



Centro de Investigación en Ciencia Aplicada
y Tecnología Avanzada del Instituto
Politécnico Nacional Unidad Legaria

***“Preparación de imidazolatos y sus
derivados por rutas solvotermales.
Caracterización estructural.”***

Tesis que para obtener el grado de Maestría en
Tecnología Avanzada Presenta:

I.Q.I. Claudia Noemi Vargas Hernández

Directores de Tesis:

Dr. Edilso Reguera Ruiz
Dr. Hernani Tiago Yee Madeira



Junio, 2009.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 26 del mes de Junio del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA - Legaria para examinar la tesis de titulada:

"Preparación de imidazolatos y sus derivados por rutas solvotermales. Caracterización estructural."

Presentada por el alumno:

Vargas
Apellido paterno

Hernández
Apellido materno

Claudia Noemi
Nombre(s)

Con registro:

B	0	7	1	7	3	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. Edilso Reguera Ruiz

Director de tesis

Dr. Hernani F. de Madeira

Dr. José Irán Antonio Díaz Góngora

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. Geonel Rodríguez Gattorno

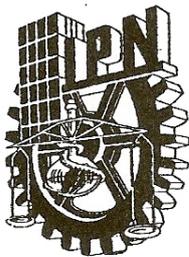
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Irán Antonio Díaz Góngora



CICATA IPN

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 26 del mes de Junio del año 2009, el (la) que suscribe Claudia Noemi Vargas Hernández alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B071730, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los doctores Dr. Edilso Reguera Ruiz y Dr. Hernani T. Yee Madeira y cede los derechos del trabajo intitulado “Preparación de imidazolatos y sus derivados por rutas solvotermales. Caracterización estructural.”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección claudianvh@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Claudia Noemi Vargas Hernández

Índice

	Pág.
Agradecimientos.	i
Resumen.	I
Abstract.	II
Introducción.	III
– Objetivo General.	IV
– Objetivos Particulares.	IV
Capítulo 1. Revisión bibliográfica.	1
1.1 El imidazol y sus derivados. Estructura química y reactividad.	2
– Propiedades físicas del imidazol.	3
– Propiedades químicas del imidazol.	4
– Reactividad del imidazol.	6
1.2 Imidazolium e Imidazolato.	7
1.3 Zeolitas. Estructura y propiedades.	8
– Estructura de las zeolitas.	9
– Propiedades de las zeolitas.	10
– Cristalización de zeolitas.	11
1.4 Imidazolatos porosos. Estructura y propiedades del enrejado. Analogía con zeolitas.	12
– Imidazolatos porosos y sus derivados a través del tiempo.	13
Capítulo 2. Desarrollo experimental.	17
2.1 Métodos de síntesis de imidazolatos porosos.	18
– Síntesis hidrotermal y solvotermal.	18
– Autoclaves para la síntesis hidrotermal y solvotermal.	19
– Papel de los solventes en la síntesis solvotermal	20
2.2 Procedimiento experimental para la síntesis de imidazolatos porosos.	21
Estrategias de síntesis.	
– Preparación de soluciones que aportan el metal de transición.	21

– Desprotonación del imidazol.	22
– Síntesis solvotermal.	23
– Obtención de cristales.	26
2.3 Análisis de muestras.	28
– Espectroscopia Infrarroja.	28
– Difracción de rayos X.	28
– Microscopia Electrónica de Barrido.	29
Capítulo 3. Resultados y discusión.	30
3.1 Evaluación del método de síntesis.	31
– Evaluación de la concentración.	31
3.2 Caracterización de los imidazolatos porosos.	35
– Espectroscopia Infrarroja.	35
– Difracción de rayos X.	37
– Difracción de monocristal	39
– Microscopia Electrónica de Barrido.	42
Conclusiones.	45
Recomendaciones.	45
Bibliografía.	46

Agradecimientos Institucionales

Al INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente.

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria
por darme la oportunidad de continuar cumpliendo mis metas.

Al Dr. Edilso Reguera Ruiz por su paciencia, exigencia, por la confianza que ha depositado en mí y principalmente por compartir su conocimiento.

Al Dr. Hernani Tiago Yee Madeira por confiar en mí, por su preocupación por mi desarrollo profesional y por darme la oportunidad de integrarme a su equipo de trabajo, abriendo las puertas de su laboratorio.

Al Dr. José Irán Díaz Góngora, Dr. José Guzmán Mendoza y al Dr. Geonel Rodríguez Gattorno por su tiempo y ayuda para el mejoramiento de este trabajo.

Al SIN, al Proyecto SEP-CONACYT-61541 al programa Institucional y PIFI por la ayuda económica, fomentando así el espíritu de la investigación.

Agradecimientos Personales

Al mis Padres Betty y Raúl

Por darme la vida, por su gran amor,
porque han sabido guiarme hacia el
éxito, por su confianza y por ser antes
que mis padres mis grandes amigos.

A mi hermano Josimar por su
compañía, por su amistad, por sus
risas, por sus enojos y para que logre
cumplir todas sus metas.

A mi amorcito José por su ayuda
incondicional, por sus consejos, por
su compañía, por su amistad
y sobre todo por llenar mi
vida de alegría.

A mis amigas Carmen e Irma
por sus consejos, su compañía y
por su sincera y verdadera
amistad.

Resumen

El ensamblaje de bloques moleculares da lugar a la generación de nuevos materiales nanoporosos cuyas propiedades están determinadas por su estructura y perfección cristalina. En este trabajo se aplica la Ingeniería de cristales a una familia específica de materiales nanoporosos llamados imidazolatos, los cuales consisten en bloques imidazol y sus derivados unidos mediante cationes metálicos enlazados a los nitrógenos pirrólicos y piridínicos del bloque molecular. El ensamblaje de esos bloques moleculares, empleando plantillas apropiadas, que a su vez sirven como reactivo de desprotonación, da lugar a una elevada diversidad de enrejados porosos en donde el metal ensamblador se encuentra en coordinación tetraédrica MN_4 ($M = Co, Cu, Zn, \text{etc.}$). De acuerdo a la topología de sus enrejados cristalinos y volumen libre accesible, estos materiales podrían encontrar aplicación en almacenamiento por su capacidad de adsorción y como tamices moleculares. Las potencialidades de estos enrejados porosos, con alta estabilidad térmica, y muy ligeros apenas comienza a explorarse, sin embargo, con resultados hasta el momento satisfactorios. La preparación de estos materiales se realiza por rutas solvotermales en reactores a alta presión empleando solventes apropiados, los cuales actúan también como plantillas.

Este trabajo tiene como principal objetivo la optimización del proceso de síntesis para la obtención de monocristales de imidazolatos porosos con buenas propiedades físicas, evaluando concentraciones de reactivos, temperatura, tiempo de reacción, plantillas y agentes de estructura. El desarrollo de optimización en la síntesis de estos materiales se realizó manteniendo fijos parámetros de temperatura y tiempo, modificando así solo la concentración de los reactivos en 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M.

Abstract

From the assembly of molecular building-blocks new generations of new have emerged, where their properties are determined by the crystal structure adopted by the formed solids. This work corresponds to the crystal engineering for a specific family of materials known as imidazolates or ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks). ZIFs are porous crystalline materials where the assembling metals are found with a tetrahedral coordination resembling the structural features of zeolites. Despite the simple formulations the rigid nature and the predictable coordination geometry, imidazolate as an exo-bidentate ligand has afforded a variety of two-dimensional 2D to 3D coordination polymers with bivalent metal ions of a tetrahedral building block, MN_4 ($M = Co, Cu, Zn, \text{etc.}$), in which the M-N-M angle is about 145° . The frameworks of these compounds can be formulated as $M(\text{Im})_2$ (Im = imidazolate and its derivatives, M = tetrahedrally bonded metal ion). On the other hand, ZIFs have been extensively studied as microporous materials for applications in gases separation and storage and in heterogeneous catalysis. ZIFs have been synthesized by a solvothermal reactions, the structure adopted by a given ZIF predominantly depends on the type of IM and solvent used.

The aim of this study was the establishment of a reproducible route to obtain single crystals of ZIFs with appropriate quality for X-ray structural studies. Several parameters were varied and optimized, among them reagents concentration, reaction temperature, reaction time, templates and structure-directing agents. For fixed reaction temperature and reaction time, the reagents concentration was varied in the range 0.1 M, 0.2M, 0.3M and 0.4M. The results obtained under these conditions are reported and discussed in this Thesis.

Introducción.

Recientemente la síntesis de compuestos coordinados ha sido estudiada por varios grupos de investigación. Los compuestos porosos han llamado la atención de químicos, físicos y científicos en el área de la ciencia de materiales, los cuales se interesan en la creación de espacios en tamaños nanométricos. Los principales intereses en la creación de estos materiales son sus aplicaciones en separación, almacenamiento y catálisis. Hasta mediados de los años 1990s, se conocían básicamente dos tipos de materiales porosos, nombrados sólidos inorgánicos y materiales basados en carbón. En el caso de los sólidos inorgánicos microporosos existen dos subclases: los aluminosilicatos (zeolitas) y aluminofosfatos. Por otra parte los polímeros de coordinación más allá de la oportunidad de formar materiales porosos recientemente descubiertos, tienen una infinita red con un esqueleto construido por iones metálicos conectados a ligandos formando una familia de compuestos metal-orgánicos MOFs por sus siglas en inglés “Metal-Organic Frameworks”.

Los imidazolatos porosos ZIFs “Zeolitic Imidazolate Frameworks” pertenecen a la familia de los MOFs y son materiales porosos cristalinos con redes tetraédricas parecidas a las zeolitas formados en procesos solvotermales. Una sorprendente característica de estos materiales es que la estructura adoptada por los ZIFs está determinada por la interacción ligando-ligando, la cual es modificada introduciendo plantillas o agentes de estructura, lo que nos da una amplia gama de compuestos porosos. Este trabajo se orienta a la síntesis de imidazolatos poroso por rutas solvotermales, lo cual se encuentra desglosado en tres capítulos.

En el primer capítulo se expone la revisión bibliográfica, la cual consta de conceptos relacionados con el imidazol, sus derivados, imidazolatos y sus semejanzas con las zeolitas, sus principales características y estudios que se han realizado hasta el momento en relación a imidazolatos porosos.

En el segundo capítulo encontramos el procedimiento experimental donde se propone la optimización de los parámetros de síntesis en un proceso solvotermal para la obtención de monocristales con óptimas propiedades físicas. Además, se hace mención de las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de las muestras.

Finalmente en el tercer capítulo se discuten los resultados obtenidos durante la caracterización de las muestras, obteniendo como resultado final la síntesis de monocristales, lo cual posibilita el estudio estructural mediante difracción de rayos X en monocristal combinado con otras técnicas complementarias.

Objetivo General.

Desarrollar métodos para realizar Ingeniería de cristales, y aplicarlos a la preparación de **Imidazolatos y sus derivados**, con el propósito de obtener materiales nanoporosos con óptimas propiedades físicas.

Objetivos Particulares.

- Desarrollar y optimizar un procedimiento para crecer monocristales de complejos de metales de transición con imidazol y sus derivados empleando un reactor a presión y temperaturas moderadas.
- Evaluar el papel de los solventes (plantillas), temperatura y tiempo de reacción.

Capítulo 1

Revisión bibliográfica

Capítulo 1: Revisión bibliográfica.

1.1 El imidazol y sus derivados. Estructura química y reactividad.

El imidazol es un intermediario en la biosíntesis de la histidina que se forma desde el imidazol glicerol fosfato con la pérdida de agua.

El imidazol tiene una estructura cristalina de fórmula molecular $C_3H_4N_2$. Fue primeramente sintetizado por Heinrich Debus en 1858 [1], sin embargo varios de sus derivados fueron preparados alrededor de los años 1840's.

El método de síntesis propuesto por Debus se logra mezclando glioxal y formaldehído en una solución de amoníaco, es un método en el que se obtienen bajos rendimientos pero se utiliza generalmente para la formación de imidazoles sustituidos simplemente con la variación de los radicales en los reactantes (*Figura 1*).

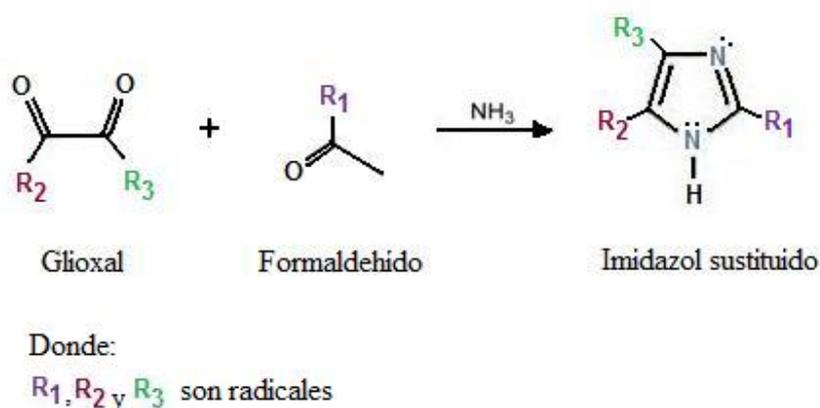


Figura 1. Formación de imidazol sustituido por el método de H. Debus.

El término imidazol es conocido por varios autores como glioxaline, iminazol o 1,3-diazole e implica cinco miembros contenidos en un heterociclo aromático [2]. Para discusiones posteriores es esencial poner las reglas que gobiernan la numeración de este sistema aromático, en donde el nitrógeno del grupo imino recibe la posición número uno

(N-1), continuando la numeración en sentido contrario a las manecillas del reloj y quedando así en tercera posición el nitrógeno terciario (N-3) (**Figura 2**).

La molécula del imidazol ha servido de base para el desarrollo de varios fármacos por su capacidad antimicrobiana descubierta en los años 40's con investigaciones sobre benzimidazoles, tiene aplicaciones en la industria de componentes electrónicos, fotografía, fabricación de materiales anticorrosivos, retardantes de fuego y sirve de base para la obtención de imágenes y espectros celulares mediante resonancia magnética [3].

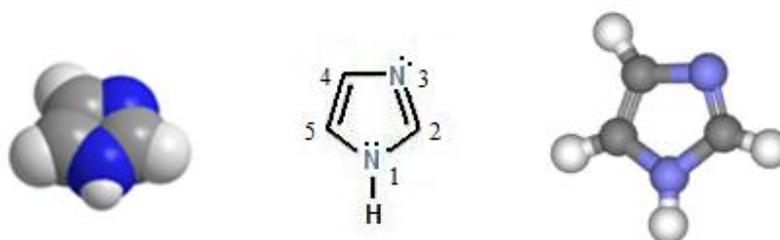


Figura 2. Molécula del imidazol.

Propiedades físicas del imidazol.

El punto de ebullición del imidazol es relativamente alto respecto a otros compuestos heterocíclicos de cinco miembros, sin embargo, baja sorprendentemente con la introducción de un grupo metilo en la posición número 1, pero no es afectado por la introducción de un grupo metilo en la posición número 4 o 5. Aun introduciendo un grupo amilo en la posición número 1 que dobla el peso molecular, causa una sustancia que ebulle a temperatura más baja, lo que demuestra que el hidrogeno del grupo imino es responsable de los altos puntos de ebullición en el imidazol (**Tabla 1**).

Tabla 1. Efecto del punto de ebullición para imidazoles sustituidos.

Compuesto	Punto de ebullición, °C. (760 mm Hg)
Imidazol	256
1-Metil-	198
4 ó 5-Metil-	264

Tabla 1. Efecto del punto de ebullición para imidazoles sustituidos. (Continuación).

Compuesto	Punto de ebullición, °C. (760 mm Hg)
1-Propil-	223
1-Amil-	245

De la misma manera que para el punto de ebullición, se puede observar este fenómeno para los puntos de fusión de los imidazoles sustituidos, en donde al introducir un grupo metilo en la posición número 1 baja drásticamente el punto de fusión en comparación con los sustituidos en la posición número 4 o 5 (**Tabla 2**).

Tabla 2. Efecto del punto de fusión para imidazoles sustituidos.

Compuesto	Punto de fusión, °C. (760 mm Hg)
Imidazol	90
1-Metil-	-6
4 ó 5-Metil-	55-56

La solubilidad del imidazol es alta en solventes polares y baja en solventes no polares. A temperatura ambiente es extremadamente soluble en agua, tanto que no se han obtenido datos cuantitativos de su solubilidad. La naturaleza básica del imidazol permite la solubilidad en solventes no polares como es el caso del benceno, sin embargo, a temperatura ambiente es limitada. Los imidazoles sustituidos en las posiciones número 4 y 5 son en general mucho más solubles en solventes no polares [4].

Propiedades químicas del imidazol.

La aromaticidad de acuerdo con la teoría ideada por el físico alemán Erich Hückel en 1931, menciona que una molécula es aromática solo si tiene un sistema de conjugación plano y si contiene un total de $4n + 2$ electrones π , donde n es un entero ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) [5]. La aromaticidad del imidazol, la cual le da gran estabilidad química, se puede explicar debido a que la molécula está formada por un nitrógeno con dos electrones en un orbital p no hibridado (N-1 “Nitrógeno pirrólico”), un nitrógeno trigonal con un par solitario de electrones en un orbital híbrido y un solo electrón en el orbital p (N-3 “Nitrógeno

piridinico”) y tres carbonos trigonales cada uno con un electrón en el orbital p [6] (**Figura 3**). Consecuentemente las reacciones químicas de los imidazoles presentan una combinación e interacción mutua entre la típica reactividad de la piridina y el pirrol.

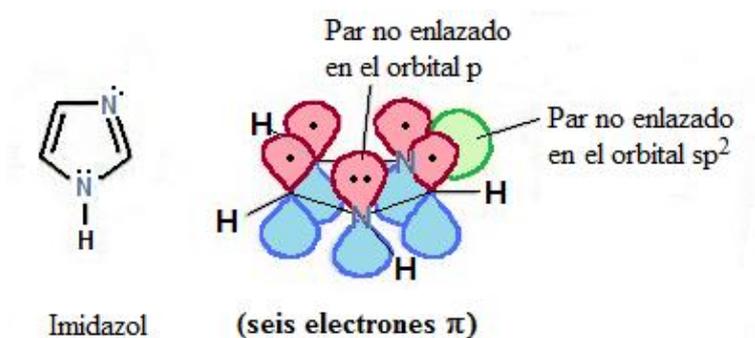


Figura 3. Arreglo electrónico π del imidazol.

El imidazol tiene propiedades anfotéricas, es decir contiene un radical base (N-3) ya que este nitrógeno tiene un par de electrones no enlazantes que no forman parte del sexteto aromático y otro ácido (N-1) ya que este nitrógeno pierde un protón en presencia de una base, actuando así como ácido o como base según el medio en que se encuentre [7] (**Figura 4**), cualidad que mantienen algunos de sus derivados. Las reacciones ácido-base del imidazol como residuo de la histidina, son importantes en muchos sistemas biológicos ya que es comúnmente asociado con subunidades de proteína que actúan para transportar protones de un lugar a otro [8].

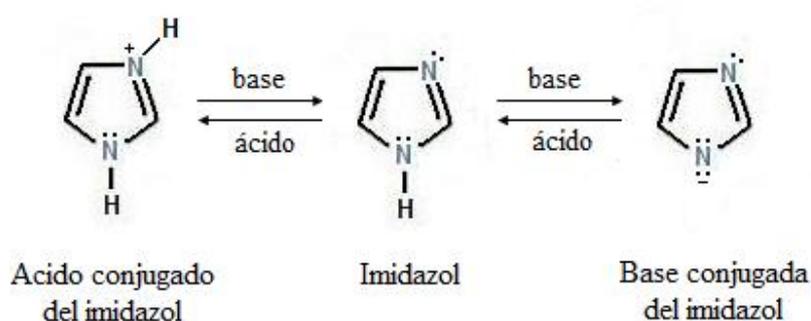
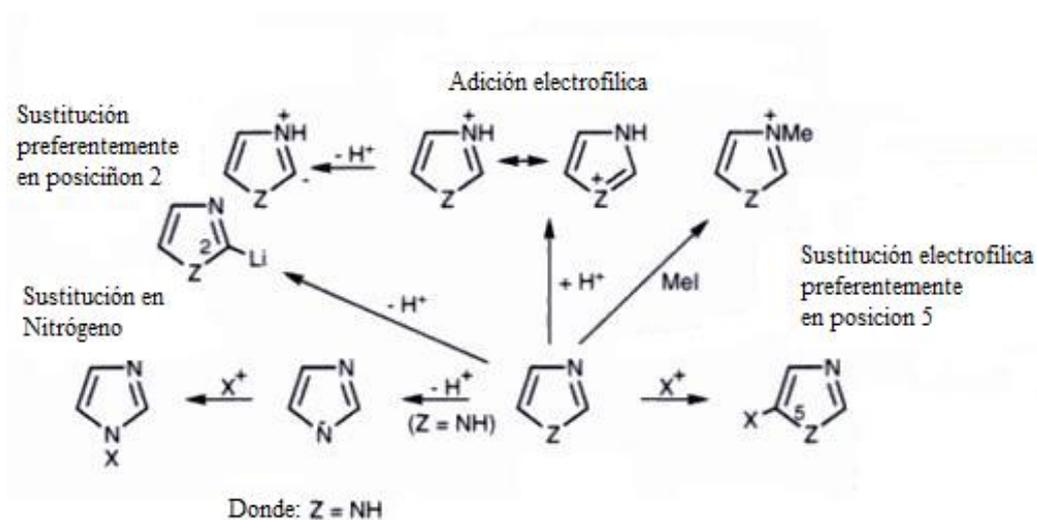


Figura 4. Protonación y desprotonación del imidazol.

Reactividad del imidazol.

La reactividad general del imidazol se puede esquematizar de la siguiente manera:



En cuanto a la sustitución electrofílica el carácter activado/desactivado de cada posición es el siguiente: La posición 2 muy fuertemente desactivado, la posición 4 desactivado por efecto del nitrógeno adyacente y la posición 5 desactivado. En cuanto a la sustitución nucleofílica la posición 2 es la más activada [9].

Los imidazoles no simétricos que tienen un hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno, están sujetos a tautomería. Los tautómeros son inseparables y por ello se nombran como imidazoles 4(5)-sustituidos (**Figura 5**).

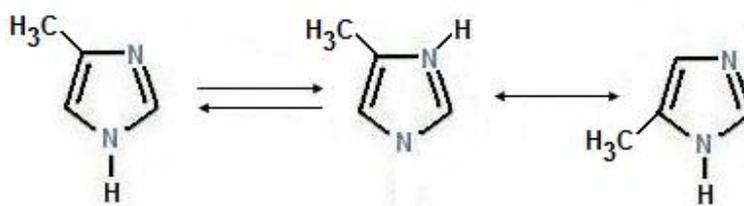


Figura 5. Tautomería del 4(5)- metilimidazol.

1.2 Imidazolium e Imidazolato.

El nitrógeno imino es primeramente atacado por los electrófilos. El imidazol es naturalmente básico y reacciona con ácidos formando el imidazolium (**Figura 6**), donde la adición de un protón se estabiliza por deslocalización de carga positiva sobre ambos átomos de nitrógeno, dando lugar a dos estructuras en resonancia equivalente, de idéntica energía y aumentando el carácter básico de la molécula por el efecto inductivo (efecto de un sustituyente debido a la polarización permanente de un enlace).

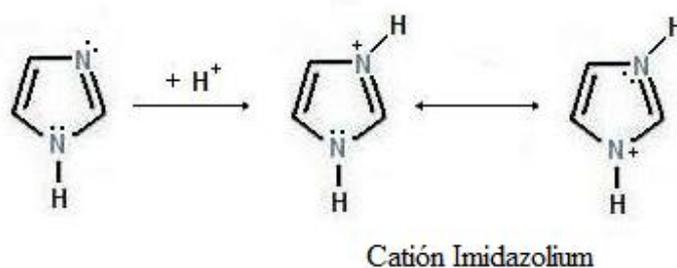


Figura 6. Formación del catión Imidazolium y estructuras resonantes.

En soluciones neutras la principal especie es la molécula de imidazol (ImH) y el catión imidazolium resultante de la protonación del imidazol (ImH₂)⁺ (pka=7.0), mientras que en soluciones fuertemente alcalinas la molécula de imidazol se ioniza para formar el anión Imidazolato (Im)⁻ (pka=14.4) (**Figura 7**) [10].

El Imidazolato es un ligando importante por su participación en la construcción de sitios activos de varias bioenzimas, tal es el caso del superóxido dismutasa (SOD) y el citocromo c. Como un ligando exo-bidentado el Imidazolato puede formar una variedad de polímeros de coordinación de 2D y 3D con iones de metales divalentes [11].

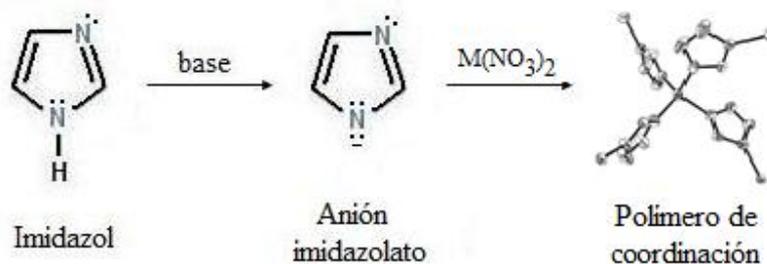


Figura 7. Formación del anión Imidazolato y su polímero de coordinación.

Los imidazolatos metálicos, forman una estructura muy parecida a la de las zeolitas por lo cual partiremos de la estructura y propiedades de las zeolitas para aterrizarlo a los imidazolatos metálicos llamados también imidazolatos porosos o ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks).

1.3 Zeolitas. Estructura y propiedades

En 1757, el mineralogista sueco Frederic Cronstedt descubrió el mineral estilbita (**Figura 8**), al cual dio el nombre de zeolita de origen griego que significa “piedra hirviente”, debido a su comportamiento al ser calentada con un soplete, un proceso ahora conocido como "intumescencia". A partir de este descubrimiento las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra. Hasta ahora se han descubierto cerca de 40 especies naturales. La síntesis de zeolitas se conoce desde 1862, y fue hasta los años cuarenta, con la disponibilidad de la técnica de difracción de rayos X, que los productos sintéticos se pudieron identificar totalmente [12,13].



Figura 8. Mineral estilbita.

Las zeolitas se forman en las cavidades de rocas volcánicas, resultado de un metaforfismo (cambios físicos en estado sólido por efecto de presión y temperatura) de grado muy bajo. Muchas zeolitas tienen lugar naturalmente como minerales y son obtenidos de las minas en muchas partes del mundo y otras son sintéticas ya que son obtenidas para usos comerciales específicos [14].

Estructura de las zeolitas.

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos que pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos con cavidades de dimensiones moleculares de 3 a 10 Å. Las zeolitas constituyen un grupo de silicatos con una gran capacidad de intercambio iónico y poseen una estructura definida por un armazón principal y tuneles que les confiere una propiedad denominada porosidad y que las convierte en microtamices muy efectivos. El armazón estructural está constituido por tetraedros de Si-O (SiO_4^{4-}) y Al-O (AlO_4^{5-}) que se unen por los vértices (**Figura 9**). Dado que el silicio presenta típicamente valencia 4 (Si^{4+}) y el aluminio valencia 3 (Al^{3+}), las zeolitas se encuentran descompensadas eléctricamente por lo que necesitan incorporar cationes (Na^+ , K^+ , NH_4^+) para mantener la neutralidad.

La formula estructural de una zeolita está basada en la celda unitaria cristalográfica, la cual puede ser representada por:



Donde:

M = catión intercambiable de valencia n; M es generalmente un elemento del grupo I o II, aunque otro metal y cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de Aluminio en la estructura.

x = número de Aluminios (Al).

y = número de Silicios (Si).

w = número de moléculas de agua (H_2O).



Figura 9. Armazón estructural de la zeolita

Propiedades de las zeolitas.

Las propiedades de las zeolitas se encuentran en función de sus propiedades físico-químicas, como son su intercambio iónico, la adsorción y la deshidratación-hidratación como procesos físicos. Todas estas propiedades están asociadas a su estructura, armazón molecular y la composición de los cationes de balance de carga en la estructura.

Una propiedad característica de las zeolitas, es la facilidad con que captan, y pierden agua, la cual se mantiene débilmente unida a la estructura. Ciertas zeolitas se comportan como filtros moleculares cuando se retira totalmente el agua absorbida en las cavidades esto debido a que tiene un tamaño de poro uniforme.

Las zeolitas son los únicos minerales adsorbentes siempre y cuando el agua que se encuentra en sus cavidades sea desplazada a la temperatura adecuada. La deshidratación de las zeolitas no produce alteración en el armazón estructural por lo cual son capaces de adsorber moléculas cuyo diámetro es inferior al de la cavidad central, es decir adsorben algunas moléculas, mientras a otras no las dejan pasar actuando así como tamices moleculares. Esta propiedad es utilizada para la purificación de gases, eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales, entre otros.

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita está directamente relacionada con la cantidad de aluminio presente en su red cristalina y depende directamente de su composición química: una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a las zeolitas

con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La capacidad de intercambio iónico máxima, que es definida por el número de equivalentes intercambiables por masa de celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios inaccesibles. Esta propiedad es aprovechada para el ablandamiento de aguas industriales (remoción de Ca^{+2} y Mg^{+2}) y eliminación de metales pesados en residuos industriales

De manera general podemos resumir las propiedades de las zeolitas de la siguiente manera: Presentan un alto grado de hidratación, baja densidad y un gran volumen de cavidades cuando son deshidratadas, gran estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidratan, propiedades de intercambio catiónico, tienen canales moleculares uniformes, habilidad de adsorber gases y propiedades catalíticas.

A causa de su alta estabilidad y diversidad estructural, las zeolitas inorgánicas han sido estudiadas como materiales microporosos para usos en separación, almacenaje, y catálisis heterogénea [15].

Cristalización de zeolitas.

La cristalización de zeolitas es un proceso cooperativo donde ocurren diferentes reacciones en un ambiente heterogéneo complejo [22,23]. Cada paso del proceso de síntesis implica un número grande de especies reactivas con solubilidades variables que participan en la polimerización - despolimerización y reacciones de nucleación [24]. Se han encontrado muchos estudios en la literatura que han intentado contestar las preguntas relacionadas con la formación de estructuras de materiales zeolíticos microporosos [5,6], sin embargo, hay muchas preguntas por ser contestadas en esta área [25].

Las zeolitas se generan en procesos hidrotermales que incluyen las siguientes etapas:

- Preparación del gel: Es la combinación de las soluciones de partida mediante agitación en el interior de un baño de agua a diferentes temperaturas, en esta etapa se generan todos los componentes químicos necesarios para la obtención de la

zeolita (pH alcalino y supersaturación de los componentes que formaran el gel para llevar a cabo la nucleación y cristalización).

- Envejecimiento: Se realiza a temperatura ambiente (25°C) y en periodos de tiempo de 1-24 horas.
- Cristalización del gel: Se lleva a cabo en sistemas cerrados, tiempos de 1-72 horas y a temperaturas entre 70 y 90°C

1.4 Imidazolatos porosos. Estructura y propiedades del enrejado. Analogía con zeolitas.

Los imidazolatos porosos son polímeros de coordinación basados en iones metálicos enlazados el uno con el otro por medio del ligando Imidazolato, son llamados ZIFs por sus siglas en ingles “Zeolitic Imidazolate Frameworks” y son una nueva clase de compuestos nanoporosos parecidos a las zeolitas que consisten en grupos tetraédricos de MN_4 ($M=Co, Cu, Zn, etc.$), donde los metales de transición forman una coordinación tetraédrica con el ligando imidazolato [16,17]. La estructura de estos compuestos ha sido formulada como $M(Im)_2$ ($Im =$ Imidazolato y sus derivados y $M =$ enlace tetraédrico del ion metálico). Los ZIFs son química y térmicamente estables y poseen la rica diversidad estructural de las zeolitas, por lo cual son compuestos muy prometedores para el almacenamiento de hidrógeno y como reservorios del dióxido de carbono presente en la atmosfera [20]. Los ZIFs han atraído la atención creciente de científicos sobre todo por su porosidad, de modo que se han dedicado muchos esfuerzos al diseño y síntesis de estos nuevos materiales [21].

En los ZIFs el ángulo de enlace $M-Im-M$ es cercano a los 145° , el cual coincide con el ángulo del enlace $Si-O-Si$ que es encontrado en la mayoría de las zeolitas (**Figura 11**) [18].

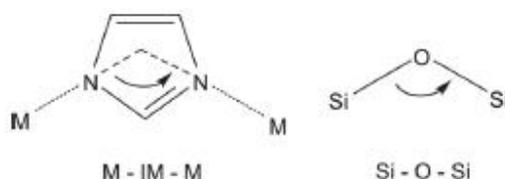


Figura 11. Ángulo de enlace $M-Im-M$ y $Si-O-Si$

Imidazolatos porosos y sus derivados a través del tiempo.

1962. Estudios realizados al benzimidazol por Goodgame y Cotton, indican la ionización del hidrógeno pirrólico en la formación de complejos y se realizan estudios sobre el anillo del imidazol para determinar cuál de sus nitrógenos está implicado en la aceptación de un ion de metal de transición.

1964. Se hacen determinaciones por calorimetría a complejos de imidazoles ya que se pensaba que este método debería proporcionar alguna información adicional sobre la energía de enlace del metal-ligando, para este estudio se sintetizaron complejos de imidazol con Ni (II), Cu (II), Zn (II) y Ag (I) por métodos convencionales utilizando nitratos para la aportación del metal y benceno como solvente.

1974. Se realizaron investigaciones de la histidina, imidazol y otros derivados del imidazol con iones de metales de transición en sistemas químicos y biológicos.

1980. Fue estudiada por Johnson la desprotonación del imidazol coordinado con pentacianoferratos ((CN)₅Fe²⁻) y la disociación del ligando Imidazolato.

1995. Se sintetizan imidazolatos enlazados con cobre y zinc, simulando la enzima superóxido dismutasa (SOD), la cual contiene un centro de imidazolato unido con un ion cobre y otro de zinc, esta ha sido encontrada en el citosol (medio acuoso del citoplasma) de las células eucariotas y tiene como función proteger a las células de los efectos tóxicos del superóxido catalizando la dismutación (reacciones redox donde un elemento es al mismo tiempo oxidado y reducido). Se sintetiza imidazolato de plata (**Figura 12**) mezclando el imidazol y nitrato de plata en agua y posteriormente agregando una solución de amoníaco en agua al 25%.

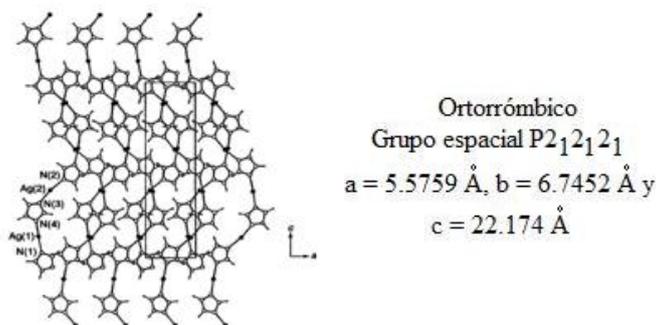


Figura 12. Empaquetamiento del Imidazolato de Plata

1996. Se lleva a cabo el estudio de las propiedades de transferencia del protón del imidazol en similitud con la molécula de amoníaco.

2001. Se comienzan a utilizar procesos solvotermales para la síntesis de imidazolatos de metales de transición utilizando acetatos como portadores del metal. Se estudia el polimorfismo del imidazolato de cobre y la estructura de cada una de sus fases.

2002. Se sintetiza el imidazolato de cobalto utilizando acetato de Cobalto como portador del metal, 3-metil-1-butanol como solvente y piperazina como agente de estructura a una temperatura de 140°C por un tiempo de 24h.

2003. Se estudia el polimorfismo y propiedades magnéticas del imidazolato de cobalto, preparándolos por procesos solvotermales a temperaturas que varían de los 130-140°C, usando como solventes etanol, 3-metil-1-butanol, ciclohexanol, 5-metil-1-hexanol, piridina y como agentes de estructura, piridina, piperazina y trietanolamina.

2004. Se sintetiza el imidazolato de cobre (I, II), encontrándose que al cambiar las condiciones hidrotermales se logra reducir de cobre (II) a cobre (I) en una solución de amoníaco, obteniéndose dos estructuras diferentes. Se estudia el imidazolato de cobre (I) como inhibidor de la corrosión en cobre metálico. Se comienza a utilizar la N, N-Dimetilacetamida como agente desprotonante del imidazol en la síntesis de imidazolato de cobalto.

2005. Se comienza a estudiar la adsorción de hidrógeno en imidazolatos de metales de transición obteniéndose mejores resultados que en zeolitas.

2006. Se comienzan a sintetizar imidazolatos de zinc y se estudia su estabilidad térmica. Se estudia el isomerismo del imidazolato de cobre (I) y el imidazolato de plata (I). Se obtienen imidazolatos de Ag (I), Zn (II), Cd (II) y Hg (II) y sus respectivos óxidos por métodos mecanoquímicos los cuales consisten en moliendas enérgicas.

2007. Se encontraron materiales con dos diferentes tipos de topologías de zeolitas (RHO = zeolita Rho y SOD = Sodalita $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$), obtenidos usando como ligando benzimidazolato (**Figura 13**) [19].

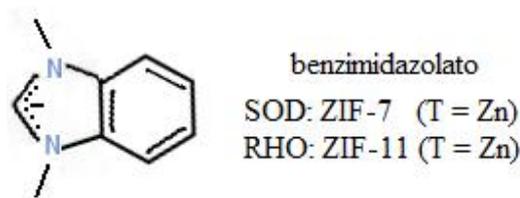


Figura 13. Ligando benzimidazolato

2008. Se estudia la adsorción de CO_2 en imidazolatos de metales de transición. Se obtienen los primeros monocristales de imidazolatos de metales de transición de tamaños entre 0.1 y 1mm (**Figura 14**). Se estudian benzimidazolatos de metales de transición para fenómenos catalíticos.

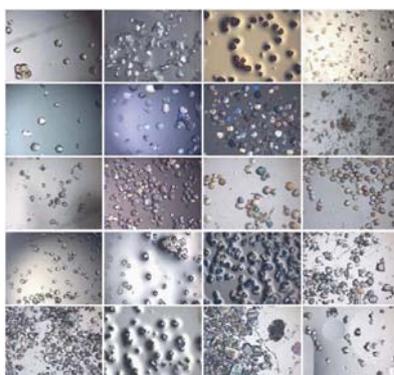


Figura 14. Imágenes de microscopio óptico de imidazolatos de metales de transición.

2009. Se continúan realizando estudios sobre imidazolatos porosos en las áreas de adsorción, catálisis, propiedades magnéticas y sobre todo queda un campo muy abierto en cuanto a diseño y estructura de estos prometedores compuestos.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

Capítulo 2: Desarrollo experimental.

2.1 Métodos de síntesis de imidazolatos porosos.

La técnica empleada para la obtención de los imidazolatos porosos es la síntesis solvotermal la cual ha suscitado el interés de científicos y tecnólogos en los últimos años.

Síntesis hidrotermal y solvotermal.

El término hidrotermal es de origen geológico, fue primeramente utilizado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión, cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un solvente, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El solvente habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”, sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros solventes y entonces tenemos la síntesis solvotermal.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que se esperan variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” deseada, generalmente son utilizadas como plantillas cationes orgánicas.

Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado “punto crítico” del disolvente, ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases (**Figura 1**), el comportamiento del disolvente será muy distinto (será un fluido “supercrítico”, distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general puede decirse que la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (por ejemplo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas.

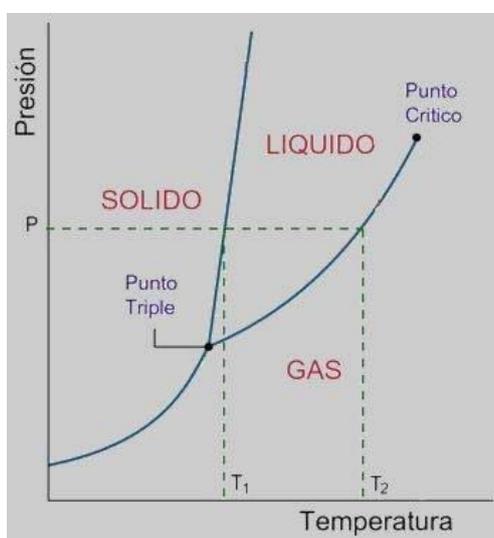


Figura 1. Diagrama de fases de una sustancia pura.

Autoclaves para la síntesis hidrotermal y solvotermal.

Las autoclaves sirven para proteger los recintos de reacción de las extremas condiciones de presión y temperatura implicadas en los procesos hidrotermales y solvotermales. Con cierta frecuencia las autoclaves también asumen el papel de recintos de reacción.

Una autoclave ideal para síntesis hidrotermal y solvotermal debe de cumplir las siguientes características (**Figura 2**):

- Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- Fácil de montar y desmontar.
- Tener suficiente longitud para obtener un adecuado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas.
- Capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.



Figura 2. Autoclave de acero inoxidable 316

Si el recipiente es independiente, la presión vendrá determinada por el grado de llenado y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso (presión “autógena”).

Papel de los solventes en la síntesis solvotermal

Aunque el agua es el principal medio de reacción solvotermal para transformaciones por encima de 100 °C y 1 bar, existen otros disolventes que en principio son de potencial importancia para los propósitos preparativos.

Los solventes son de utilidad práctica en los siguientes casos:

- Que la solubilidad requerida de los reactivos no se pueda alcanzar en un medio acuoso
- Que el agua participe en la reacción de síntesis.

- Que el producto resultante sea susceptible a reaccionar con el agua.

El disolvente más empleado es el amoníaco, sin embargo su utilización en reacciones a altas temperaturas y presiones no fue puesta en práctica hasta 1960. Aunque este disolvente posee una constante dieléctrica más pequeña que la del agua (16.3 en comparación con el agua de 78.5 a 25°C), puede ser considerado, especialmente a altas presiones, como un disolvente polar.

2.2 Procedimiento experimental para la síntesis de imidazolatos porosos.

Estrategias de síntesis.

La síntesis de los imidazolatos porosos se llevo a cabo por síntesis solvotermal tomando en cuenta los siguientes aspectos:

1. Preparación de soluciones que aportan el metal de transición.

Reactivos.

- Acetatos $M(\text{COOH}_3)_2$
- Nitratos $M(\text{NO}_3)_2$

Donde $M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn}$

Solventes.

- N,N-Dimetilformamida $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
- N,N-Dimetilacetamida $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$
- Dimetilsulfoxido $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$

El nitrato o acetato de metal de transición es disuelto en uno de los tres solventes antes mencionados a concentraciones de 0.05M, 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M utilizando para ello matraces aforados de 10ml.

En esta parte de la preparación se pudo observar que la solubilidad de los nitratos en los tres solventes es mucho mayor que la de los acetatos, por lo cual, se opto por utilizar nitratos de metal de transición como aportación del metal.

Cabe mencionar que en la primera parte de la experimentación se utilizaron acetatos de metales de transición, obteniéndose concentraciones de hasta 0.2M.

2. Desprotonación del imidazol.

Reactivos.

- Imidazol $C_3H_4N_2$
- Benzimidazol $C_7H_6N_2$
- 2-Etilimidazol $C_5H_8N_2$

Solventes.

- N,N-Dimetilformamida C_3H_7NO
- N,N-Dimetilacetamida C_4H_9NO
- Dimetilsulfoxido C_2H_6SO

El imidazol, benzimidazol o 2-Etilimidazol es disuelto en uno de los tres solventes antes mencionados a concentraciones de 0.05M, 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M utilizando para ello matraces aforados de 10ml.

En este paso se lleva a cabo la desprotonación del imidazol y sus derivados, ya que el imidazol y sus derivados actúa como un ácido de Bronsted-Lowry donando un protón y quedando así el anión imidazolato (**Figura 3**).

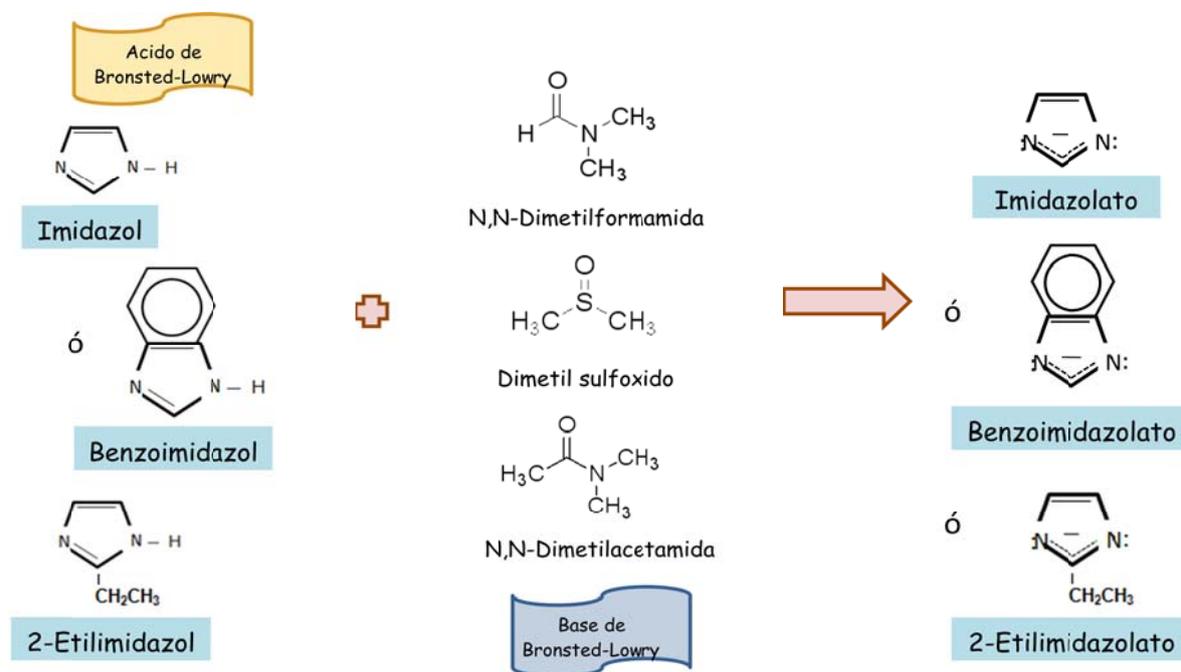


Figura 3. Proceso de desprotonación del imidazol y sus derivados

3. Síntesis Solvotermal.

Equipo.

- Autoclave de acero inoxidable.
- Recipiente de teflón 50ml.
- Horno.

Se colocan en el recipiente de teflón 10ml de la solución que aporta el metal de transición y 10ml de la solución del imidazol desprotonado, ambos con el mismo solvente y concentración, posteriormente el recipiente de teflón se coloca dentro del autoclave y se sella perfectamente para finalmente introducir el autoclave al horno a una temperatura que varía de los 85°C a los 130°C y por un periodo de tiempo de 24 a 72hrs (**Figura 4**).

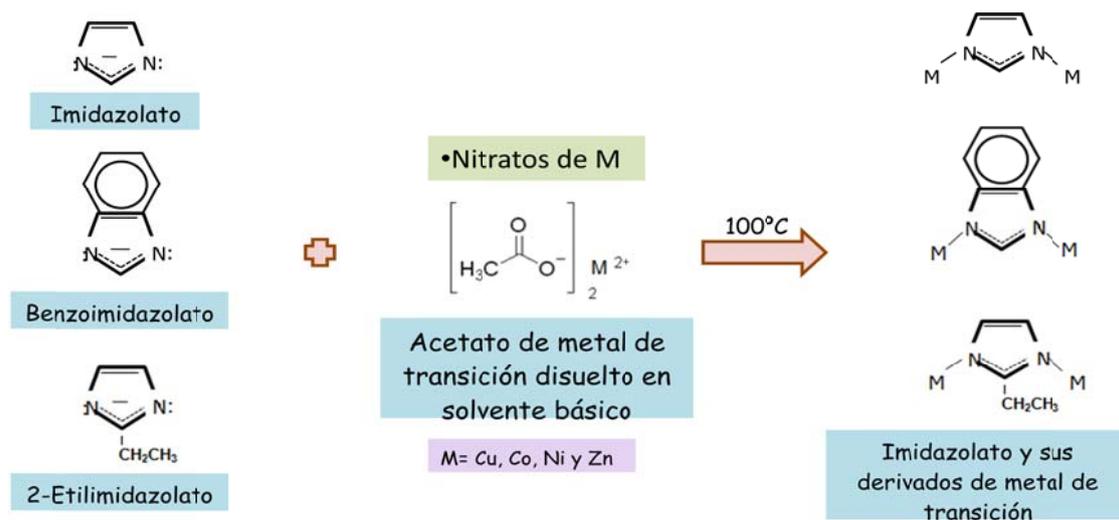


Figura 4. Reacción para la síntesis de los imidazolatos porosos.

Esta es la parte más importante del desarrollo experimental ya que aquí se lleva a cabo la cristalización y por lo tanto las propiedades termodinámicas de los reactantes y solventes son de gran importancia para determinar la temperatura y tiempo va a ser utilizada en cada sistema.

Tabla 1. Formación de benzimidazolato de cobalto utilizando DMF, DMA y DMSO como solvente a diferentes tiempos.

Solvente	Tiempo (hrs.)			
	24	48	72	96
DMF	-	-	×	×
DMA	-	-	×	×
DMSO	×	×	×	×

Como se puede observar en la tabla 1 la formación de los cristales en el sistema Bim-DMF se dio a tiempos de 72 y 96hrs, sin embargo, los resultados obtenidos en los dos tiempos fueron iguales por lo cual se utilizó un tiempo de 72hrs para este sistema. Para el sistema Bim-DMA ocurre el mismo fenómeno que en el sistema anterior por lo cual el tiempo de reacción que se utilizó fue igualmente de 72 hrs. Para el sistema Bim-DMSO se obtuvieron cristales desde las 24 hrs y se observó que a tiempos mayores el orden cristalino disminuye por lo cual el tiempo adecuado para este sistema es de 24 hrs.

El tiempo de reacción utilizado para los sistemas Im-DMF, Im-DMA e Im-DMSO, se obtuvo de los resultados mostrados a continuación (**Tabla2**).

Tabla 2. Formación de Imidazolato de cobalto utilizando DMF, DMA y DMSO como solvente a diferentes tiempos.

Solvente	Tiempo (hrs.)			
	24	48	72	96
DMF	-	-	×	×
DMA	-	-	×	×
DMSO	-	×	×	×

De acuerdo a los resultados de la tabla 2 determinamos que el tiempo de reacción para el sistema Im-DMF es de 72hrs al igual que para el sistema Im-DMA, debido que a tiempos mayores baja el orden cristalino del sólido sintetizado y para el sistema Im-DMSO se obtienen cristales a tiempos de 48 hrs, sin embargo, no se obtiene la cristalinidad adecuada.

Para el caso de los sistemas Etim-DMA, Etim-DMF y Etim-DMSO solo se pudieron obtener cristales en el sistema Etim-DMSO a un tiempo de 72hrs, con lo cual podemos darnos cuenta que hay que variar parámetros de concentración y temperatura para los dos primeros sistemas (*Tabla 3*).

Tabla 3. Formación de 2-Etilimidazolato de zinc utilizando DMF, DMA y DMSO como solvente a diferentes tiempos.

Solvente	Tiempo (hrs.)			
	24	48	72	96
DMF	-	-	-	-
DMA	-	-	-	-
DMSO	-	-	×	×

4. Obtención de cristales.

Transcurrido el tiempo de la síntesis se deja enfriar el autoclave a temperatura ambiente para poder retirar el recipiente de teflón, se retiran los cristales del recipiente de teflón, se lavan con el solvente utilizado en la síntesis y finalmente son secados para su posterior caracterización.

Muestras obtenidas de imidazolatos y sus derivados de cobalto.

Tabla 4. Imidazolatos y sus derivados de cobalto obtenidos a diferentes concentraciones.

Ligando	Imidazolato				Benzimidazolato				2-Etilimidazolato			
	0.1M	0.2M	0.3M	0.4M	0.1M	0.2M	0.3M	0.4M	0.1M	0.2M	0.3M	0.4M
DMF	×	×	-	-	×	×	×	×	-	-	-	-
DMA	-	×	-	-	×	×	×	-	-	-	-	-
DMSO	-	-	-	-	-	×	-	-	-	-	-	-

Muestras obtenidas de imidazolatos y sus derivados de zinc.

Tabla 5. Imidazolatos y sus derivados de cobalto obtenidos a diferentes concentraciones.

Ligando \ Solvente	Imidazolato 0.2M	Benzimidazolato 0.2M	2-Etilimidazolato 0.2M
DMF	-	×	-
DMA	-	-	-
DMSO	×	×	×

A continuación se muestra el procedimiento experimental de la preparación de imidazolatos porosos (**Figura 5**).

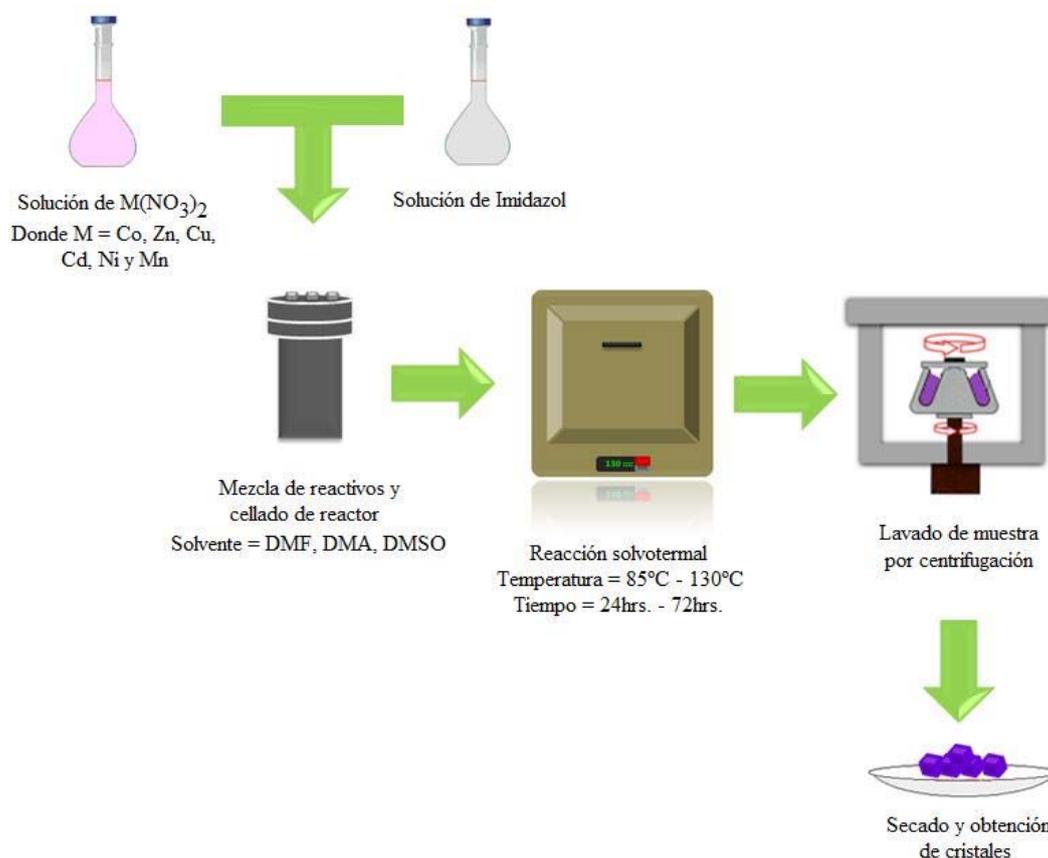


Figura 5. Esquema de la síntesis solvotermal para la obtención de imidazolatos porosos

2.3 Análisis de muestras.

Espectroscopia Infrarroja.

Los cristales obtenidos fueron analizados por espectroscopia infrarroja, utilizando el infrarrojo medio que abarca aproximadamente de 4000 a 300 cm^{-1} , el cual es usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, identificando grupos funcionales característicos.

Las pastillas de imidazolatos porosos para la medición de espectroscopia infrarroja fueron preparadas con bromuro de potasio (KBr) y las mediciones fueron realizadas en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 300 cm^{-1} en un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer.

Difracción de rayos X.

Los cristales sintetizados fueron analizados por difracción de rayos X (*Figura 6*), la cual es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el cristal sujeto a estudio y registrar el haz difractado. El haz difractado forma un conjunto de picos, según el ángulo de dispersión (difracción) θ que puede interpretarse según la ley de Bragg.

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

Donde:

n = número entero

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos de la red cristalina

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta es la técnica por excelencia para obtener la estructura, a nivel atómico, de un sólido cristalino.

Las mediciones fueron realizadas en un difractómetro de rayos X (DRX), D8 Bruker con monocromador de grafito trabajando en las siguientes condiciones:

Intervalo 2θ : 3-80°

Tamaño: 0.025°

Tiempo por paso: 15s



Figura 6. Difractómetro de rayos X (DRX)

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La morfología de los cristales obtenidos fue analizada con la ayuda de un microscopio electrónico de Barrido (SEM), con el cual se obtuvieron micrografías de los cristales las cuales sirven como complemento para el análisis de estructura por difracción de rayos X.



Figura 7. Microscopio Electrónico de Barrido acoplado a un Espectrómetro de Energía Dispersada de Rayos X.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Capítulo 3: Resultados y discusión.

3.1 Evaluación del método de síntesis.

Como se explico en el capítulo anterior el proceso empleado para la obtención de imidazolatos porosos es la síntesis solvotermal, sin embargo, para poder obtener los resultados deseados es necesario variar los parámetros de temperatura, concentración y tiempo de reacción hasta encontrar las condiciones optimas de síntesis.

La evaluación de estos tres parámetros se explica a continuación en función del benzimidazolato de cobalto (BimCo) utilizando como solvente N,N-Dimetilformamida (DMF).

Evaluación de la concentración.

La concentración optima se determino tomando parámetros de temperatura y tiempo reportados en la literatura. En el caso del BimCo-DMF los parámetros tomados fueron: temperatura = 85°C y tiempo = 72hrs [26].

Las concentraciones evaluadas fueron de 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M obteniéndose los siguientes resultados.

Para la concentración de 0.1M se observo con ayuda del microscopio óptico que se formaron dos tipos de partículas con las características mostradas en la **Tabla 1**.

Para la concentración de 0.2 M se observan las mismas dos partículas, sin embargo en este caso se observa una mayor cantidad de las partículas rosas y de un tamaño similar a las partículas moradas (**Tabla 2**).

Para la concentración de 0.3M se siguen observando las dos partículas donde el tamaño de las partículas rosas aumenta y el de las moradas disminuye. (**Tabla 3**).

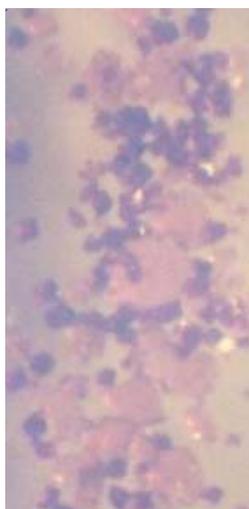
Para la concentración de 0.4 M se observa que las partículas rosas adquieren un tamaño mucho más grande mientras que las moradas disminuyen drásticamente su tamaño y su estructura es menos geométrica (**Tabla 4**)

Tabla 1. Características físicas de las partículas obtenidas a concentración de 0.1M

Partícula	Características físicas
Morada	Estructura en forma de cubos, color morado oscuro y aristas muy bien definidas.
Rosa	Estructura con geometría no uniforme, color rosa transparente y tamaños grandes en comparación con los morados.



Tabla 2. Características físicas de las partículas obtenidas a concentración de 0.2M



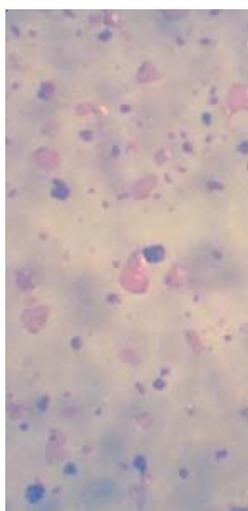
Partícula	Características físicas
Morada	Estructura en forma de cubos, color morado oscuro y aristas muy bien definidas.
Rosa	Estructura con geometría no uniforme, color rosa transparente y tamaños similares a los morados.

Tabla 3. Características físicas de las partículas obtenidas a concentración de 0.3M

Partícula	Características físicas
Morada	Estructura en forma de cubos, color morado oscuro, aristas muy bien definidas y tamaño disminuye.
Rosa	Estructura con geometría no uniforme, color rosa transparente y tamaños muy grandes en comparación con los morados.



Tabla 4. Características físicas de las partículas obtenidas a concentración de 0.2M



Partícula	Características físicas
Morada	Estructura en forma de cubos, color morado oscuro y geometría poco uniforme.
Rosa	Estructura con geometría no uniforme, color rosa transparente y tamaños muy grandes.

A partir de estos resultados se siguió a la tarea de investigar el por qué se habían obtenido estas dos estructuras y no solo una como se esperaba, con lo cual se plantearon dos posibles hipótesis mostradas a continuación:

- Que se haya obtenido el material deseado (BimCo-DMF) en dos fases diferentes, esto se pensó sabiendo que las sales de cobalto anhidras son azules y las hidratadas son rosas y guiándonos por el color de las muestras obtenidas.

- Que se haya formado un complejo de cobalto.

Para descartar la primera hipótesis, sabemos que el BimCo-DMF es insoluble en agua por lo tanto se colocó la muestra en un vaso de precipitados con agua, observándose que las partículas rosas se disuelven en el agua, mientras que las moradas son insolubles, sin embargo, algunas partículas moradas se destruyeron (**Figura 1**).

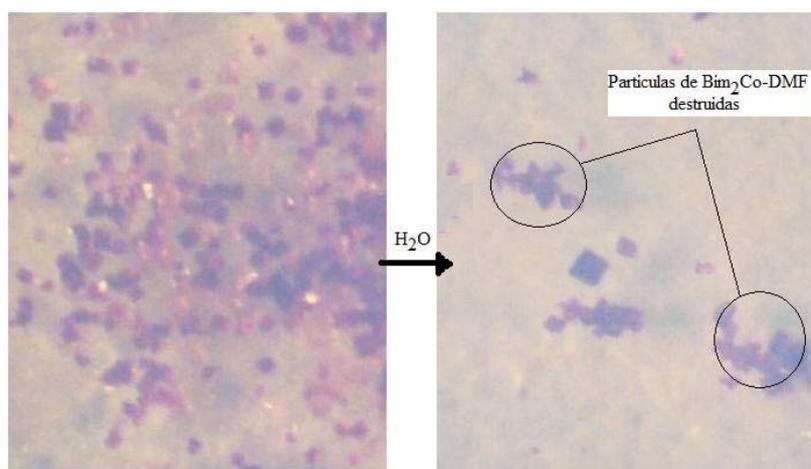


Figura 1. Destrucción de BimCo-DMF con el agua.

Para la segunda hipótesis se acudió a la técnica de espectroscopia infrarroja tratando de separar los dos diferentes tipos de partículas. Esta técnica así como las vibraciones características de los imidazolatos serán explicadas en el apartado 3.2, sin embargo con el simple hecho de ver los espectros podemos percibir que se tratan de dos compuestos totalmente diferentes ya que las bandas se encuentran a diferentes frecuencias (**Figura 2**).

Para determinar cual concentración es la más adecuada se realizó difracción de rayos x (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), las cuales serán explicadas en el apartado 3.2, sin embargo podemos decir que tras los resultados obtenidos en estas técnicas, la concentración óptima de trabajo es 0.2M.

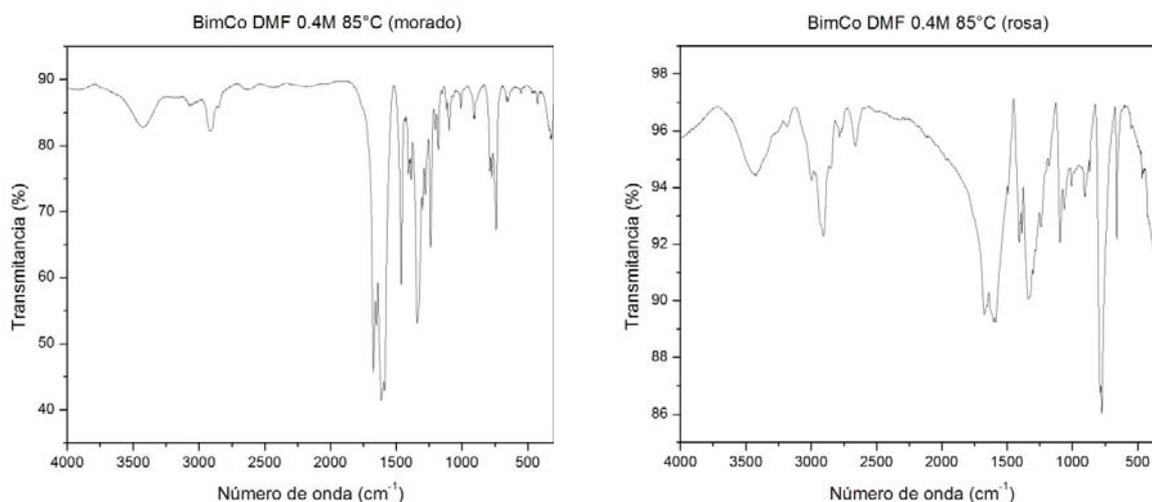


Figura 2. Espectros de infrarrojo de las dos partículas obtenidas en la síntesis de BimCo-DMF 0.4M

3.2 Caracterización de los imidazolatos porosos.

Espectroscopia Infrarroja.

El Imidazol presenta un espectro IR peculiar en el estado sólido. La vibración de valencia NH, en vez de ser un pico estrecho en la región de 3300 cm^{-1} , es una amplia absorción y muy intensa de $3000\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$, debida a las vibraciones de los fuertes puentes de hidrogeno con el Nitrógeno pirrolico y piridinico [27].

Cuando los imidazoles reaccionan con los nitratos del metal de transición la amplia absorción de $3000\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$ desaparece y la banda de vibración C-H localizada aproximadamente a los 1055 cm^{-1} se recorre a los 1085 cm^{-1} , esto debido a la transferencia del protón presente en la molécula del imidazol (**Figura 3**).

Las vibraciones características de los imidazolatos de metales de transición son las siguientes: C-H $1083\text{ a }1087\text{ cm}^{-1}$, C-H en la zona de la huella digital 952 cm^{-1} , anillo de

torsión de 672 cm^{-1} , M-H (donde M = Metal de transición en esta caso Co y Zn) $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

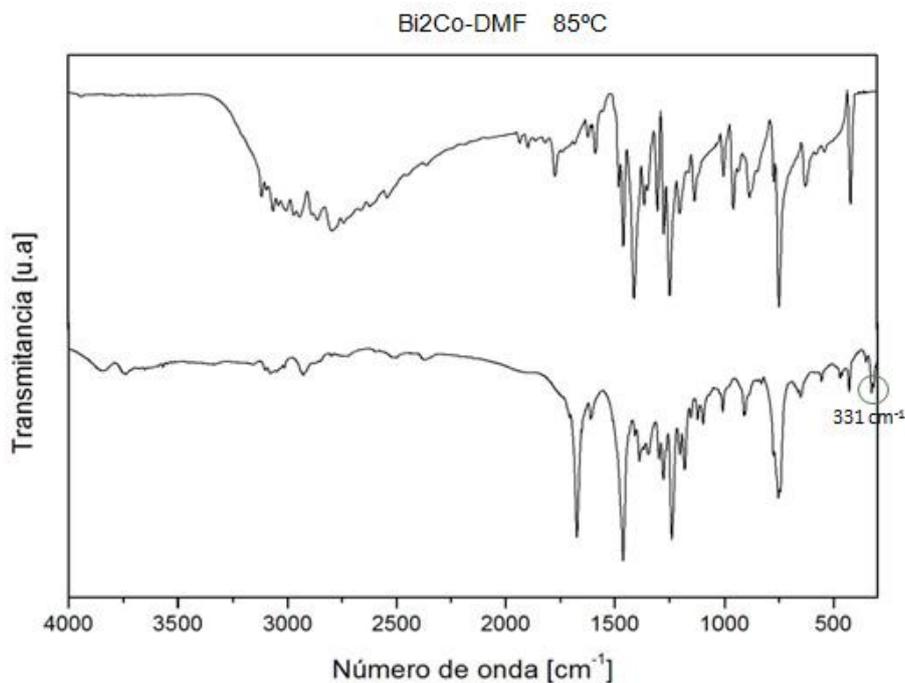


Figura 3. Espectros de infrarrojo del benzimidazol y el BimCo-DMF.

Como se puede ver en la figura anterior efectivamente las bandas debidas a los puentes de hidrogeno desaparecen y además se encuentra la vibración característica del enlace N-M (M = Metal de transición) alrededor de los $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ lo que nos indica que efectivamente se está formando el benzimidazolato de metal de transición.

A continuación se muestran en las **tablas 5 y 6** las vibraciones de enlace de cada uno de los compuestos sintetizados, en donde podemos observar que a pesar de que en algunos casos se obtuvieron polvos no precisamente se trata de imidazolatos porosos como en el caso del Etim-Zn-DMSO en donde su espectro de infrarrojo no presenta ninguna de las bandas características de este tipo de compuestos. Además es importante mencionar que para la serie de Zn las mediciones se realizaron de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, por lo cual no se puede observar la banda correspondiente al enlace M-N.

Tabla 5. Principales vibraciones de enlace de los imidazolatos y sus derivados de Co.

Vibración (cm ⁻¹) Compuesto	C-H	C-H	Ring torsion	N-M
	BimZn-DMF	1087	954	673
BimZn-DMSO	1090	946	660	-
EtimZn-DMSO	No se obtuvo el compuesto			
ImZn-DMSO	1087	954	674	-

Tabla 6. Principales vibraciones de enlace de los imidazolatos y sus derivados de Zn.

Vibración (cm ⁻¹) Compuesto	C-H	C-H	Ring torsion	N-M
	ImCo-DMF	1087	956	672
BimCo-DMF	1090	997	649	323
BimCo-DMA	1092	990	652	325

En la tabla 6 se puede observar un corrimiento hacia mayor frecuencia en el benzimidazolato de cobalto, esto es debido a la influencia del anillo aromático que presenta en su estructura.

Difracción de rayos X (DRX).

Al llegar a la caracterización por esta técnica observamos que en los difractogramas obtenidos se presentaban picos ajenos a los típicamente encontrados en este tipo de materiales, por lo cual se tuvo que retomar lo mencionado en el apartado 3.1 en relación a los dos tipos de partículas obtenidas.

Para saber la relación que existía entre estos dos tipos de partículas y el difractograma obtenido se trataron de separar las dos partículas obtenidas, clasificándolas

de la siguiente manera: moradas = cristales de BinCo-DMF 0.4M. y rosas = complejo de cobalto. En la **figura 4** podemos observar los difractogramas de las dos partículas obtenidas y podemos concluir que efectivamente las partículas rosas interfieren en el patrón de difracción del compuesto puro lo que dificulta la obtención de la estructura cristalina por difracción de rayos X en polvos.

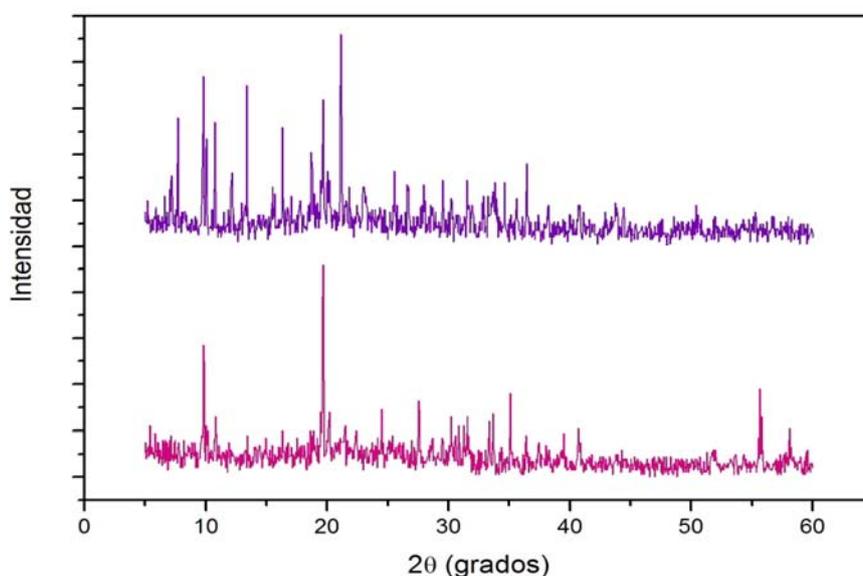


Figura 4. Difractogramas de BinCo-DMF y complejo de cobalto.

Para tratar de eliminar la interferencia de los picos del complejo de cobalto, la muestra fue lavada con agua, con lo cual el complejo fue eliminado, sin embargo los resultados obtenidos no fueron muy favorables ya que efectivamente se eliminaron las interferencias producidas por el complejo de cobalto, pero además se redujo el orden cristalino de la muestra.

Estos resultados nos indican que hay que probar si con otro tipo de solvente se puede eliminar el complejo de cobalto u optimizar aun mas las condiciones de síntesis para obtener cristales de mayor tamaño y estos puedan ser analizados por difracción de rayos X en monocristal.

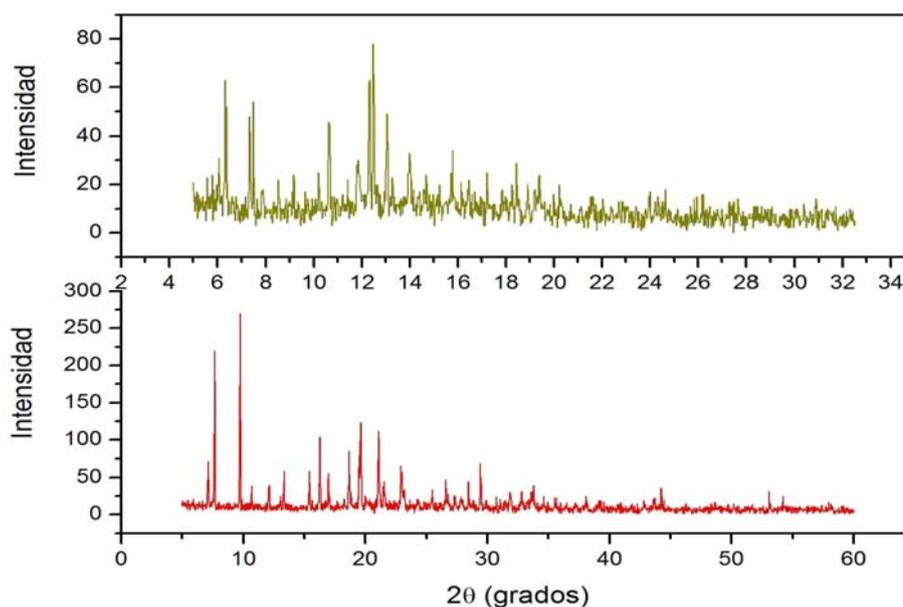


Figura 5. Difractogramas de BimCo-DMF 0.4M lavados con H₂O y DMF.

En la figura 5 se muestran los difractogramas antes y después del lavado con agua observándose que después de este proceso los picos se ensancharon y la intensidad de los picos bajo drásticamente lo cual es señal de un bajo orden cristalino.

Difracción de monocristal.

Finalmente se obtuvieron las condiciones de síntesis apropiadas para la obtención de monocristales de BimCo-DMF las cuales se muestran a continuación:

- Concentración: 0.2M
- Temperatura: 105°C
- Tiempo de reacción: 72h.

Una vez obtenidos los monocristales, estos fueron analizadas por difracción de monocristal, ya que se obtuvo el tamaño adecuado para esta técnica (0.2mm aproximadamente) obteniéndose los siguientes resultados:

Para el compuesto morado que se esperaba fuera el BimCo-DMF, se comprobó que efectivamente formo un ligando bidentado, generando una coordinación tetraédrica para el cobalto, la cual es característica de este tipo de compuestos, formándose una estructura en capas, la cual hasta el momento no se ha encontrado reportada (**Figura 6**).

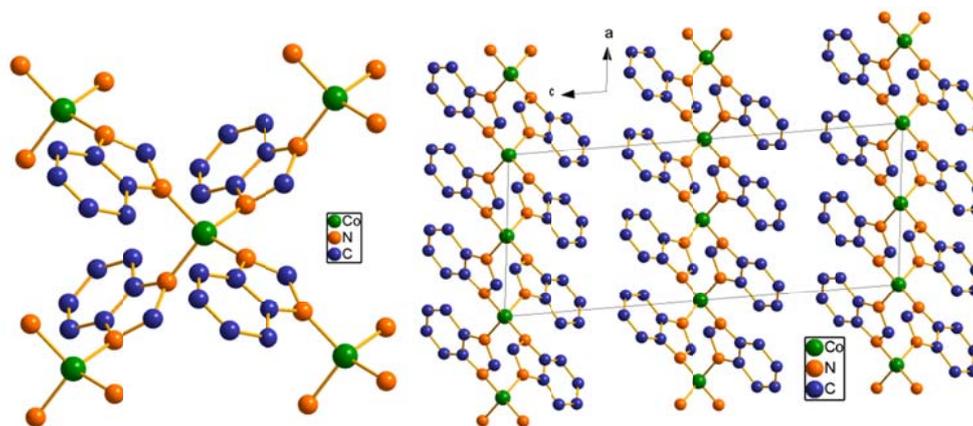


Figura 6. Distribución atómica del BimCo-DMF.

Por otro lado se contaba con una muestra sintetizada por otro grupo de investigación, la cual era un cristal de 1cm. aproximadamente, esta muestra también fue analizada por difracción de monocristal, se esperaba que fuera un imidazolato de Co y se obtuvo que el imidazol no se desprotono, por lo que el metal Co solo se enlazo al único nitrógeno disponible no formando el polímero de coordinación deseado (**Figura 7**).

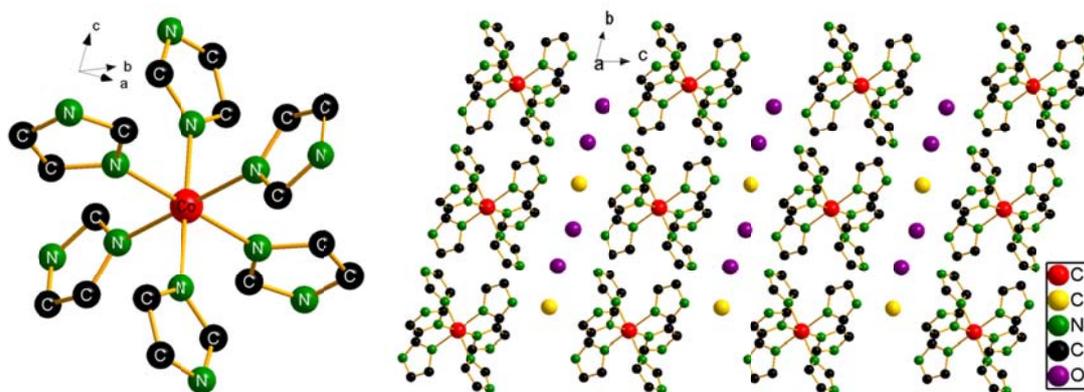
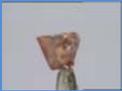


Figura 7. Distribución atómica del Imidazol no desprotonado unido al metal Co.

Con este caso nos podemos dar cuenta de un error en las síntesis de los imidazolatos de metales de transición ya que es de suma importancia que el imidazol o su derivado este desprotonado para la formación del polímero de coordinación, con estos resultados podemos concluir que los compuestos rosas que estábamos obteniendo en nuestras síntesis muy posiblemente era este tipo de compuesto.

A continuación en la **Tabla 7** se muestran los parámetros de celda obtenidos para los dos compuestos analizados por difracción de monocristal.

Tabla 7. Parámetros de celda obtenidos de las dos muestras analizadas por difracción de monocristal

	$[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  monodentado	$\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_2$  bidentado
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P -1 [2]	C 2 [5]
Parámetros de celda (Å)	a=8.81(11) b=9.081(3) c=10.586(9) $\alpha=75.08^\circ(7)$ $\beta=83.14^\circ(4)$ $\gamma=61.84^\circ(5)$	a=8.053(8) b=8.050(7) c=19.514(6) $\beta=96.12^\circ(2)$
Volumen (Å ³)	721.5(2)	1258.09(3)
Z	1	4

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

A los imidazolatos porosos sintetizados se les tomaron algunas imágenes mediante el microscopio electrónico de barrido, para corroborar físicamente la obtención de monocristales.

A continuación se muestran las micrografías de BimCo-DMF obtenidas a concentraciones de 0.1M, 0.2M, 0.3M y 0.4M, en las que se puede observar que en realidad se obtuvieron monocristales, sin embargo se encuentran mezclados con las partículas del complejo de Co formado en la síntesis solvotermal.

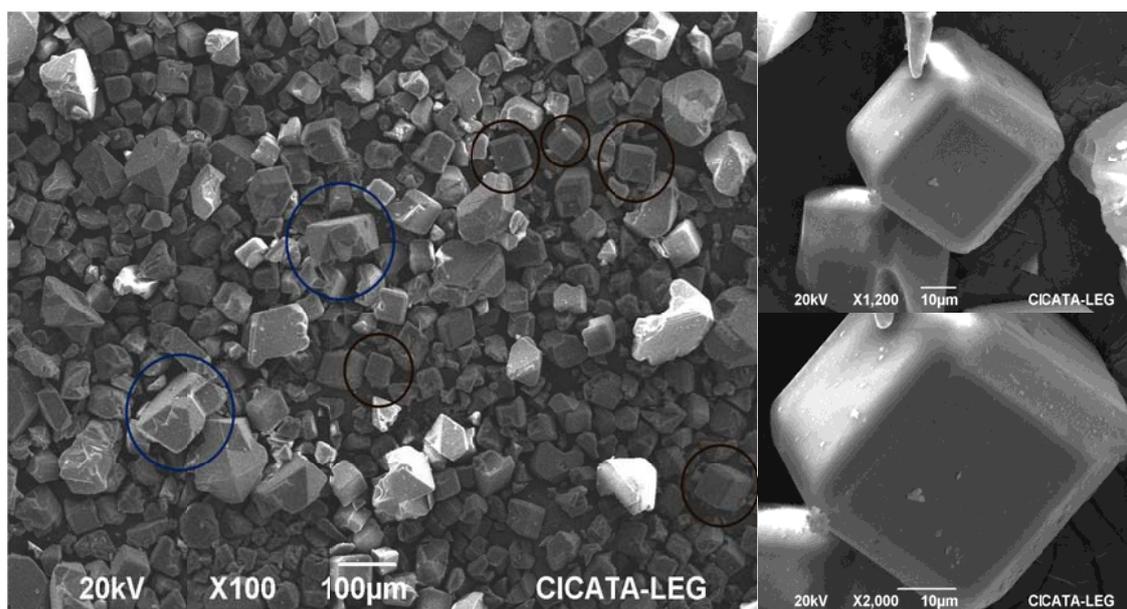


Figura 6. Micrografías de BimCo-DMF 0.1M.

En la **figura 6** se pueden observar en círculos rojos los cristales de BimCo-DMF obtenidos y a mayores aumentos podemos comprobar que en realidad se trata de un monocristal ya que sus aristas están perfectamente definidas. Se realizó una medida aproximada de los cristales tomando como base la referencia establecida en la micrografía obteniéndose que tienen un tamaño aproximado de $30\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$.

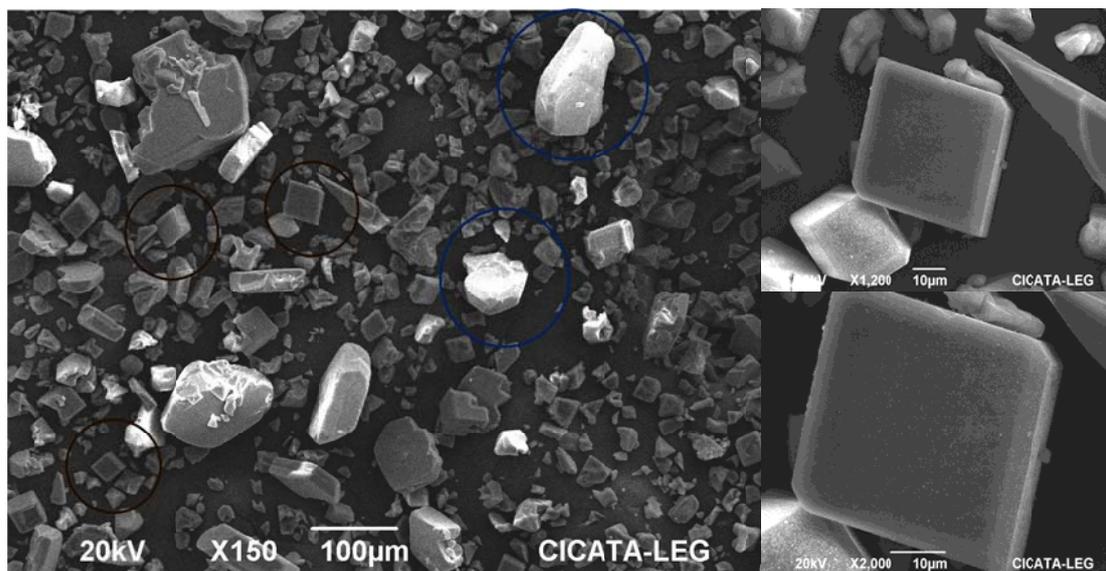


Figura 7. Micrografías de BimCo-DMF 0.2M.

En la **figura 7** se observan las micrografías de BimCo-DMF en las cuales podemos ver una estructura muy bien definida del cristal y nuevamente con la ayuda de la referencia de la micrografía se pudo determinar el tamaño del cristal el cual es de aproximadamente 40µm x 35µm.

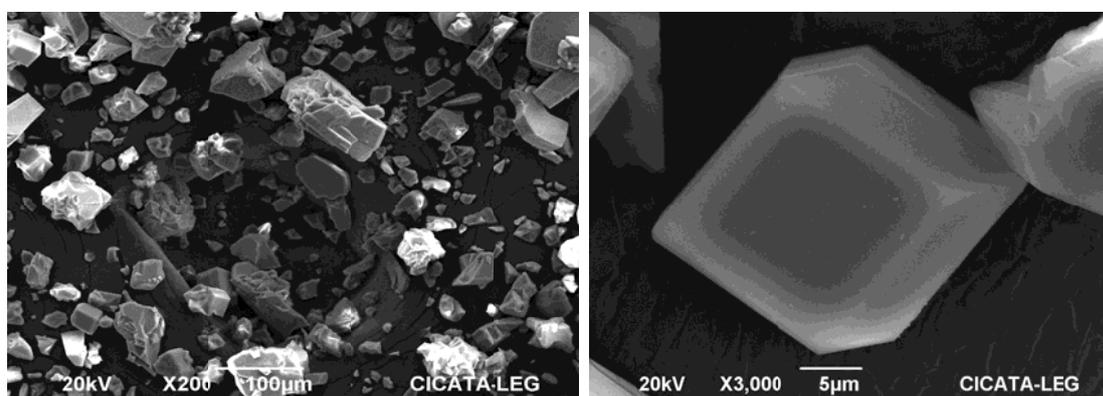


Figura 8. Micrografías de BimCo-DMF 0.3M.

En la **figura 8** podemos observar que los cristales de BimCo-DMF 0.3M disminuyen su tamaño y es menor la cantidad de cristales obtenidos, es decir, predomina el complejo de cobalto. Realizando las mediciones se obtiene un tamaño aproximado de 15µm x 10µm.

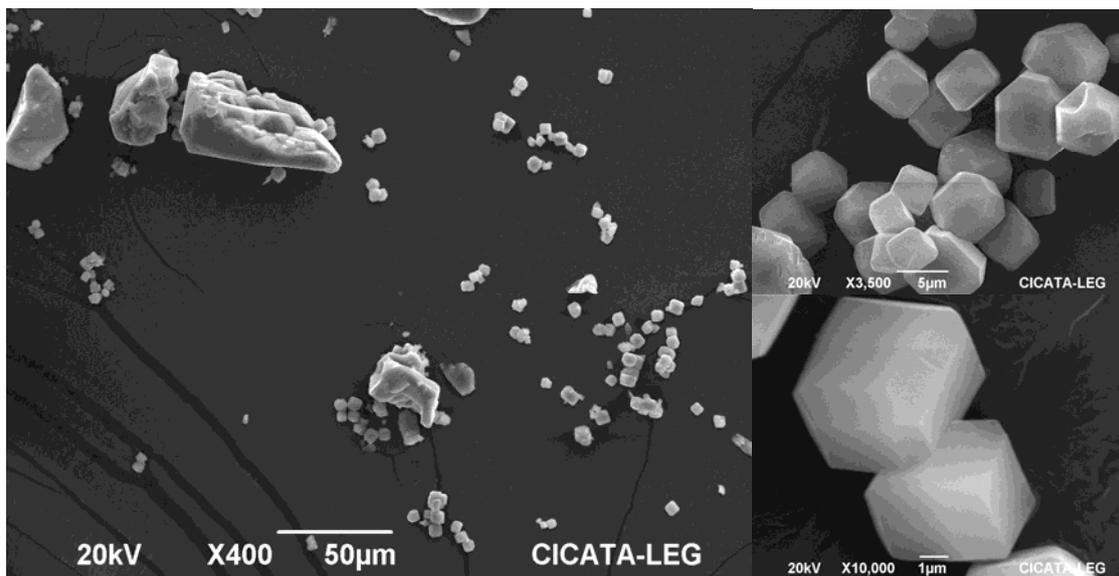


Figura 9. Micrografías de BimCo-DMF 0.4M.

En la **figura 9** se puede observar que el tamaño de los cristales redujo drásticamente obteniéndose un tamaño aproximado de $4\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$.

Con los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido se puede decir que la concentración óptima para el crecimiento de BimCo-DMF es de 0.2M ya que fue la concentración en la que se obtuvo el mayor tamaño de los cristales, sin embargo aun son pequeños para realizarles difracción de monocristal por lo cual es necesario variar otro parámetro y en este caso se propone aumentar la temperatura para reducir la formación de núcleos en el proceso de cristalización.

Conclusiones.

- Se optimizó el tiempo de reacción para diferentes sistemas de imidazolatos y benzoimidazolatos de metales de transición obteniéndose un tiempo promedio de reacción de 72hrs.
- Se desarrolló un método para la síntesis solvotermal en el cual se dejaron fijos dos parámetros: temperatura y tiempo. Variando la concentración de los reactivos se obtuvieron resultados favorables ya que se encontró la concentración óptima de trabajo para la formación de monocristales de BimCo-DMF.
- Se evaluó el papel de tres diferentes solventes: DMF, DMA y DMSO, encontrándose que el más favorable para la síntesis de imidazolatos porosos es la DMF.

Recomendaciones.

- Realizar experimentaciones modificando temperaturas para ver la influencia de esta en el tamaño de los cristales.
- Realizar experimentaciones con otros metales de transición.
- Realizar experimentaciones incluyendo en la síntesis agentes de estructura.
- Tratar de optimizar el tiempo modificando temperatura.

Bibliografía.

- [1] Debus, H., Ann.107, 199 (1858)
- [2] Klaus Hofmann, “Imidazol and Its Derivatives Part1”, Interscience Publishers LTD., London, 1953, pp 3
- [3] Fortún Abete, J. Antifúngicos: azoles, imidazoles, Medicine 1998; 7(91): pp 4231
- [4] Hückel, W., Datow, J., and Simmersbach, E., Z. phys. chem. 186A, 129 (1940)
- [5] G. M. Bandger, “Aromatic Character and Aromaticity”, Cambridge University Press, London, 1967, pp 1-37
- [6] Richard J. Sundberg and R. Bruce Martin, Chemical Reviews, 1974, Vol. 74, No.4
- [7] Seyhan Ege “Química Orgánica Estructura química y Reactividad Tomo II” Reverté S.A. pp. 1064-1066
- [8] Steve Scheiner and Manyin Yi J. Phys. Chem. 1996, 100, 9235-9241
- [9] J.A. Joule and K. Mills, “Heterocyclic Chemistry”, Blackwell Publishing, 399-412
- [10] José Fernández-Bertrán, Lila Castellanos-Serra, Yee-Madeira and Edilso Reguera, Journal of Solid State Chemistry 147, 561-564 (1999)
- [11] Yun-Qi Tian, Hai-Jun Xu, Lin-Hong Weng, Zhen-Xia Chen, Dong-Yuan Zhao and Xiao-Zeng You, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 1813_1816
- [12] María Teresa Olgún Gutiérrez “Zeolitas: Características y Propiedades” Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
- [13] Alonso Zeledón, Revista Geológica de América Central, 2004, Costa Rica.
- [14] http://www.quiminet.com/ar7/ar_S%2522%25FD%2591%25B6%25B04j.htm.
- [15] Xiao-Chun Huang, Yan-Yong Lin, Jie-Peng Zhang, and Xiao-Ming Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1557 –1559
- [16] Hui Wu, Wei Zhou and Taner Yildirim, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5314-5315
- [17] Bo Wang, Adrien P. Côté, Hiroyasu Furukawa, Michael O’Keeffe & Omar M. Yaghi, Nature, Vol. 453, 8 May 2008
- [18] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Côté, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe and Omar M. Yaghi, Edited by Jack Halpern, University of Chicago, Chicago, IL, and approved May 22, 2006

- [19] Park, K.S. “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, Proc. Natl Acad. Sci. USA, 103, 10186-10191, 2006
- [20] Rahul Banerjee, Anh Phan, Bo Wang, Sciencemag, Vol. 319, 939-943
- [21] Yun-Qi Tian, Zhen-Xia Chen, Li-Hong Weng, Hui-Bin Guo, Song Gao and Dong Yuan Zhao, Inorganic Chemistry, Vol. 43, No. 15, 2004
- [22] E.J.P. Feijen, B. Matthijs, P.J. Grobet, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 165; M.W. Anderson, N. Hanif, J.R. Agger, C.Y. Chen, S.I. Zones, Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 167.
- [23] J.G. De Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. 102 (2002) 4093; C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, K. Truyens, F. Verspeurt, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Stud. Surf. Sci. Catal. 129 (2000) 139.
- [24] E.N. Coker, J.C. Jansen, F. DiRenzo, F. Fajula, J.A. Martens, P.A. Jacobs Jr., A. Sacco, Micropor. Mesopor. Mater. 46 (2001) 223.
- [25] K.R. Franklin, B.M. Lowe, Zeolites 8 (1988) 495.