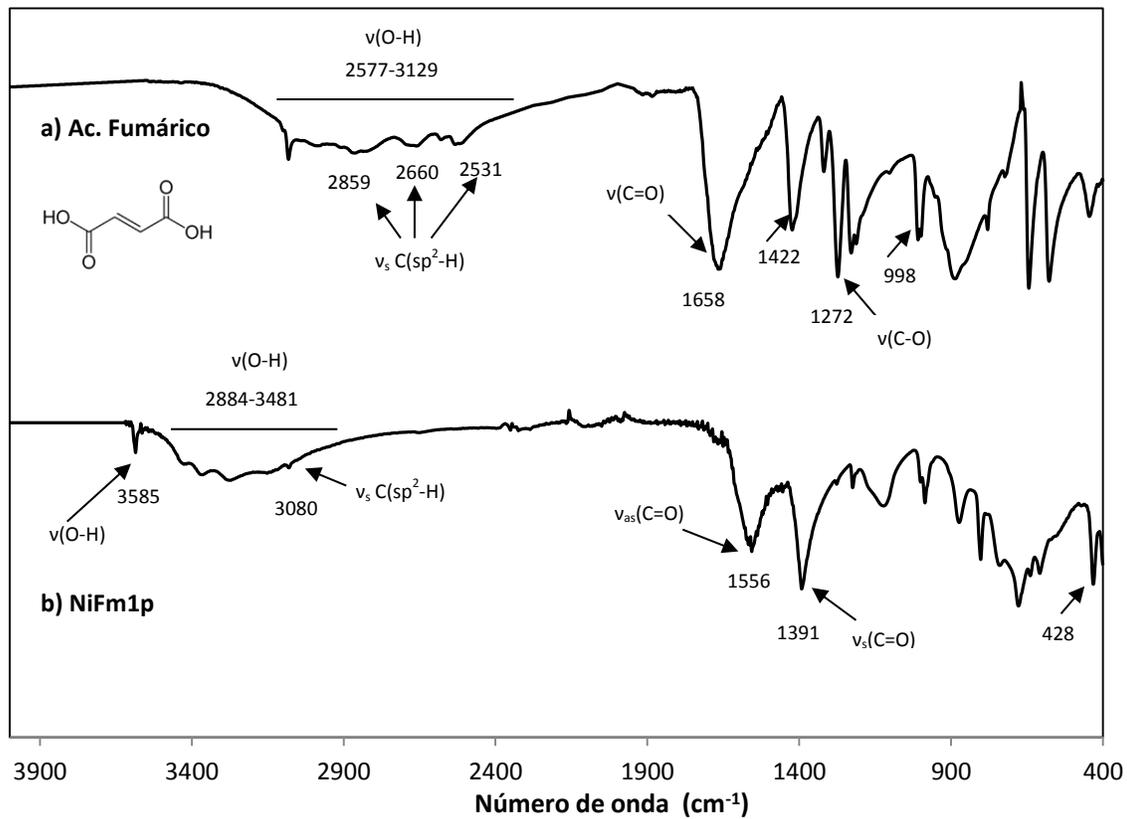
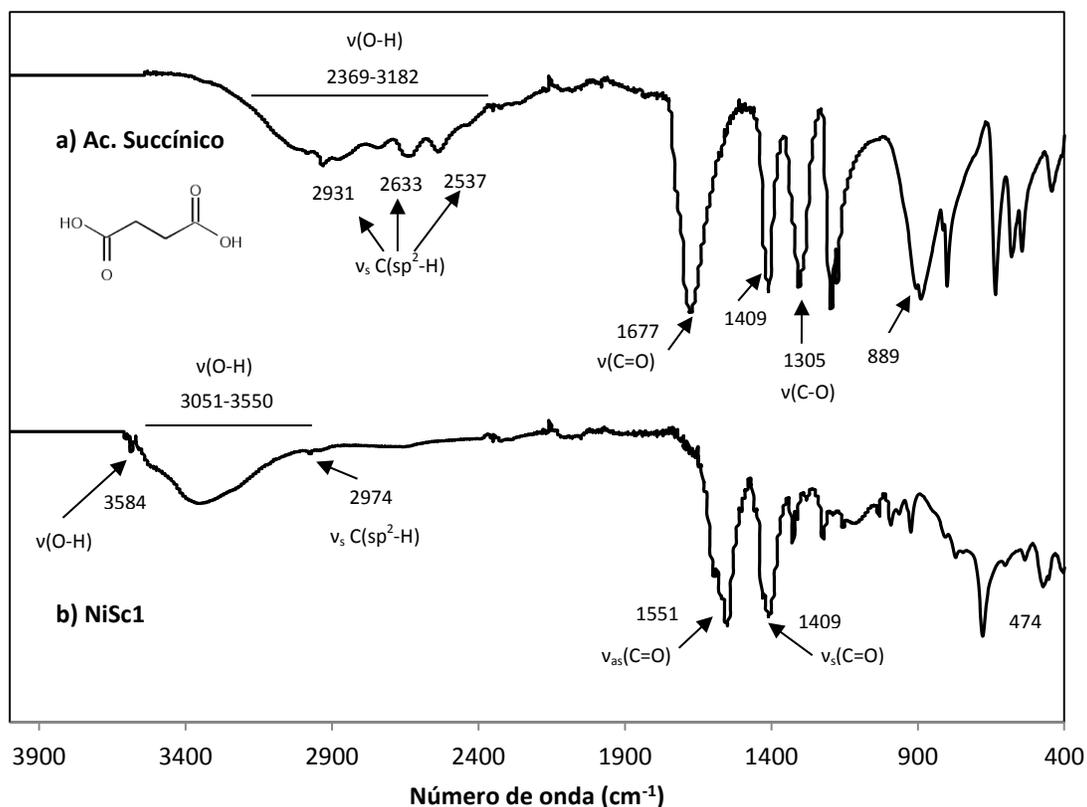


Figura 6. Espectro de infrarrojo del a) ácido fumárico y b) fumarato de níquel rotulado como NiFm1p.



**Figura 7. Espectro de infrarrojo del a) ácido succínico y b) succinato de níquel rotulado como NiSc1.**

El análisis de espectroscopia en el infrarrojo realizado al ácido fumárico y al ácido succínico (Figura 6a y Figura 7a) arrojó que ambos presentan la banda de tensión del grupo *OH* como una ancha señal, debido al puente de hidrógeno. Superpuestos a estas bandas podemos notar bandas angostas que corresponden a los dobles enlaces del carbono. Los espectros también muestran el doble enlace *C=O* que produce una banda de tensión intensa en el infrarrojo, esto se debe a que el ácido presenta un momento dipolar grande. Así mismo podemos observar la banda de tensión que corresponde al enlace *C-O* y las dos bandas de flexión del *O-H* fuera del plano y en el plano. Esta asignación de bandas se resume en la Tabla 9, en donde podemos observar que todas las bandas se presentan dentro de los intervalos establecidos de las bandas de los ácidos carboxílicos (Smith 1999).

Por otro lado, los espectros IR de las muestras NiFm1p y al NiSc1 (Figura 6b y Figura 7b) presentan una banda ancha de  $2884\text{ cm}^{-1}$  a  $3550\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser una indicación de que tienen agua de hidratación, agua coordinada o presentan grupos *OH* en su estructura. Además, podemos ubicar otra banda característica de grupos *OH* no coordinados. La ausencia de las bandas de tensión de los grupos *C=O* y *C-O*, es la indicación de que se ha llevado a cabo la coordinación del metal con el anión, por lo que se presentan las bandas a las que llamamos *C=O* de tensión asimétrica y simétrica. También podemos observar una banda angosta cercana a la banda de *OH* de tensión, la cual corresponde al enlace *C-H*. Por último, en la zona de la huella dactilar encontramos una pequeña banda la cual se le atribuye al grupo Ni-O (Patel, y otros 2012). Esta asignación de bandas se resume en la Tabla 9.

**Tabla 9. Frecuencias de las bandas características de los ácidos dicarboxílicos y sus dicarboxilatos metálicos**

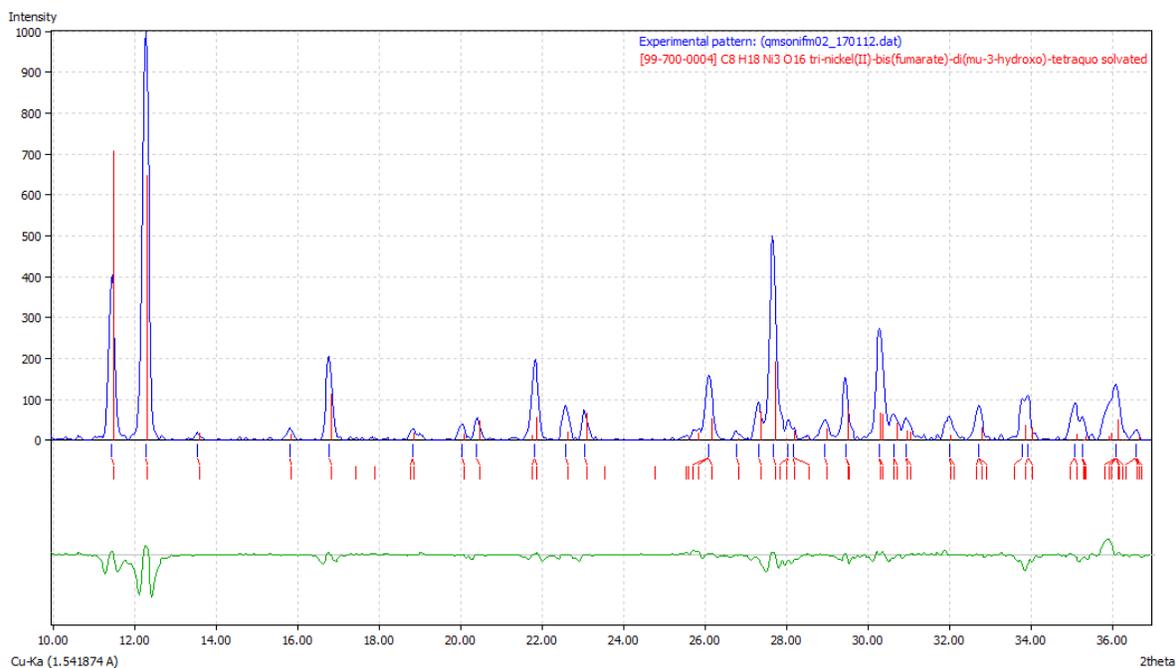
	<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>			
<i>Banda</i>	<i>Ácido fumárico</i>	<i>NiFm1p</i>	<i>Ácido succínico</i>	<i>NiSc1</i>
<b>OH tensión</b>	2577-3129	2884-3481	2369-3182	3051-3550
<b>CH<sub>2</sub> tensión</b>	2859, 2660, 2531	3080	2931 2633 2537	3584
<b>C=O tensión</b>	1658	-----	1677	-----
<b>C-O tensión</b>	1272	-----	1305	-----
<b>OH flexión fuera del plano</b>	998	-----	889	-----
<b>OH flexión en el plano</b>	1422	-----	1409	-----
<b>OH (no coordinados)</b>	-----	3585	-----	3584

<b>Banda</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>			
	<b>Ácido fumárico</b>	<b>NiFm1p</b>	<b>Ácido succínico</b>	<b>NiSc1</b>
<b>C=O<sub>as</sub></b>	-----	1556	-----	1391
<b>C=O<sub>s</sub></b>	-----	1551	-----	1409
<b>Ni-O</b>	-----	428	-----	474

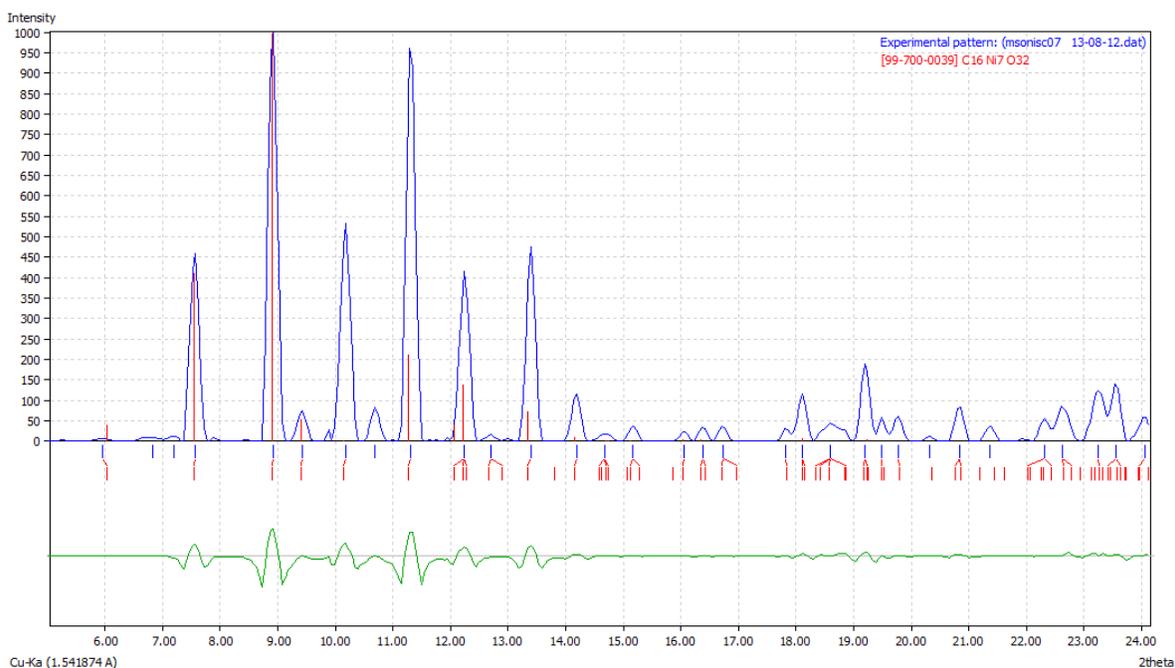
### 3.3 Difracción de rayos X de los dicarboxilatos de níquel.

En esta sección se determina el grupo espacial y las dimensiones de la celda cristalina del fumarato y del succinato de níquel utilizando el procedimiento de dicotomía volumétrica (Boultif y Louer 1991). Estos resultados permiten confirmar la obtención de las fase reportadas por Nathalie Guillou et al. (Guillou 2002) y (Guillou 2003).

Con ayuda del programa "Match!" se encontró que la estructura cristalina de las muestras analizadas en este trabajo ya ha sido determinada (Guillou 2002) y (Guillou 2003). En la Figura 8 y la Figura 9 se muestra una comparación entre las posiciones de los máximos de difracción de la estructura reportada y el patrón de la estructura experimental del NiFm1 y NiSc1 respectivamente, en donde podemos observar que los máximos de difracción de ambas estructuras obtenidas experimentalmente corresponden con la estructura reportada.



**Figura 8. Patrón de difracción de la estructura NiFm1 (azul) obtenido con ayuda del programa Match! comparado con las posiciones de los máximos de difracción de la estructura reportada por Guillou 2002, et al. (rojo).**



**Figura 9. Patrón de difracción de la estructura NiSc1 (azul) obtenido con ayuda del programa Match! comparado con las posiciones de los máximos de difracción de la estructura reportada por Guillou 2003, et al. (rojo).**

Ambas estructuras presentan sistema cristalino monoclinico con grupo espacial P21/c. Los parámetros de celda obtenidos para el NiFm1p [a=6.5667(3)Å, b=8.13354(3)Å y c=15.52199(6)Å] y para el NiSc1 [a=7.858(6)Å, b=18.83(1)Å y c=23.46(2)Å] no son significativamente diferentes a los reportados, además de que podemos observar que las figura de mérito ( $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ) tienen valores bajos y la  $\chi^2$  tiene una valor menor a tres, lo que nos dice que el refinamiento es correcto. A partir de estos resultados podemos afirmar que estamos en presencia de las estructuras ya reportadas (Tabla 10 y Tabla 11).

**Tabla 10. Dimensiones de la celda cristalina y grupo espacial del fumarato de níquel sintetizado y reportado.**

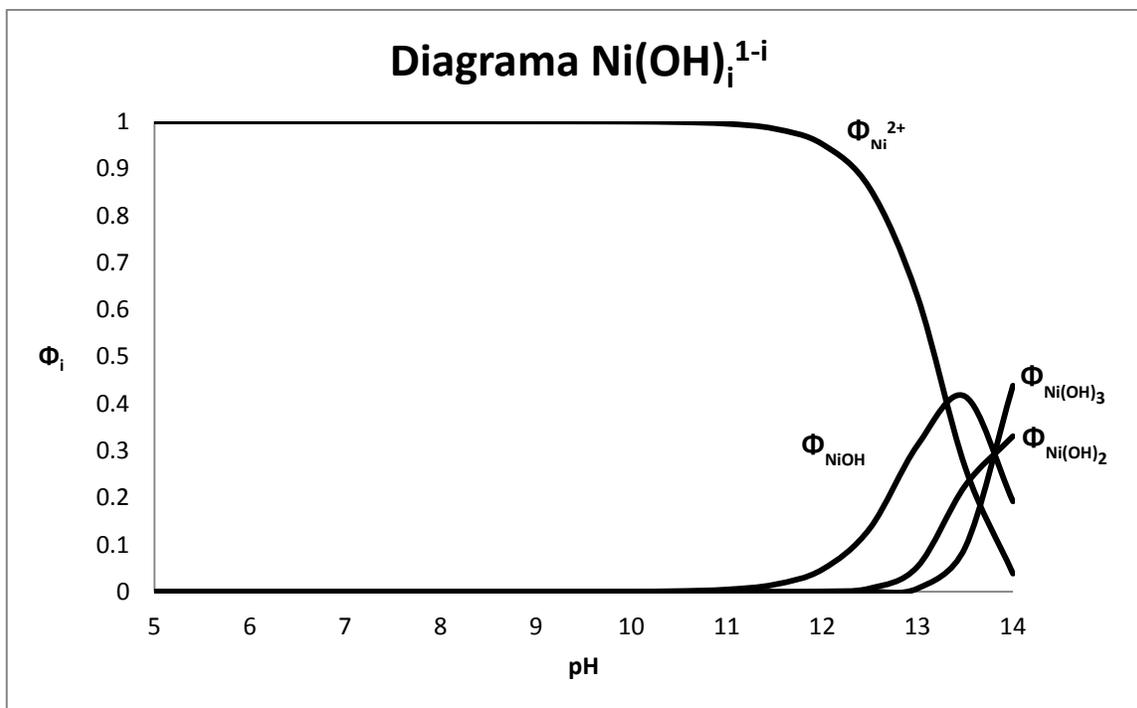
	Fumarato de níquel reportado	Fumarato de níquel sintetizado
Fórmula empírica	$[Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c	
a (Å)	6.5561(3)	6.5667(3)
b (Å)	8.1194(3)	8.1335(3)
c (Å)	15.5027(6)	15.5219(6)
$\beta$ (°)	96.370(2)	96.3901(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	820.13(5)	823.887(5)
$R_{wp}$	9.51	
$R_{exp}$	6.45	
$\chi^2$	2.17	

**Tabla 11. Dimensiones de la celda cristalina y grupo espacial del succinato de níquel sintetizado y reportado.**

	Succinato de níquel reportado	Succinato de níquel sintetizado
Fórmula empírica	$[Ni_7(OH)_6(C_4H_4O_4)_4(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c	
a (Å)	7.859 (1)	7.858(6)
b (Å)	18.81 (3)	18.83(1)
c (Å)	23.43 (4)	23.46(2)
β (°)	92.02 (9)	92.00(3)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3463 (4)	3470(5)
$R_{wp}$	7.65	
$R_{exp}$	5.81	
$\chi^2$	1.74	

### 3.4 Análisis de las reacciones de síntesis de los dicarboxilatos de níquel

Para sintetizar los dicarboxilatos de níquel se utilizaron dos disoluciones acuosas una con el anión complejo y otra con el catión Ni<sup>2+</sup> (libre). La disolución de níquel forma complejos dependiendo del pH de la disolución (Gráfica 2). Cuando el pH de nuestra disolución es menor a 11 tenemos en mayor proporción a la especie Ni<sup>2+</sup>, pero si nos movemos a un pH mayor comenzarán a formarse mezclas amortiguadoras a diferentes pH debido a la coordinación del níquel con varios grupos OH (la manera de obtener este tipo de diagramas se describe en el Apéndice C).

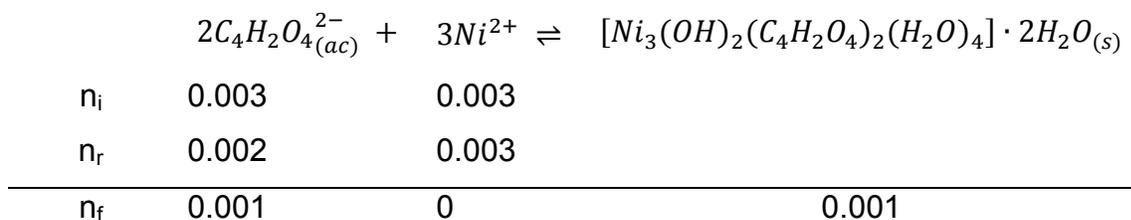


**Gráfica 2. Diagrama de la función molar relativa  $\Phi_i$  del sulfato de níquel (ver Apéndice B).**

Por lo tanto, como nuestras disoluciones de sulfato de níquel tienen un pH entre 6 y 7, con base en la Gráfica 2, podemos asegurar que la especie que formará parte de nuestra reacción será el  $\text{Ni}^{2+}$  únicamente.

### 3.4.1 Fumarato de níquel

Considerando la formación de complejos en la disolución de níquel (Gráfica 2) podemos proponer que la reacción de síntesis del fumarato de níquel procede de la siguiente forma:



En donde  $n_i$  son los mol iniciales que agregaríamos, dependiendo de la relación estequiométrica que estuviéramos estudiando, en este caso es 3:3 por lo que tenemos 0.003 mol de fumarato de sodio y 0.003 mol de níquel (II);  $n_r$  corresponde a los mol que reaccionaron de cada uno de los reactivos en donde un reactivo se consume por completo y el otro parcialmente y  $n_f$  son los mol que quedan al finalizar la reacción de uno de los reactivos y del producto que estamos sintetizando.

En la reacción de síntesis del fumarato de níquel, el  $\text{Ni}^{2+}$  toma el papel de reactivo limitante, por lo tanto al final de la reacción este se consume por completo y se obtienen 0.001 mol de fumarato de níquel. Esta reacción puede describirse como una reacción heterogénea, debido a la formación de un precipitado como producto final, que de acuerdo con el principio de Le Châtelier, la disolución que contiene al ácido fumárico desprotonado es una reacción en equilibrio que es perturbada por la adición lenta de la disolución de sulfato de níquel; como consecuencia el equilibrio se desplaza hacia la formación de productos. Al seguir adicionando la disolución del sulfato de níquel se seguirán formando precipitados y de esta forma se mantiene el equilibrio (para un mejor entendimiento de estas reacciones, la teoría de equilibrio químico se describe en el Apéndice A).

Los precipitados se colocan en una autoclave a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , para aumentar la solubilidad de los dicarboxilatos metálicos. El incremento en la solubilidad de los precipitados favorece la disolución de los cristales más pequeños y el crecimiento de los núcleos mayores resultando en la formación de cristalitos de mayores dimensiones en promedio (Freixedes y Bauza 2000).

A partir de los resultados obtenidos, se observó que durante la experimentación el pH de reacción influye en los rendimientos del producto de reacción (Tabla 12), además de influir en la obtención de un subproducto que no nos interesa (gel). A continuación, evaluaremos esta observación cuantitativamente realizando un diseño factorial 2x2 (Apéndice D), en donde los factores que nos interesan estudiar son el pH de desprotonación y la relación estequiométrica ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4:\text{NiSO}_4$ ).

**Tabla 12. Resultados de la síntesis de fumaratos de níquel**

Clave	L/M <sup>†</sup>	pH del C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH del fumarato de níquel	Rendimiento	
				Polvo cristalino	Gel
NiFm1	3:3	13.55	8.26	38%	35%
NiFm2	4:3	13.25	7.76	85%	---
NiFm3	5:3	13.29	8.13	83%	2%
NiFm4	3:4	13.55	8.10	35%	26%
NiFm5	3:5	13.55	7.71	60%	22%

† Relación estequiométrica C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:NiSO<sub>4</sub>.

Basándonos en la experiencia previa, la bibliografía y las necesidades de la experimentación, dentro de los valores que pueden tomar los factores que estudiaremos (Tabla 13) consideraremos como límites máximo y mínimo en relación estequiométrica a 3:5 y 5:3, respectivamente. Además, se consideró que no es suficiente desprotonar al ácido fumárico, sino que la disolución debe tener un pH en el intervalo de 13.25 a 13.55, debido a que necesitamos tener al níquel libre (Ni<sup>2+</sup>) como se ve en la Gráfica 2, para que la reacción se lleve a cabo y para poder obtener suficiente cantidad del producto deseado.

**Tabla 13. Factores y dominio experimental para el NiFm**

Factores	Dominio experimental	
	Nivel (-)	Nivel (+)
X <sub>1</sub> : Relación estequiométrica (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :NiSO <sub>4</sub> )	5:3	3:5
X <sub>2</sub> : pH de desprotonación	13.25	13.55

A continuación escogeremos la mejor estrategia experimental, en la que cada factor tomará solo dos valores (niveles) y se preparará la matriz de experimentos (Tabla 14).

**Tabla 14. Diseño factorial 2x2, plan de experimentación y respuestas observadas para el NiFm**

	Matriz de experimentos		Plan de experimentación		Respuesta
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Relación estequiométrica (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :NiSO <sub>4</sub> )	pH de desprotonación	% de rendimiento
1	-	-	5:3	13.25	64 (y <sub>1</sub> )
2	+	-	3:5	13.25	31(y <sub>2</sub> )
3	-	+	5:3	13.55	22(y <sub>3</sub> )
4	+	+	3:5	13.55	60(y <sub>4</sub> )

- *Valor promedio*

$$b_0 = \frac{+y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} = 44.25$$

- *Efecto principal* de la relación estequiométrica (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:NiSO<sub>4</sub>)

$$b_t = \frac{-y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{2} = 2.5$$

Este valor nos indica que variar la relación estequiométrica (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:NiSO<sub>4</sub>) del nivel inferior al superior (de 5:3 a 3:5) aumenta el rendimiento un 2.5% en promedio.

- *Efecto principal* del pH de desprotonación

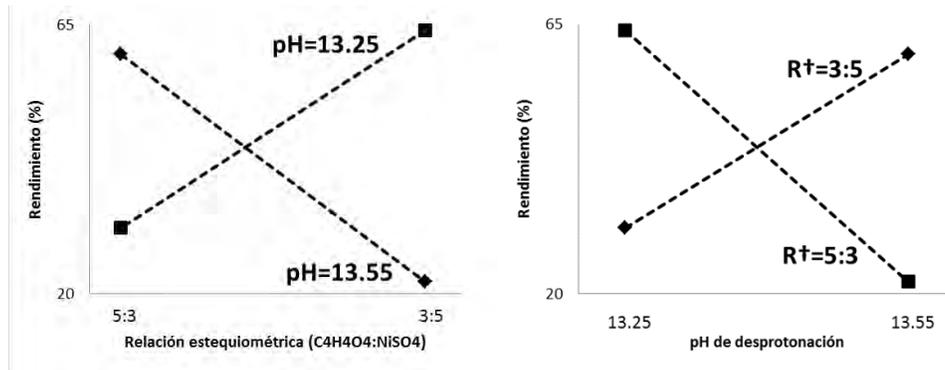
$$b_T = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4}{2} = -6.5$$

El pH de desprotonación tiene un efecto diferente, variarlo del nivel inferior al superior (de 13.25 a 13.55) disminuye el rendimiento un 6.5% en promedio.

- *Efecto de interacción* entre la relación estequiométrica (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:NiSO<sub>4</sub>) y el pH de desprotonación

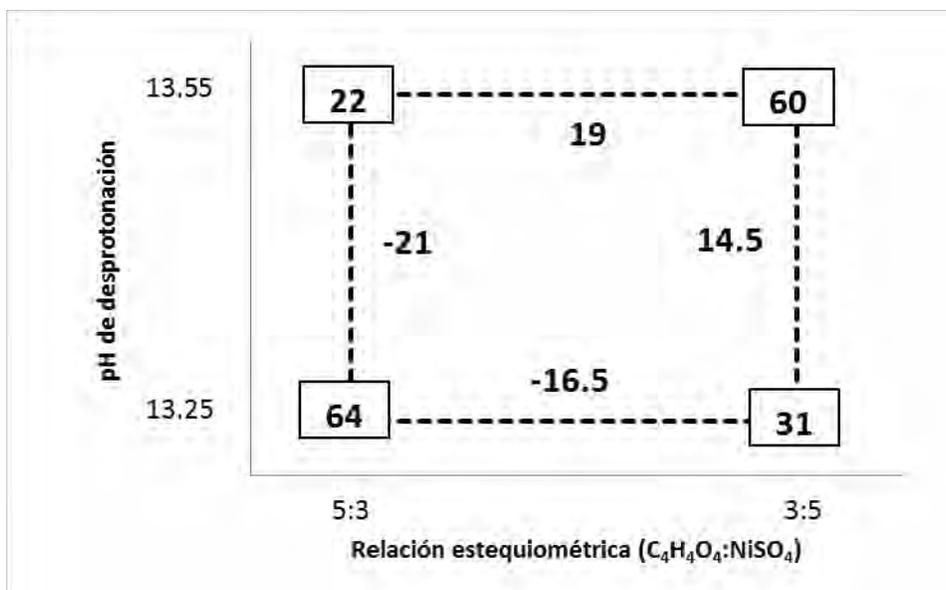
$$b_{t.T} = \frac{+y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{2} = 35.5$$

La interacción se observa fácilmente en la Figura 10 en donde las líneas cruzadas indican un elevado grado de interacción.



**Figura 10. Gráficos de interacción. Las líneas cruzadas indican que existe interacción importante entre los dos factores.**

Debido a que el efecto de interacción es elevado comparado con el valor de los efectos principales, éstos no se pueden interpretar separadamente y hay que recurrir a la representación gráfica para interpretarlos (Figura 11).



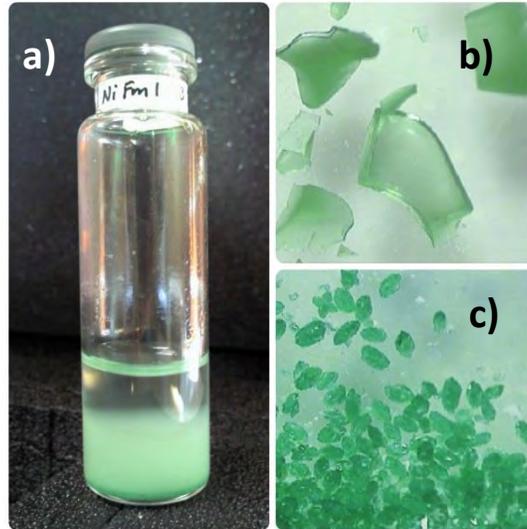
**Figura 11. Rendimientos obtenidos con los experimentos del diseño factorial completo  $2^2$  para el NiFm**

El valor de  $b_t$  nos indicaba que la relación estequiométrica casi no tenía efecto, pero la Figura 11 nos muestra que variar este nivel, disminuye el rendimiento en un 16.5% si el pH de desprotonación es 13.25, y lo hace aumentar en un 19% cuando el pH de desprotonación es 13.55. Los dos efectos  $b_{t-}$  y  $b_{t+}$  son relevantes. Pero como son contrarios, el efecto principal es pequeño ( $b_t = 2.5$ ).

El efecto principal del pH de desprotonación también conduce a conclusiones erróneas sobre su efecto real. Este valor sugiere que el rendimiento disminuye aproximadamente un 6.5% al cambiar de 13.25 a 13.55. Sin embargo, vemos que si se trabaja a 3:5 el efecto es el contrario: aumenta el rendimiento en un 14.5%.

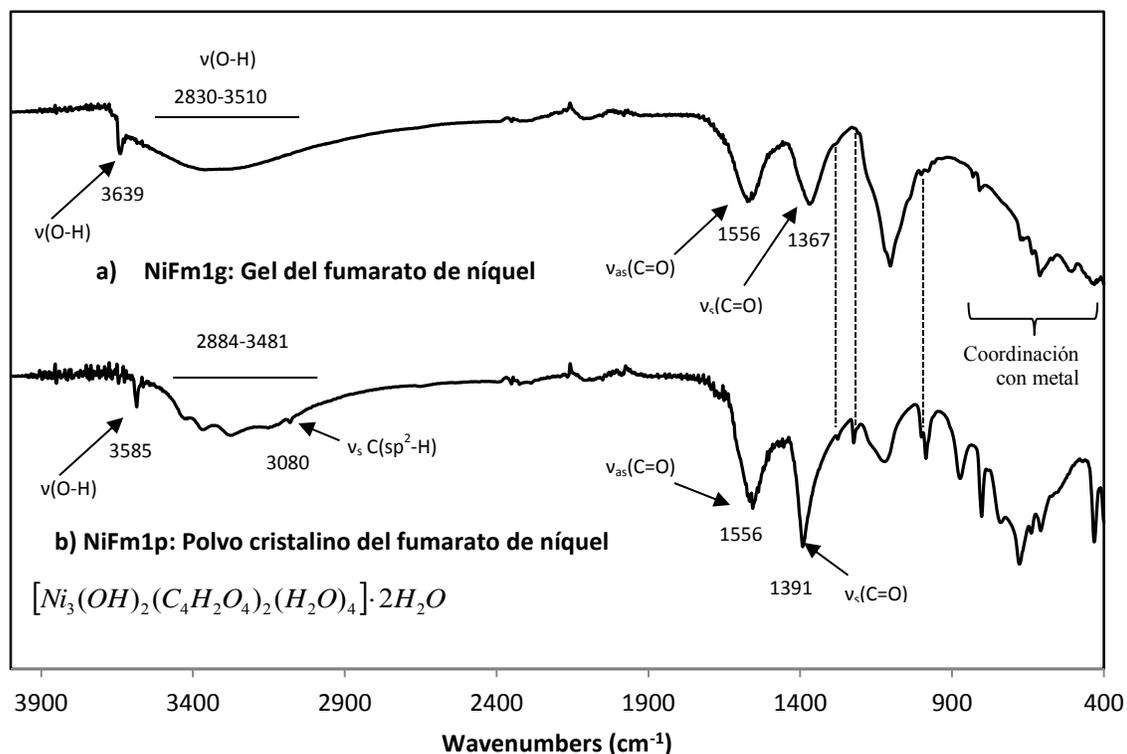
### 3.4.2 Subproducto en la reacción

Al realizar la síntesis del fumarato de níquel variando la relación estequiométrica, además de estar obteniendo el producto que esperábamos, también estamos obteniendo a un subproducto en forma de gel, resultado que se aprecia mejor en la Figura 12a.



**Figura 12. a) Polvo cristalino y gel del NiFm1, b) vista al microscopio del gel, c) vista al microscopio del polvo cristalino**

La Figura 12c nos muestra el polvo cristalino visto al microscopio, el cual es muy diferente a la imagen que nos muestra la Figura 12b del gel visto con ayuda del microscopio. Esto nos lleva a la necesidad de utilizar la técnica de espectroscopia de infrarrojo, para determinar con más claridad la diferencia a nivel molecular de estos dos productos.



**Figura 13. Espectros infrarrojos del a) gel del fumarato de níquel y del b) polvo cristalino del fumarato de níquel**

El espectro infrarrojo del gel que se obtuvo en la síntesis del NiFm1g (Figura 13a) muestra las bandas características de los fumaratos de níquel, pero con muy poca intensidad, además en la zona de la huella dactilar, las bandas no se definen del todo y una de ellas en  $1102\text{ cm}^{-1}$  predomina con mayor fuerza en el espectro, lo que nos lleva a la hipótesis de que no se ha logrado formar el sólido cristalino, esto es un problema debido a que no es posible caracterizar por medio de DRXP a un sólido amorfo<sup>1</sup>.

Pero si observamos la Tabla 12, específicamente los datos del rendimiento del polvo cristalino y del gel obtenido, se muestran algunas tendencias, como por ejemplo, que en la relación estequiométrica 4:3 no tenemos presencia del gel, mientras que si nos alejamos de este punto el gel comienza a formarse.

<sup>1</sup> El sólido amorfo es un estado sólido de la materia, en el que las partículas que conforman el sólido carecen de una estructura ordenada. Estos sólidos carecen de formas y caras bien definidas.

Además de que el error humano no nos permite tener rendimientos del 100% en las reacciones de síntesis, otra posible razón es que durante la reacción de síntesis también se llevan a cabo reacciones que compiten que provocan desviarse del producto deseado. Las concentraciones en equilibrio de los iones en disolución y del producto final cambian como se muestra a continuación. Por ejemplo, cuando tenemos la relación estequiométrica 3:3 obtenemos un rendimiento del 38% de polvo cristalino (Tabla 12) y podemos hacer el cambio de los mol que reaccionan y del mol al final de nuestra reacción de síntesis:

$$2C_4H_2O_4^{2-} + 3Ni^{2+} \rightleftharpoons [Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O_{(s)}$$

$n_i$	0.003	0.003	
$n_r$	0.0024	0.0021	
$n_f$	0.0054	0.00081	0.00037

En donde partiendo de los mismo los mismos mol al inicio de la reacción ( $n_i$ ), hacemos el cambio de los mol que reaccionan ( $n_r$ ) y obtenemos que al finalizar la reacción ( $n_f$ ) seguimos teniendo 0.00081 mol de níquel libre y 0.0054 mol de fumarato de sodio en la disolución, éste es un punto importante porque para formar el enrejado de los dicarboxilatos de níquel, es necesario la presencia de grupos OH, los cuales forman enlaces M-O-M (metal-oxígeno-metal) característicos de los MOFs. En trabajos a futuro se corroborará de donde provienen exactamente estos grupos OH, debido a que la única información que tenemos hasta el momento es que son necesarios para formar el enrejado del fumarato de níquel y que lo más probable es que provengan del exceso de NaOH, pero si encontramos de donde provienen exactamente, podremos usar esta información para formar nuevas estructuras a partir de condiciones de reacción distintas.

Por otra parte, cuando tenemos más ácido que sal metálica se favorece la formación del sólido cristalino (NiFm2 y NiFm3 en Tabla 12). Además, la tendencia del gel a aparecer en el producto final tiene una correlación positiva con el pH del ácido desprotonado, como se observa con NiFm2 en donde tenemos un

rendimiento del 85% de polvo cristalino y nada del gel. La Figura 14, nos muestra el producto de reacción rotulado como NiFm2, en donde no se observa la presencia del gel.

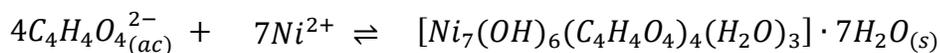


**Figura 14. Polvo cristalino del fumarato de níquel sin presencia del gel.  
Condiciones de reacción:  $T=100^{\circ}\text{C}$ , tiempo=3 días y relación estequiométrica= 4:3**

### **3.4.3 Succinato de níquel**

En el caso de los succinatos de níquel, el panorama es diferente, debido a que es de suma importancia controlar el pH del ácido desprotonado ya que si sobrepasamos un cierto límite, solo obtendremos el subproducto y nada del sólido cristalino.

De la misma manera que en la síntesis de los fumaratos de níquel, la reacción general para obtener el succinato de níquel se describe a continuación. Se analizará la reacción de síntesis cuando tenemos una relación estequiométrica 3:3.



$n_i$	0.003	0.003	
$n_r$	0.002	0.003	
$n_f$	0.001	0	0.0004

Al tener una relación estequiométrica 3:3, tenemos 0.003 mol de fumarato de sodio y 0.003 mol de níquel (II) como mol iniciales ( $n_i$ ), por lo tanto los mol que reaccionan ( $n_r$ ) de ambas especies considerando al  $Ni^{2+}$  como reactivo limitante son 0.002 mol de fumarato de sodio y 0.003 mol de níquel (II). Lo que nos da como resultado obtener 0.001 de fumarato de sodio y 0.0004 mol de fumarato de níquel como mol finales ( $n_f$ ).

Esta reacción también se describe como una reacción heterogénea, en donde su comportamiento es similar al analizado en la formación de los fumaratos de níquel. A partir de los resultados obtenidos, durante la experimentación el pH de reacción influyó en los rendimientos del producto de reacción (Tabla 15).

**Tabla 15. Resultados de la síntesis de succinatos de níquel**

Clave	R <sup>†</sup>	pH del $C_4H_2O_4^{2-}$	pH del fumarato de níquel	Rendimiento (Polvo cristalino)
NiSc1	3:3	12.71	7.59	53%
NiSc2	4:3	13.10	7.93	64%
NiSc3	5:3	13.25	8.21	82%
NiSc4	3:4	12.71	7.72	48%
NiSc5	3:5	12.71	7.61	38%

† Relación estequiométrica  $C_4H_4O_4:NiSO_4$ .

En el caso de los succinatos si el pH del ácido desprotonado es muy básico solo obtendremos un producto de reacción en forma de gel, el cual no podemos caracterizar por medio de DRX, debido a que es un sólido amorfo. Pero si logramos controlar el pH, obtendremos solo el polvo cristalino como se observa en la Tabla 15, en donde si tenemos más ácido que sal metálica se favorece la

formación del sólido cristalino (NiSc<sub>2</sub> y NiSc<sub>3</sub>). La Figura 15, nos muestra al NiSc<sub>3</sub>, en donde obtenemos el mayor rendimiento de polvo cristalino.



**Figura 15. NiSc<sub>3</sub> (polvo cristalino). Condiciones de reacción: T=100°C, tiempo=3 días y relación estequiométrica=5:3**

De la misma forma que con el fumarato de níquel, evaluaremos esta observación cuantitativamente haciendo un diseño factorial. Dentro de los valores que pueden tomar los factores que estudiaremos (Tabla 16) consideraremos como límites máximo y mínimo en relación estequiométrica a 3:5 y 5:3, respectivamente; además, se consideró que no es suficiente desprotonar al ácido succínico, sino que la disolución debe tener un pH en el intervalo de 12.71 a 13.25, debido a que necesitamos tener al níquel libre (Ni<sup>2+</sup>) como se ve en la Gráfica 2, para que la reacción se lleve a cabo y para poder obtener suficiente cantidad del producto deseado.

**Tabla 16. Factores y dominio experimental para el NiSc**

Factores	Dominio experimental	
	Nivel (-)	Nivel (+)
X <sub>1</sub> : Relación estequiométrica (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :NiSO <sub>4</sub> )	5:3	3:5
X <sub>2</sub> : pH de desprotonación	12.71	13.25

A continuación se decide la mejor estrategia experimental, en la que cada factor tomará solo dos valores (niveles) y se realizará la matriz de experimentos (Tabla 17).

**Tabla 17. Diseño factorial 2x2, plan de experimentación y respuestas observadas para el NiSc**

	Matriz de experimentos		Plan de experimentación		Respuesta
	$X_1$	$X_2$	Relación estequiométrica ( $C_4H_4O_4:NiSO_4$ )	pH de desprotonación	% de rendimiento
1	-	-	5:3	12.71	67( $y_1$ )
2	+	-	3:5	12.71	38( $y_2$ )
3	-	+	5:3	13.25	82( $y_3$ )
4	+	+	3:5	13.25	42( $y_4$ )

- *Valor promedio*

$$b_0 = \frac{+y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} = 57.25$$

- *Efecto principal* de la relación estequiométrica ( $C_4H_4O_4:NiSO_4$ )

$$b_t = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4}{2} = -34.5$$

Este valor nos indica que variar la relación estequiométrica ( $C_4H_4O_4:NiSO_4$ ) del nivel inferior al superior (de 5:3 a 3:5) disminuye el rendimiento un 34.5% en promedio.

- *Efecto principal* del pH de desprotonación

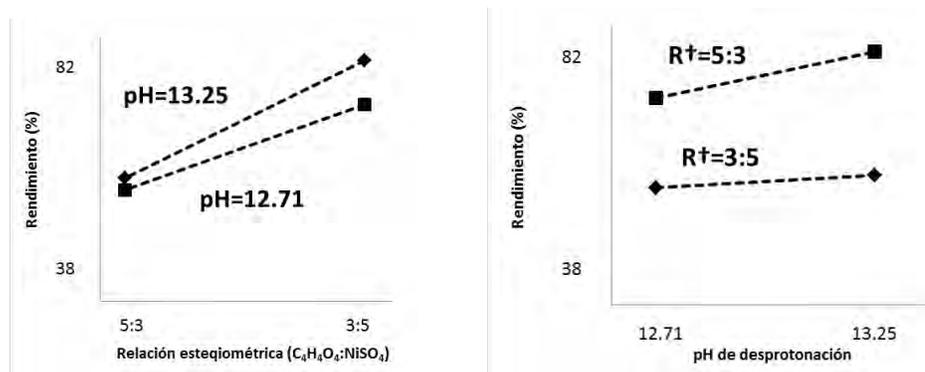
$$b_T = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4}{2} = 9.5$$

El pH de desprotonación tiene un efecto diferente, variarlo del nivel inferior al superior (de 12.71 a 13.25) aumenta el rendimiento un 9.5% en promedio.

- *Efecto de interacción* entre la relación estequiométrica ( $C_4H_4O_4:NiSO_4$ ) y el pH de desprotonación

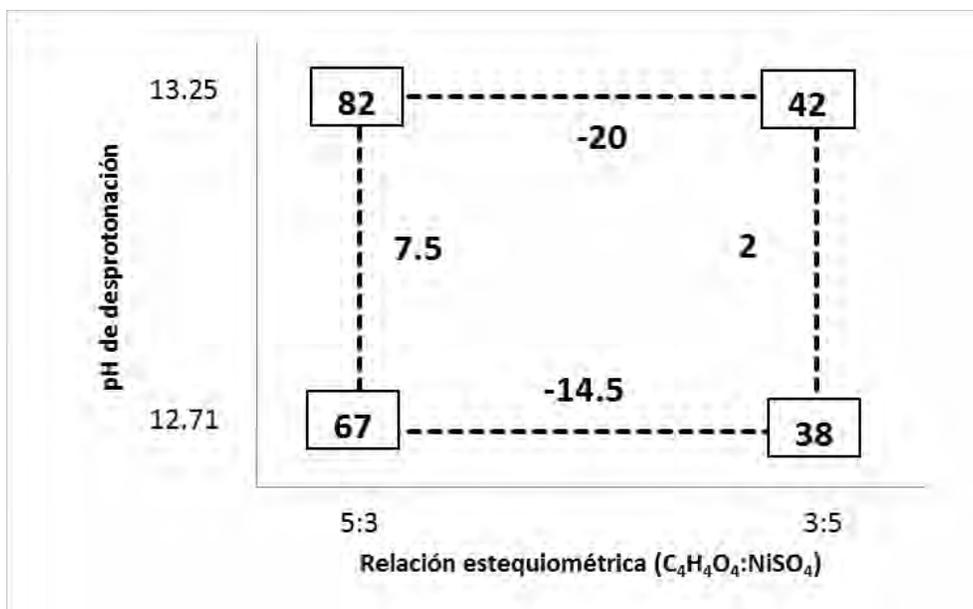
$$b_{t:T} = \frac{+y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{2} = -5.5$$

A diferencia de lo que ocurre con el fumarato de níquel, aquí el efecto de interacción entre los dos factores es pequeño comparado con los dos efectos principales, lo cual se puede observar mejor en la Figura 16 izquierda en donde una línea muestra como varía el rendimiento al modificar la relación estequiométrica trabajando a pH=12.71. La otra línea muestra el cambio cuando se trabaja a pH=13.25. Las líneas nunca se cruzan en los intervalos propuestos, lo cual indica que aumentar la relación estequiométrica tiene el mismo efecto sea cual sea el pH de desprotonación. Por tanto, la interacción no es significativa. La Figura 16 derecha muestra el gráfico para el pH de desprotonación.



**Figura 16. Gráficos de interacción. Líneas paralelas indican que no existe interacción importante entre los dos factores.**

Esta experimentación nos ha permitido descubrir que el rendimiento aumenta al aumentar tanto la relación estequiométrica como el pH de desprotonación. Pero el mayor efecto lo tiene la relación estequiométrica, debido a que si trabajamos con una relación estequiométrica de 5:3 y valores de pH altos, el rendimiento aumenta un 7.5%, por el contrario si trabajamos con una relación estequiométrica de 3:5 y valores de pH altos, el rendimiento aumenta solo un 2% (Figura 17), por lo tanto este factor es el que se debe controlar más detenidamente, y es el primero que hay que considerar para optimizar el rendimiento.



**Figura 17. Rendimientos obtenidos con los experimentos del diseño factorial completo  $2^2$  para el NiSc**

Por otra parte, al tener rendimientos menores al 100% en las reacciones de síntesis, las concentraciones al final de la reacción de los iones en disolución y del producto final cambian, como se observa en la Tabla 16 cuando tenemos la relación estequiométrica 3:3 obtenemos un rendimiento del 53% de polvo cristalino y podemos hacer el cambio de los mol que reaccionan y de los mol al final en nuestra reacción de síntesis:

$$2C_4H_2O_4^{2-}_{(ac)} + 3Ni^{2+} \rightleftharpoons [Ni_3(OH)_2(C_4H_2O_4)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O_{(s)}$$

$n_i$	0.003	0.003	
$n_r$	0.0026	0.0024	
$n_f$	0.0004	0.0006	0.0002

En donde podemos observar que como tenemos un rendimiento del 53% solo 0.0026 mol de succinato de sodio y 0.0024 mol de níquel (II) reaccionarán ( $n_r$ ) para formar al final de la reacción ( $n_f$ ) 0.0004 succinato de sodio, 0.0006 mol de níquel (II) y 0.0002 mol de succinato de níquel. Al comparar los resultados de la reacción de síntesis del fumarato de níquel y del succinato de níquel, se observa efectivamente existe una correlación entre el rendimiento del producto buscado y el pH de la reacción.

## Conclusiones

Se lograron obtener las condiciones óptimas para sintetizarlos MOFs de fumarato y de succinato de níquel reportados por primera vez por Nathalie Guillou et al. en el 2002 y 2003 respectivamente.

El fumarato de níquel con fórmula química  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se logró obtener puro y con un rendimiento del 85% en condiciones hidrotermales a partir de una mezcla de reacción 4:3 de ácido fumárico y  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio acuoso. Los reactivos fueron sellados dentro de una autoclave recubierta de teflón, y por tres días estuvieron a  $100^\circ\text{C}$ .

El succinato de níquel con fórmula química  $[\text{Ni}_7(\text{OH})_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se logró obtener puro y con un rendimiento del 82% en condiciones hidrotermales a partir de una mezcla de reacción 5:3 de ácido succínico y  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio acuoso. Los reactivos fueron sellados dentro de una autoclave recubierta de teflón, y por tres días estuvieron a  $100^\circ\text{C}$ .

## Trabajos a futuro

A partir de la experiencia obtenida durante este trabajo se observó que la forma en que se investigó la obtención de nuevos compuestos, nos permite aportar mayor conocimiento del proceso. Es por ello que se propone estudiar el método de síntesis secuencial apoyándose en investigaciones electroquímicas, que nos permitan generar información sobre los mecanismos de reacción, las fases intermedias y las condiciones que favorecen su formación.

En este sentido, algunos puntos para estudiar son los siguientes:

1. Realizar un análisis potenciométrico a temperatura y presión controlada de las especies reaccionantes para determinar la constante de equilibrio del

producto de interés, con el objetivo de observar la presencia de productos diferentes que puedan llegar a formarse en otras condiciones de reacción.

2. La constante de equilibrio tiene como segundo objetivo elaborar diagramas de zonas de predominio, en donde gráficamente se puedan localizar las especies que se vayan obteniendo. (En el Apéndice C se describen los inicios de las experimentaciones apoyadas en investigaciones electroquímicas).

## Referencias

- Ameloot, Rob. "Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability." *Nature chemistry*, **2011**: 382-387.
- Atkins, Peter William. *Química General*. Omega, 1992.
- Barrer, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. London: Academic Press, **1982**.
- Batten. "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines." (*CrystEngComm*) 14, no. 9 (**2012**).
- Belarra, M. A. *Cálculos Rápidos para los Equilibrios Químicos en Disolución*. España: Colección Textos docentes Prensas Universitarias de Zaragoza, **2002**.
- Boultif, A., and D. Louer. "Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method ." (*Journal of Applied Crystallography*) 24 (**1991**).
- Bruice, Paula Yurkanis. *Química Orgánica*. México: Pearson Educación, **2008**.
- Castellan, Gilbert W. *Physical Chemistry*. Massachusetts, E.U.A.: Addison-Wesley, **1998**.
- Chang, Raymond. *Química*. Colombia: McGraw-Hill, **2002**.
- Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., **1956**.
- Dervisi, Athanasia. "Nickel, palladium and platinum." *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **2011**: 209-220.
- Dick, J. G. *Química analítica*. México: Manual Moderno, **1979**.
- Duarte, Carlos U. P. *Difracción de Rayos X por polvos*. México, D.F.: Sociedad Mexicana de Cristalografía, **2001**.
- Eddaoudi. "Modular Chemistry: Secondary Building Units as a basis for the Design of Highly Porous and Roboust Metal-Organic Carboxylate Frameworks." (*Accounts of Chemical Research*) 34, no. 4 (**2001**).
- Ferey, G. "Hybrid porous solids: past, present, future." *Chem. Soc.*, **2008**: 191-214.
- Foster, M., and A. K. Cheetham. "Open-Framework Nickel Succinate,  $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : A New Hybrid Material with Three-Dimensional Ni-O-Ni Connectivity." *Angewandte Chemie* 41, no. 3 (**2002**): 457-459.

- Freixedes, F. G., and A. C. et al. Bauza. *Cristalización en disolución: conceptos básicos*. Barcelona: Reverte, **2000**.
- González Martínez, Ignacio, and Alberto Rojas Hernández. "Los Diagramas de Zonas de Predominio, Un auxiliar en la enseñanza de la química de las disoluciones Parte 2." **1988**.
- Gran, Gunnar. "Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II." *The Analyst* 77 (**1952**): 661-670.
- Guillou, Nathalie. "A Layered Nickel Succinate with Unprecedented Hexanickel Units: Structure Elucidation from Powder-Diffraction Data, and Magnetic and Sorption Properties." *Angewandte Chemie*, **2003**: 643-647.
- Guillou, Nathalie. "The first 3-D ferrimagnetic nickel fumarate with an open framework: [Ni<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O." *Chem. Commun.*, **2002**: 2358-2359.
- Harris, Daniel C. *Análisis Químico Cuantitativo*. Barcelona, España: Reverté S.A., 2001.
- Janiak, C.,. "Engineering coordination polymers towards applications. ." (Dalton Transactions), no. 14 (**2003**).
- Janiak, Christoph, and Jana K. Vieth. "MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)." *New Journal of Chemistry* 34, no. 11 (November **2010**): 2337-2686.
- Katigawa, Susumu, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro. *Functional Porous Coordination Polymers*. *Angewandte Chemie*, **2004**.
- Kitagawa, S., R. Kitaura, and S. Noro., "Functional porous coordination polymers." (*Angewandte Chemie-International Edition*) 43, no. 18 (**2004**).
- Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. **2005**.
- Kupler, Ryan J. "Potential applications of metal-organic frameworks." *Elsevier B. V.*, **2009**.
- Le Bail, A., H. Duroyt, and J. L. Fourquet. "Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction." (*Materials Research Bulletin*) 23 (**1988**): 447-452.
- Lide, D. R. *Handbook of chemistry and physics: a ready reference book of chemical and physical data*. Florida, CRC: Boca Raton, **2008**.
- Lifshin, Eric. *X-ray Characterization of Materials*. Wiley-VCH, **1999**.

- Lu, CM, K Liu, K Xiao, and AT Harris. "Microwave enhanced synthesis of MOF-5 and its CO<sub>2</sub> capture ability at moderate temperatures across multiple capture and release cycles." *Chemical engineering journal*, **2010**: 465-470.
- Manocha M., Satich. "Porous Carbons." *Sadhana*, **2003**: 335-348.
- McMurry, John. *Química Orgánica*. México, D.F.: Cengage Learning, **2008**.
- Millange, Franck, Christian Serre, Nathalie Guillou, Gérard Férey, and Richard I. Walton. "Structural Effects of Solvents on the Breathing of Metal–Organic Frameworks: An In Situ Diffraction Study." *Angewandte Chemie International Edition* 47, no. 22 (**2008**): 4100-4105.
- Millange, Franck, Manuela I. Medina, Nathalie Guillou, Gérard Férey, Kathryn M. Golden, and Richard I. Walton. "Time-Resolved In Situ Diffraction Study of the Solvothermal Crystallization of Some Prototypical Metal–Organic Frameworks." *Angewandte Chemie International Edition* 49, no. 4 (**2010**): 763-766.
- Morrison, R. T. *Química Orgánica*. México, D.F.: Addison-Wesley Longman, **1998**.
- Patel, R. N., et al. "Synthesis, characterization, and biological activity of nickel(II) complexes with a tridentate Schiff base derived from heterocyclic aldehyde." *Journal of Coordination Chemistry* 65, no. 5 (**2012**): 795-812.
- Pecharsky, V. K., and P. Y. Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer, **2005**.
- Primo Y., Eduardo. *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Reverte, **1994**.
- Ramette, G. W. *Equilibrio y Análisis Químico*. México: Fondo Educativo Interamericano, **1983**.
- Rao, C. N. R., Srinivasan Natarajan, and R. Vaidhyanathan. *Metal Carboxylates with Open Architectures*. Angewandte Chemie, **2004**.
- Rietveld, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." (*Journal of Applied Crystallography*) 2 (**1969**): 65-71.
- Rodríguez-Carvajal, J. "Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction." (*Physica B: Condensed Matter*) 192 (**1993**).
- Rojas Hernández, Alberto, and Gabriel Trejo Córdoba. *Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*. México: UAM, **1993**.

- Rojas, A., and M. T. Ramírez. *Equilibrio Químico en Soluciones con Medio Amortiguado*. México: UNAM, **1991**.
- Rojas, A., M. T. Ramírez, I. González, and J. G. Ibañez. "Predominance-Zone Diagrams in Solution Chemistry, Dismutation Processes in two-Component Systems (M-L)." *Journal of Chemical Education* 72, no. (12) (**1995**): 1099-1105.
- Shekhah, O. "Step-by-step for the synthesis of metal-organic frameworks." *ACS Publications*, **2007**: 129.
- Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. Boca Raton, CRC, 1999.
- Vogel, A. I. *Química analítica cuantitativa*. Buenos Aires: Kepelusz, **1989**.
- Wade, L. G. *Química Orgánica*. México: Prentice Hall, **2004**.
- Wade, L.G., and Jr. *Química Orgánica Vol.2*. México: Pearson, **2012**.
- Wells, A. F. *Química inorgánica estructural*. Barcelona: Reverte, **1978**.
- Willard, Hobart H., Lynne L Merrit Jr., and John A. Dean. *Métodos Instrumentales de Análisis*. México: Cia. Editorial Continental, S. A. de C. V., **1984**.
- Wollman, P. "High-throughput screening: speeding up porous material discovery." *RSC Publishing*, **2011**: 5151-5153.
- Wright, Paul A. *Microporous Framework Solids*. UK: RSC Publishing, 2008.
- Zabukovec Logar, Natasa, and Kaucic Venceslav. "Nanoporous Material: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment." *Acta Chim. Slov.* 53 (**2006**): 117-135.
- Zhao, Dan, Daren J. Timmons, Daqiang Yuan, and Hong-Cai Zhou. "Tuning the Topology and Functionality of Metal-Organic Frameworks by Ligand Design." *Accounts of Chemical Research* 44, no. 2 (**2011**): 123-133.

# Apéndices

## A. Equilibrio químico

El equilibrio químico es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que siguen reaccionando entre sí las sustancias presentes (McMurry 2008), por lo tanto:

- 1) El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades macroscópicas (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) no varían con el tiempo.
- 2) El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno.
- 3) El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad.
- 4) La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio.

### Factores que modifican el equilibrio químico

Existen diversos factores capaces de modificar el estado de equilibrio en un proceso químico, entre los que destacan la temperatura, la presión, el volumen y las concentraciones. Esto significa que si en una reacción química en equilibrio se modifican la presión, la temperatura o la concentración de uno o varios de los reactivos o productos, la reacción evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. La influencia de estos tres factores señalados se puede predecir de una manera cualitativa por el **principio de Le Châtelier**, que establece que *si se aplica una perturbación externa a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta de tal manera que se cancela parcialmente dicha perturbación alcanzando una nueva posición de equilibrio* (Chang 2002).

Efecto de la temperatura. Esta variable influye en el equilibrio por que modifica el valor de su constante. Una vez alcanzado el equilibrio si se aumenta la temperatura, el sistema, siguiendo el Principio de Le Châtelier, se opone a ese

aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, hacia el sentido que marca la reacción endotérmica.

Efecto de las concentraciones. Un aumento de la concentración de los reactivos, o una disminución de los productos hace que la reacción se desplace hacia la derecha. Sin embargo, una disminución de la concentración de los reactivos, o un aumento de la concentración de los productos, hacen que la reacción se desplace hacia la izquierda.

Efecto de la presión y del volumen. La variación de presión en un sistema químico influye solamente cuando en el mismo intervienen especies en estado gaseoso o disueltas y hay variación en el número de mol, ya que si  $n=0$ , no influye la variación de presión o de volumen.

Si aumenta la presión, el sistema se desplazará hacia donde exista menor número de mol gaseosos (según la estequiometría de la reacción) para así contrarrestar el efecto de disminución de  $V$ . y viceversa.

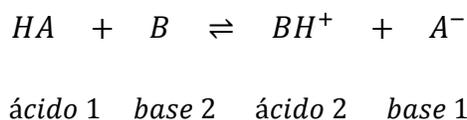
### **Tipos de equilibrio químico**

Existen diferentes tipos de equilibrio, por ejemplo:

1. En el equilibrio ácido-base de Brønsted la partícula que se intercambia es el protón.

La teoría de Bronsted y Lowry es una extensión de la teoría de Arrhenius y se basa en la transferencia de iones  $H^+$ , esta teoría establece que *un **ácido** es aquella sustancia capaz de disociarse en mayor o menor proporción liberando iones hidrógeno y transformándose en su base conjugada; y una **base** es una sustancia capaz de unirse con iones hidrógeno para formar el ácido conjugado.*

Entonces, una reacción ácido-base puede representarse de forma general como se muestra en la Ecuación 1.



### **Ecuación 1. Representación del equilibrio ácido-base**

donde un ácido 1 (HA) libera un H<sup>+</sup> que es ganado por la base 2 (B), originando el correspondiente anión (A<sup>-</sup>), que es su base conjugada, y el catión (BH<sup>+</sup>), que será el ácido conjugado de la base inicial. Aunque el ácido y la base se indican como especies neutras, HA y B, pueden ser tanto especies catiónicas como aniónicas (Belarra 2002).

El **pH** o potencial de hidrógeno es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] presentes en determinadas sustancias. Este término fue acuñado por el químico danés Sørensen, quien lo definió como el logaritmo negativo en base 10 de la actividad de los iones hidrógeno. Esto es:

$$pH = -\log_{10}|H^+|$$

2. En el equilibrio de formación de complejos la partícula intercambiada recibe el nombre de ligante (Belarra 2002).

El esquema general de los equilibrios de formación de complejos se muestra en la Ecuación 2.



### **Ecuación 2. Representación del equilibrio de formación de complejos**

## B. Diagramas de la función de distribución o fracción molar relativa $\Phi_i$ .

Para una mezcla cualquiera se define la fracción molar del i-ésimo componente como:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i^N n_i}$$

Las disoluciones son mezclas en las cuales uno o varios componentes (disolvente) están en muchísimo mayor proporción que el resto (solutos). Las fracciones molares de los solutos son muy pequeñas con respecto a la del disolvente que además prácticamente permanece constante durante una operación analítica.

Para el esquema general:  $ML_j = ML_i + (j - i)L$  para  $L = H^+, e^-, X$ . Las fracciones molares relativas para las especies en un equilibrio químico en disolución se definen en función del balance de masa correspondiente:

$$C_o = [ML_j] + [ML_i]$$

$$\Phi_{ML_j} = \frac{[ML_j]}{C_o}$$

$$\Phi_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{C_o}$$

Podemos definir la *fracción molar relativa* a los solutos como:  $\Phi_i = \frac{n_i}{n_T}$ , donde  $n_T$  es la cantidad total de mol de solutos.

Para el cálculo de  $\Phi$  en función de pL impuesto en disolución es posible utilizar la siguiente estrategia algebraica:

- De la expresión de  $\alpha$  de la especie con el menor número de partículas en función de la  $K_f$ :

$$\Phi_{ML_i} = [1 + K_f(j-i)[L]^{(j-i)}]$$

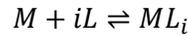
$$K_f = \frac{[ML_j]}{[ML_i][L]^{(j-i)}}$$

$$[ML_j] = K_f [ML_i][L]^{(j-i)}$$

$$\frac{[ML_j]}{Co} = K_f [L]^{(j-i)} \frac{[ML_i]}{Co}$$

$$\Phi_{ML_i} = \Phi_{ML_i} K_f [L]^{(j-i)}$$

Esta estrategia es la más utilizada ya que para los multicomponentes basta con definir el coeficiente  $\alpha$  del polireceptor libre de toda partícula y cuya deducción es inmediata toda vez que tiene una forma polinomial en función de las expresiones de constante de formación global,  $\beta_i$ :



$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

$$[ML_i] = \beta_i [M][L]^i$$

$$Co = [M] \left[ 1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i \right] = [M] \alpha_{M(L)}$$

$$\frac{Co}{[M]} = \alpha_{M(L)} = \left[ 1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i \right]$$

Las expresiones de  $\Phi_i = f(pL)$  son de deducción inmediata:

$$\Phi_M = \frac{[M]}{Co} = (\alpha_{M(L)})^{-1} = \left[ 1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i \right]^{-1}$$

$$\Phi_{ML_i} = \Phi_M \sum_i^n \beta_i [L]^i$$

Hay que hacer notar que la función de distribución no depende de la concentración total de Co para los casos de estequiometría donador/receptor 1 a 1.

### C. Diagrama de Zonas de Predominio del succinato de níquel

Para realizar el DZP de la síntesis de succinato de níquel empleando el software Hydra-MEDUSA es necesario conocer el logaritmo de la constante de equilibrio de este compuesto a temperatura ambiente, por lo que haremos uso del método del Gráfico de Gran (Gran 1952) el cual es usado para la determinación del punto de equivalencia en la región próxima al punto final en una curva de titulación. El punto de equivalencia se da cuando las especies reaccionantes están presentes en cantidades equivalentes.

Tomando en cuenta la simplificación hecha por Gran para encontrar la función de linealización basada en la ecuación de Nernst:

$$\underbrace{(V_0 + V)10^{n_A \cdot pH}}_y = \underbrace{-kV + kV_e}_{= mx + b}$$

#### **Ecuación 3. Función de linealización simplificada**

Donde:

- $V_0$  = *volumen de sulfato de níquel agregado*
- $V$  = *volumen de ácido succínico desprotonado*
- $n_A$  = *moles de electrones que participan en la reacción*
- $pH$  = *potencial de hidrógeno*
- $V_e$  = *volumen necesario para alcanzar el punto de equivalencia*
- $k$  = *constante de equilibrio del succinato de níquel a temp. ambiente*

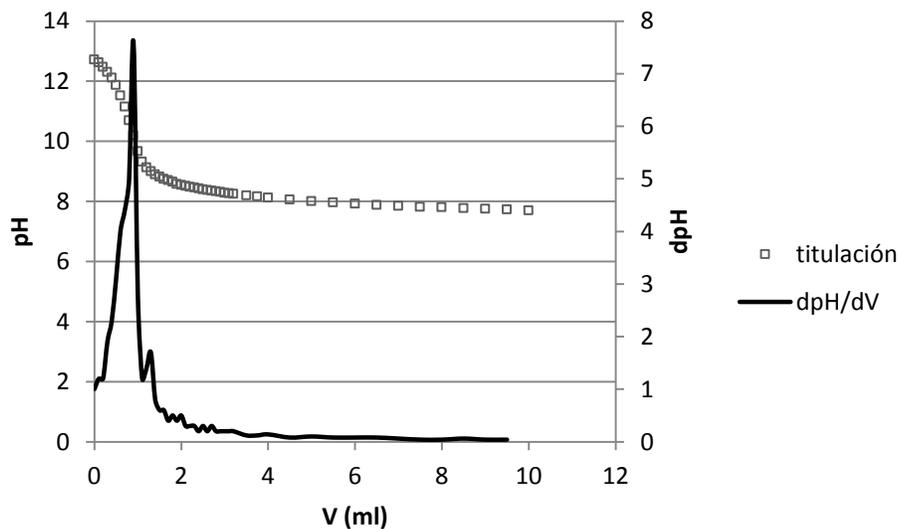
La Tabla 18 muestra los cálculos aplicados a los resultados obtenidos del monitoreo del pH en una titulación de 20.9 mL de ácido succínico desprotonado 0.01 M con 10 mL de sulfato de níquel 0.01 M.

**Tabla 18. Resultados de la titulación del succinato de níquel**

Vol. de NiSO <sub>4</sub> 0.01 M (mL)	pH	dpH/dV	10 <sup>n</sup> <sub>A</sub> pH	antes de Ve
0	12.72	1.0	1	30.9
0.1	12.62	1.5	0.630957344	19.49658194
0.2	12.47	1.6	0.316227766	9.77143797
0.3	12.31	2.0	0.151356125	4.676904258
0.4	12.11	2.4	0.060255959	1.861909121
0.5	11.87	3.5	0.019952623	0.616536055
0.6	11.52	3.7	0.003981072	0.123015116
0.7	11.15	4.5	0.000724436	0.022385071
0.8	10.7	5.0	9.12011E-05	0.002818113
0.9	10.2	5.3	9.12011E-06	0.000281811
1	9.67	3.5	7.94328E-07	2.45447E-05
1.5	8.82	0.7	1.58489E-08	4.89732E-07
2	8.55	0.4	4.57088E-09	1.4124E-07
2.5	8.4	0.2	2.29087E-09	7.07878E-08
3	8.28	0.1	1.31826E-09	4.07341E-08
3.5	8.2	0.2	9.12011E-10	2.81811E-08
4	8.12	0.1	6.30957E-10	1.94966E-08
4.5	8.06	0.1	4.7863E-10	1.47897E-08
5	8.01	0.1	3.80189E-10	1.17479E-08
5.5	7.96	0.1	3.01995E-10	9.33165E-09
6	7.92	0.1	2.51189E-10	7.76173E-09
6.5	7.88	0.1	2.0893E-10	6.45593E-09

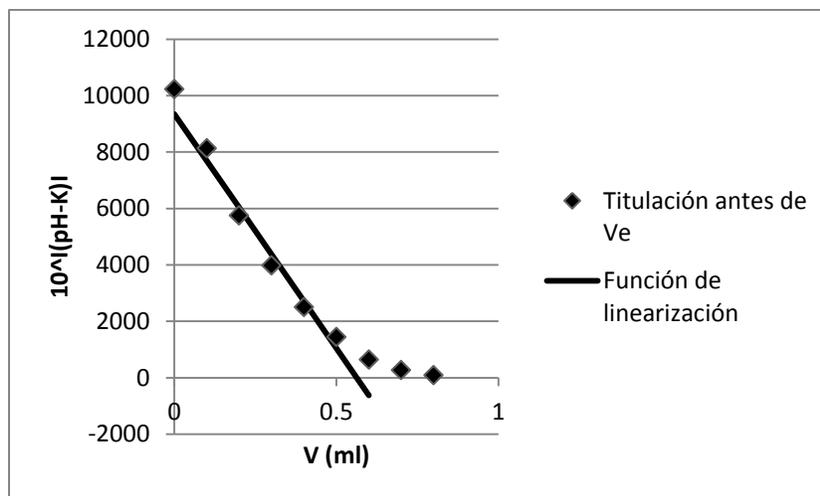
7	7.85	0.1	1.8197E-10	5.62288E-09
7.5	7.82	0.0	1.58489E-10	4.89732E-09
8	7.8	0.1	1.44544E-10	4.46641E-09
8.5	7.77	0.0	1.25893E-10	3.89008E-09
9	7.75	0.0	1.14815E-10	3.54779E-09
9.5	7.73	0.1	1.04713E-10	3.23563E-09
10	7.7	-	9.12011E-11	2.81811E-09

Este método nos dice que debemos graficar los puntos antes del punto de equivalencia, por lo que para calcular en qué momento se da, podemos hacer uso de la primera derivada, la cual se muestra en la Gráfica 3.



**Gráfica 3. Curva de titulación y primera derivada del succinato de níquel**

La Gráfica 3 nos muestra que el punto de equivalencia se da cuando hemos agregado 0.9ml de sulfato de níquel y tenemos un pH de 10.2, lo que nos dice que la función de linearización la debemos realizar antes de este punto, como se muestra a continuación en la Gráfica 4.



**Gráfica 4. Función de linearización de la síntesis del succinato de níquel**

Resumen de la regresión lineal

ANÁLISIS DE VARIANZA

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>
Regresión	1	390.6787734	390.6787734
Residuos	2	10.38631986	5.19315993
Total	3	401.0650932	

<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
75.22949006	0.013033356

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>
Intercepción	29.47039572	1.90662318	15.45685379	0.004159504
Variable <i>m</i>	-88.3944312	10.19132958	-8.673493533	0.013033356

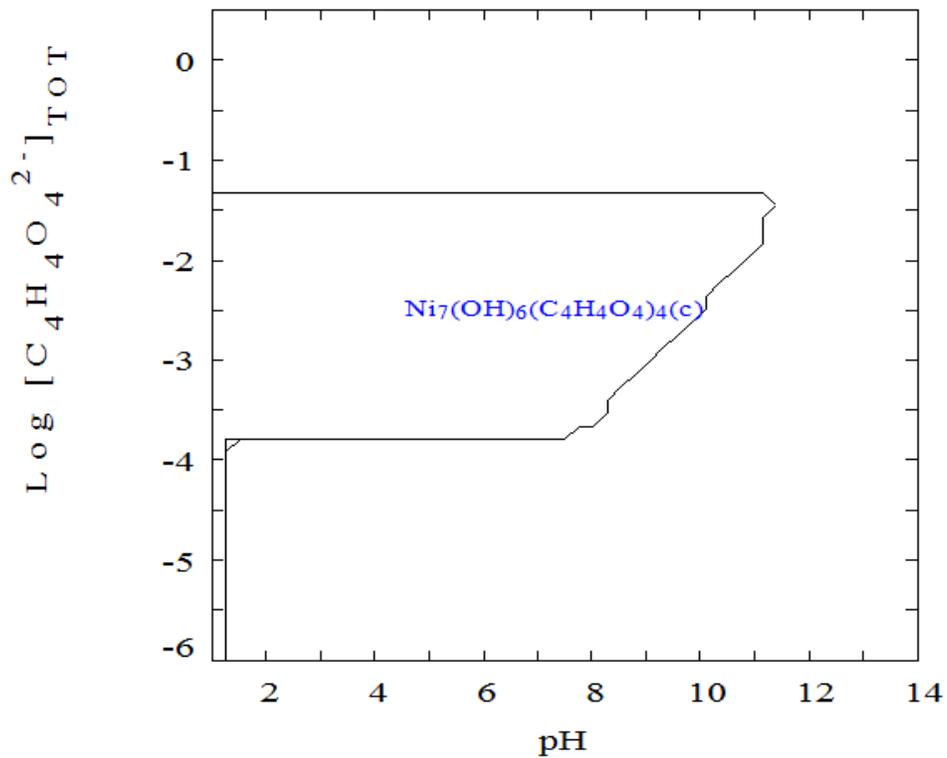
El coeficiente de la variable *m* corresponde con la pendiente en la regresión lineal y con base en la función de linearización simplificada obtenemos la constante de formación del succinato de níquel a Tamb:

$$m = -88.39 = -\frac{1}{k}$$

$$K_f = 88.39$$

$$\log K = 1.96$$

Ahora que ya tenemos el log K del succinato de níquel, es posible graficar el DZP correspondiente.



**Gráfica 5. Diagrama de Zona de Predominio del succinato de níquel**

En la Gráfica 5 podemos observar que la especie que estamos buscando predomina a un  $\text{pH} < 12$  para  $\log [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}]_{\text{TOT}}$  entre -1.036 y 1.003.

#### D. Diseño factorial 2x2

Para optimizar procesos de fabricación, condiciones de reacción y métodos de análisis entre otros, es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan. A menudo esta información no está disponible y se genera experimentando. Primero se recogen en una lista todas las variables que podrían influir en la respuesta. La respuesta es la variable de interés que mediremos como consecuencia de la experimentación. Por ejemplo, el rendimiento de una reacción. Factores son las variables que modificaremos para estudiar su efecto en la respuesta.

A continuación, se realizan una serie de experimentos en los cuales se fijan las variables que no interesa modificar, se anota el valor de las que no se pueden controlar, y se varían las restantes. Finalmente, se obtiene la información comparando la variación de la respuesta entre experimentos.

El diseño estadístico de experimentos contempla una amplia variedad de estrategias experimentales que son óptimas para generar la información que se busca. En este trabajo introduciremos una de estas estrategias: el diseño factorial 2x2, cuyos pasos se describen a continuación.

1. **Planteamiento del problema.** Se define la respuesta y los factores que la pueden afectar.
2. **Factores y dominio experimental.** Se realiza una tabla que muestre la notación codificada más habitual para factores continuos: se asigna el valor  $-1$  al extremo inferior del dominio experimental y el valor  $+1$  al extremo superior. Para simplificar a menudo sólo se indican  $-$  y  $+$ . Es necesario definir la correspondencia entre variables reales y codificadas porque el diseño de experimentos describe la experimentación óptima empleando variables codificadas ( $x_1, x_2, \dots$ ) sin dimensión. De este modo las herramientas matemáticas y estadísticas son generales y se pueden aplicar a cada problema concreto.
3. **Matriz de experimentos: el diseño factorial 2x2.** Aquí se escoge la estrategia experimental, es decir, se responde a la pregunta ¿Qué

experimentos son los óptimos para descubrir cómo influyen los dos factores en la respuesta y si existe interacción entre ellos? La experimentación más económica (mínimo número de experimentos) es aquella en la que cada factor toma sólo dos valores (niveles). Y la que proporcionará la información con menor incertidumbre es aquella en la que estos valores son los extremos del dominio experimental,  $-1$  y  $+1$ .

4. **Plan de experimentación y realización de los experimentos.**
5. **Interpretación de los resultados y conclusiones.** Las cuatro respuestas se pueden combinar para obtener cuatro informaciones (tantas como experimentos):

*Valor promedio.* Indica alrededor de qué valor están distribuidas las respuestas.

$$b_0 = \frac{+y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4}$$

*Efecto principal de cada factor.* Indica la variación promedio de la respuesta cuando cambia ese factor.

$$b_t = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4}{2} \quad b_T = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4}{2}$$

*Efecto de interacción entre cada factor.* Indica que efecto tiene cambiar un factor cuando se trabaja con el otro factor.

$$b_{tT} = \frac{+y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{2}$$