

CPD 262

24

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO EN QUÍMICA APLICADA
MENCIÓN ESTUDIO DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

**Síntesis de Carboxilatos Metálicos preparados por medio de Molienda,
Molienda Asistida por Solventes y Caracterización por Espectroscopía
Infrarroja, Termogravimetría y Difracción de Rayos-X en muestra
Policristalina**

www.bdigital.ula.ve

DONACION

Realizado por: Lic. Luis Edgardo León Liscano
Tutor: Prof. Graciela Díaz de Delgado

Mérida, Octubre de 2014

SERBIULA
Tullo Fabres Coraero

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY - NC - SA 3.0 VE)

Agradecimientos

Deseo agradecer a todos los miembros del Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Los Andes, en especial a la Profesora Graciela Díaz de Delgado, por permitirme la realización de este trabajo. Así como a la Profesora Belkis Ramírez, por el apoyo prestado durante el transcurso del mismo.

Agradezco a diferentes personas que colaboraron de manera fundamental para el desarrollo de este trabajo, entre las cuales destaco: A MSc. Marlin Villarroel (Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad de Los Andes), por el registro de los Análisis Térmicos. A MSc. Iris Santos (Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes), por permitirme la realización de los Espectros Infrarrojos. A Carolina Zavala (Laboratorio de Química 21 y Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes), por permitirme el uso de algunas facilidades existentes en esa dependencia. A el Profesor Andrés Eloy Mora y al Sr. Jorge Fernández del Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales (LAQUEM), de la Universidad de Los Andes, por la realización de las micrografías de algunos de los materiales estudiados.

Agradezco de manera especial la colaboración del Dr. Reinaldo Atencio y del Lic. Miguel Ángel Ramos del Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X (LABDFRX) de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales (UCEM) del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), por el apoyo en la toma de datos de difracción de Rayos-X en Muestras Policristalinas.

Debo también agradecer a la Dra. Maren Pink del Indiana University Molecular Structure Center (IUMSC), Bloomington, IN, EUA, por la toma de datos de Monocristal en el equipo Bruker APEX II Duo del IUMSC y en el Advanced Photon Source (APS) de Argonne National Laboratory, Argonne, IL, EUA, a través del Programa Service Crystallography at the Advanced Photon Source (SCrAPS). Datos utilizados para la determinación estructural de la segunda fase del ácido metil maléico o ácido citracónico.

Financiamiento

Se agradece el apoyo del FONACIT por el financiamiento al Laboratorio de Cristalografía a través del Proyecto LAB-97000821 “Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X”:

Agradezco el apoyo del FONACIT, por medio de la Misión Ciencia, Convocatoria 2006, por el financiamiento de mis estudios de Postgrado.

Se agradece el financiamiento del FONACIT para la adquisición del Difractómetro Bruker D8 Focus de la UCEM-INZIT con recursos del proyecto de investigación No. G-20050000433, titulado “DESARROLLO DE SECUESTRANTES PARA LA REMOCIÓN DE H₂S DEL GAS NATURAL”.

El acceso a ChemMatCARS Sector 15 a través del programa SCrAPS está financiado mayoritariamente por la National Science Foundation/Department of Energy/EUA bajo el proyecto número NSF/CHE-0822838. El uso del Advanced Photon Source está financiado por el U.S. Department of Energy/Office of Science/Office of Basic Energy Sciences, bajo Contrato No. DE-AC02-06CH11357.

Resumen.

Los resultados obtenidos de las diferentes reacciones por vía molienda (MSS) y molienda asistida por solventes (MAS), adicionan algunos ejemplos de complejos metal-orgánicos preparados por estas metodologías. En particular, presentamos la síntesis de los complejos de $\text{Ni(iso)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(iso)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn(iso)(nic)}]_n$, $\{\text{Ba(iso)(H}_2\text{O)}_6\}[\text{iso}]$, y **Baadipato**, donde (iso: ácido 4-piridincarboxílico), (nic: ácido 3-piridincarboxílico), (adipato: ácido hexanodióico), los cuales se prepararon por medio de la molienda sin solvente. La caracterización de estos complejos indica que las reacciones realizadas por medio de molienda sin solvente, son efectivas cuando los reactivos de partida presentan algún grado de hidratación. En particular se utilizaron los acetatos de níquel y cobalto tetrahidratados, el acetato de zinc dihidrato y el hidróxido de Bario Octahidratado. Este resultado se ajusta al comportamiento establecido el cual está documentado en la literatura. Además de la síntesis por vía molienda, algunas de éstas combinaciones (en particular, las reacciones a partir del ácido isonicotínico con acetato de níquel tetrahidratado e hidróxido de Bario Octahidratado respectivamente), mostraron ser autosustentables, es decir, basta sólo realizar una mezcla de los reactivos de partida (los reactivos deben estar en forma de polvo) para que se produzcan las reacciones. Elemento que no se ha descrito en los artículos sobre síntesis de complejos metal-orgánicos por vía molienda.

Por otra parte, las reacciones que se realizaron por molienda asistida por solventes, produjeron los complejos $\text{Ni(nic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(nic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu(nic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn(nic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn(iso)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Donde, (BTC: 1,3,5-benzenotricarboxílico). Para las reacciones realizadas a partir de óxido de cinc se realizaron varias experiencias, utilizando solventes de diferente polaridad, en particular agua, etanol y *n*-heptano. Como resultado, el efecto del solvente en principio parece actuar sobre la solubilidad de los ácidos carboxílicos, observándose que a medida que aumentamos la polaridad del solvente se favorece la formación de los productos.

De la exploración inicial de los posibles materiales a utilizar como reactivos de partida, logramos identificar, caracterizar y determinar la estructura de una segunda fase del ácido metil maléico o ácido citracónico.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 1. Introducción

	Página
1.1. Introducción.....	2
1.2. Bibliografía.....	11

CAPÍTULO 2. Síntesis de complejos metal-orgánicos por vía molienda y molienda asistida por solvente

2	Presentación de los resultados del artículo “An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insight and trends” reportado por Pichon y James.....	13
	Presentación de los resultados del artículo “Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)” publicado por Tomislav Friščić y László Fávián.....	25
2.2.	Bibliografía.....	33

CAPÍTULO 3. Métodos de síntesis.

3.	Metodologías de síntesis.....	35
3.1	Reacciones “mecanoquímicas”.....	35
3.2	Cristalización a partir de soluciones.....	56
3.2.1	Soluciones Sobresaturadas.....	56
3.2.2	Nucleación.....	61
3.2.3	Crecimiento Cristalino.....	64
3.3.	Bibliografía.....	68

CAPÍTULO 4. Técnicas de caracterización y determinación estructural.

4.1	El estado sólido.....	73
4.2	Espectrofotometría Infrarroja.....	74

4.3	Análisis Térmicos.....	77
4.4.	Técnicas de Difracción de rayos-X.....	79
4.4.1.	Principios de Cristalografía.....	79
4.4.2.	Difracción de rayos-X.....	82
4.4.3.	Difracción de rayos-X en muestra policristalina.....	85
4.4.4.	Difracción de rayos-X de monocristal.....	94
4.5.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	106
4.6.	Bibliografía.....	118

CAPÍTULO 5. Propuesta de trabajo y objetivos

5.1	Propuesta de trabajo.....	120
5.2	Objetivos.....	121

CAPÍTULO 6. Resultados, discusión y conclusiones.

6.1	Síntesis de los complejos de níquel, cobalto por vía molienda y de los complejos de cobre y cinc por vía molienda asistida por solvente del ácido 4-piridincarboxílico.....	123
6.2.	Síntesis por vía molienda asistida con gotas de solvente de los complejos de cobalto, níquel, cobre y cinc del ácido 3-piridincarboxílico.....	140
6.3.	Síntesis por vía molienda sin solvente y asistidas con gotas de solvente del polímero de coordinación $[Zn(iso)(nic)]_n$	156
6.4.	Síntesis de complejos metálicos por vía molienda y molienda asistida con solvente a partir de los ácidos 3-piridincarboxílico, 4-piridincarboxílico, 1,3,5-benzenotricarboxílico y óxido de cinc.....	164
6.5.	Síntesis de complejos metálicos por vía molienda y síntesis a temperatura ambiente a partir de los ácidos 4-piridincarboxílico, hexanodióico con Hidróxido de Bario Octahidratado.....	191
6.6.	Discusión y conclusiones generales sobre las reacciones vía molienda sin solvente y molienda asistidas con solventes.....	204
6.7.	Conclusiones.....	208
6.8.	Bibliografía.....	210

CAPÍTULO 7. Material suplementario

7.1 Material suplementario A.....	214
-----------------------------------	-----

LISTA DE TABLAS.

	Página
Tabla 1 Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos $Zn_2(succ)(ina)_2$ (1) y $Zn_2(fum)(ina)_2$ (2).....	3
Tabla 2 Parámetros cristalográficos reportados para los complejos $Zn_2(succ)(ina)_2$ (1) y $Zn_2(fum)(ina)_2$ (2).....	4
Tabla 3 Parámetros cristalográficos reportados para los compuestos $[Zn(Cl)_2(gabapentina)_2]$ (1) y $[Cu(Cl)_2(gabapentina)_2]$ (2).....	8
Tabla 4 Descripción de los resultados de las transformaciones mecanoquímicas entre las sales de cobre y los compuestos utilizados como ligandos.....	22
Tabla 5 Descripción de los resultados de las combinaciones de las sales de Níquel y los compuestos utilizados como pro-ligandos.....	23
Tabla 6 Descripción de los resultados de las combinaciones de las sales de Cinc y los compuestos utilizados como ligandos.....	23
Tabla 7 Resumen de las combinaciones que produjeron materiales en forma de pasta	24
Tabla 8 Parámetros cristalográficos de los polímeros de coordinación en discusión...	32
Tabla 9 Parámetros de molienda seleccionados para el proceso de amorfización del compuesto $NiTi_2$	53
Tabla 10 Modos de absorción del ácido isonicotínico.....	75
Tabla 11. Bandas de absorción en el infrarrojo para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.....	76
Tabla 12. Pérdida de masa asociada a cada transición para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.....	79
Tabla 13. Sistemas cristalinos y sus requerimientos de simetría, relaciones paramétricas y tipos de redes asociadas a cada sistema cristalino.....	81
Tabla 14. Parámetros cristalográficos para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado	93
Tabla 15. Parámetros cristalográficos reportados para el isonicotinato de estroncio hexahidratado.....	104
Tabla 16. Parámetros de celda de los complejos reportados <i>trans</i> -tetraacuabis (N-4-piridincarboxilato) níquel(ii).....	124
Tabla 17. Condiciones de las moliendas para la síntesis del complejo <i>trans</i> -tetraacuabis (N-4-piridincarboxilato) níquel(ii).....	125
Tabla 18. Reportes en el CSD de complejos de cobalto del ácido isonicotínico.....	126

Tabla 19.	Condiciones de reacción para la síntesis del complejo de cobalto del ácido isonicotínico.....	127
Tabla 20.	Parámetros cristalográficos reportados para los complejos de cobre del ácido isonicotínico.....	133
Tabla 21.	Condiciones para las síntesis del complejo de cobre del ácido isonicotínico	133
Tabla 22.	Reportes en el CSD de complejos de cinc del ácido isonicotínico.....	137
Tabla 23.	Parámetros cristalográficos de los complejos de níquel del ácido nicotínico	140
Tabla 24.	Condiciones de las reacciones para el complejo $Ni(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$	141
Tabla 25.	Bandas de absorción en el IR de los complejos de níquel del ácido nicotínico	141
Tabla 26.	Parámetros Cristalográficos para el complejo de cobalto del ácido nicotínico	146
Tabla 27.	Condiciones de las para la síntesis del complejo $Co(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$	147
Tabla 28.	Bandas de absorción en el IR de los complejos sintetizados.....	147
Tabla 29.	Parámetros cristalográficos reportados para el complejo de cobre del ácido nicotínico.....	150
Tabla 30.	Parámetros cristalográficos reportados para el complejo <i>trans</i> -tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii).....	153
Tabla 31.	Parámetros cristalográficos reportados para le compuesto $[Zn(iso)(nic)]_n$	156
Tabla 32.	Cantidades de reactivos utilizadas en las experiencias realizadas.....	157
Tabla 33.	Cantidades de reactivos utilizadas y condiciones de reacción <i>trans</i> -tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii).....	165
Tabla 34.	Bandas de absorción características del complejo <i>trans</i> -tetraacuobis(nicotinato) de cinc.....	166
Tabla 35.	Frecuencias de estiramientos del grupo carboxílico de algunos acetatos metálicos.....	167
Tabla 36.	Condiciones de reacción para la síntesis del $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$	170
Tabla 37.	Cantidades utilizadas para las síntesis del complejo <i>trans</i> -tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii).....	172
Tabla 38.	Bandas de absorción en el infrarrojo del compuesto sintetizado por molienda asistida con agua.....	173
Tabla 39.	Condiciones de reacción para la síntesis del $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$	176
Tabla 40.	Cantidades de reactivos utilizadas y condiciones de reacción para la síntesis del complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$	178
Tabla 41.	Bandas de absorción del complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$	179
Tabla 42.	Parámetros cristalográficos reportados para el complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$...	182
Tabla 43.	Cantidades de reactivos utilizadas y condiciones de reacción.....	182
Tabla 44.	Bandas de absorción en el infarrojo parra el complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$	184

Tabla 45.	Evaluación del efecto de la cantidad de agua sobre la síntesis del complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$	186
Tabla 46.	Parámetros cristalográficos reportados para el complejo $\{[Ba(in)(H_2O)_6][in]\}$	191
Tabla 47.	Cantidades utilizadas para la síntesis del complejo $\{[Ba(in)(H_2O)_6][in]\}$	192
Tabla 48.	Bandas de absorción en el infrarrojo para el complejo $\{[Ba(in)(H_2O)_6][in]\}$...	193
Tabla 49.	Cantidad de reactivos utilizadas en la mezcla del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado.....	197
Tabla 50.	Parámetros cristalográficos reportados para el complejo $BaC_6H_8O_4$	199
Tabla 51.	Condiciones de reacción para la síntesis del adipato de bario por medio de molienda sin solvente y en solución.....	199
Tabla 52.	Bandas en el infrarrojo para los materiales sintetizados por vía molienda y en solución.....	201
Tabla 53.	Efecto del tamaño de partícula sobre la solubilidad para los compuestos sulfato de bario $BaSO_4$ y sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$	205

LISTA DE FIGURAS.

	Página	
Figura 1.	Vista del entorno de los átomos de cinc para los complejos $Zn_2(succ)(ina)_2$ (1) (a) y $Zn_2(fum)(ina)_2$ (2) (b).....	5
Figura 2.	Láminas 2D constituidas por $[Zn_2(ina)_4]_n$ para los complejos (1) (a) y (2) (b)	5
Figura 3.	Vista de las redes tridimensionales (a) (1) y (b) (2).....	6
Figura 4.	Descripción de dos redes 3D interpenetradas.....	6
Figura 5.	Esfera de coordinación del centro metálico para el compuesto $[Zn(Cl)_2(gabapentina)_2]$	8
Figura 6.	Comparación entre el patrón de polvo experimental (superior) y el patrón de polvo calculado para el compuesto (1).....	9
Figura 7.	Esfera de coordinación del centro metálico para el complejo $[Cu(Cl)_2(gabapentina)_2]$ (2).....	9
Figura 8.	Comparación entre el patrón de polvo experimental (superior) y el patrón de polvo calculado para el compuesto (2).....	10
Figura 9.	Comparación entre el patrón de difracción registrado para la transformación Mecanoquímica y los reactivos de partida HINA y $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$	14
Figura 10.	Comparación entre los patrones de polvo registrado para esta transformación mecanoquímica y calculado a partir de datos de monocristal reportados por Liu y colaboradores.....	15
Figura 11.	Comparación entre los patrones de difracción de polvo de los complejos registrado luego del calentamiento y calculados a partir de los datos de monocristal reportados por Lu y colaboradores.....	16
Figura 12.	Vista de la estructura del complejo solvatado $Cu(INA)_2 \cdot 2H_2O$	16
Figura 13.	Vista de la estructura del material desolvatado $Cu(INA)_2$	17
Figura 14.	Comparación entre el patrón de difracción del material obtenido de la	

	transformación Mecanoquímica y los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17
Figura 15.	Comparación entre el patrón de polvo del material registrado y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal reportado por Liu y colaboradores.....	18
Figura 16.	Comparación de los patrones de difracción del material obtenido y de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19
Figura 17.	Comparación entre el patrón de polvo del material sintetizado y los patrones de difracción de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20
Figura 18.	Comparación entre el patrón del material obtenido luego la transformación mecanoquímica y los patrones de polvo de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{acac})_2$	21
Figura 19.	Comparación entre el patrón de difracción del material obtenido y de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{F}_6\text{acac})_2$	21
Figura 20.	Comparación entre el patrón de difracción del material obtenido y de los reactivos de partida HINA y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	22
Figura 21.	Esquema de las transformaciones mecanoquímicas asistidas con solventes para los polímeros de coordinación.....	26
Figura 22.	Patrones de difracción de polvo de los materiales obtenidos luego de las transformaciones mecanoquímicas para la síntesis de los polímeros de coordinación, el patrón de difracción del óxido de cinc y los patrones de difracción calculados a partir de los datos de difracción de rayos-X de monocristal.....	27
Figura 23.	Vista del polímero de coordinación (1).....	29
Figura 24.	Termograma del material obtenido luego de la molienda entre el ZnO , ácido fumárico adicionando una mezcla etanol:agua (1:1).....	30
Figura 25.	Vista a lo largo del eje <i>a</i> del compuesto $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31
Figura 26.	Esquema de contacto entre los sólidos (N) naftaleno y (P) ácido pícrico...	46
Figura 27.	Representación de la reacción naftaleno-ácido pícrico en la superficie de contacto entre los sólidos.....	46
Figura 28.	Descripción del mecanismo de propagación para el compuesto naftaleno-ácido pícrico.....	46
Figura 29.	Esquema de la unidad de propagación de la reacción naftaleno-ácido pícrico.	47
Figura 30.	Esquema de cristalización del compuesto carbamazepina-sacarina por vía molienda sin solvente.....	49
Figura 31.	Desarrollo de la fracción amorfa del NiTi_2 en función del tiempo de molienda.....	54
Figura 32.	Desarrollo de la fase amorfa del sistema NiTi_2 en función de la energía específica transmitida.....	55
Figura 33.	Diagrama que muestra los estados de una solución.....	58
Figura 34.	Diagrama del cambio de la energía libre debido a la formación de núcleos en función del tamaño del núcleo.....	64
Figura 35.	Representación del crecimiento cristalino con velocidad de crecimiento constante.....	65
Figura 36.	Representación de crecimiento cristalino con velocidad de crecimiento variable.....	66
Figura 37.	Celda unidad circunscrita en una red.....	73

Figura 38.	Espectro Infrarrojo del ácido isonicotínico.....	75
Figura 39.	Espectro Infrarrojo del Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.....	76
Figura 40.	Termograma del Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.....	78
Figura 41.	Ley de Bragg.....	83
Figura 42.	Celda ortorrómbica y su celda recíproca.....	84
Figura 43.	Descripción de la esfera de Ewald.....	85
Figura 44.	Curva de dispersión atómica para el Cu, Cu ⁺¹ y Cu ⁺²	89
Figura 45.	Efecto del movimiento térmico sobre el factor de dispersión del cobre.....	90
Figura 46.	Representación del fenómeno de extinción.....	92
Figura 47.	Patrón de difracción de polvo para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.....	93
Figura 48.	Descripción de un difractor de 4 círculos.....	96
Figura 49.	Esquema de un goniómetro de cuatro círculos, (a) cuando $\chi = 90^\circ$, (b) cuando $\chi = 0^\circ$	96
Figura 50.	Coordinación alrededor del átomo de estroncio y poliedro de coordinación para el isonicotinato de estroncio hexahidratado.....	105
Figura 51.	Vista a lo largo del eje c del isonicotinato de estroncio hexahidratado.....	105
Figura 52.	Comparación entre los patrones de difracción de polvo registrado, calculado (datos León, L) y calculado reportado por Chen y colaboradores.....	106
Figura 53.	Descripción de los elementos básicos de una columna de electrones.....	107
Figura 54.	Diagrama de la desmagnificación del haz de electrones.....	108
Figura 55.	Representación de un detector E-T.....	109
Figura 56.	Esquema de la emisión de electrones (retrodispersados y secundarios) bajo dos condiciones diferentes.....	111
Figura 57.	Colecta de electrones secundarios (líneas discontinuas) y retrodispersados (líneas sólidas) a partir de una superficie irregular.....	112
Figura 58.	Descripción del origen de los rayos-X continuos.....	114
Figura 59.	Esquema de la producción de rayos-X característicos y electrones Auger.....	115
Figura 60.	Espectro de rayos-X para el Cobre.....	115
Figura 61.	Comparación de los patrones de difracción del complejo obtenido por medio de 10 minutos de molienda y el patrón de polvo calculado a partir de los datos reportados por Batten y colaboradores.....	128
Figura 62.	Representación de la estructura del complejo de níquel del ácido isonicotínico.....	128
Figura 63.	Micrografías de los complejos TMQME1 (a), TMQME2 (b) y TMQME3 (c) a una magnificación de 15000X.....	129
Figura 64.	Comparación entre el patrón de polvo del complejo (TMQMECo3), con el patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal.....	130
Figura 65.	Representación de la estructura del complejo de cobalto del ácido isonicotínico.....	130
Figura 66.	Micrografías de los materiales obtenidos a diferentes tiempos de molienda.....	131
Figura 67.	Seguimiento de las moliendas. Patrones de difracción de polvo de arriba hacia abajo: ácido isonicotínico, acetato de cobre monohidratado, moliendas con gota de solvente a 10 y 30 minutos de molienda respectivamente, patrones de polvo calculados a partir de datos de difracción de rayos-X de monocristal.....	134
Figura 68.	(a) Diagramas moleculares del complejo de cobre trihidratado y	135

	tetrahidratado (a) y (b) respectivamente.....	
Figura 69.	(a) Celdas unidad de los complejos de cobre trihidratado y tetrahidratado (a) y (b) respectivamente.....	135
Figura 70.	Seguimiento de las moliendas. Patrones de difracción de polvo de arriba hacia abajo: ácido isonicotínico, acetato de cinc dihidratado, molienda con gota de solvente 30 minutos de molienda, patrón de polvo calculado a partir de datos de difracción de rayos-X de monocristal.....	138
Figura 71.	Diagrama molecular del complejo <i>trans</i> -tetraacuabis(N-4-piridincarboxilato) de cinc (ii).....	139
Figura 72.	Celda unidad del complejo <i>trans</i> -tetraacuabis(N-4-piridincarboxilato) de cinc (ii).....	139
Figura 73.	Seguimiento de las moliendas. Patrones de difracción de polvo de arriba hacia abajo: acetato de níquel tetrahidratado, ácido nicotínico, molienda a 10, 20 y 30 minutos de molienda respectivamente, patrón de polvo calculado a partir de datos de difracción de rayos-X en monocristal.....	142
Figura 74.	Cambio de color en la reacción del complejo de níquel. De izquierda a derecha: Los reactivos de partida, mezcla luego de 1 minuto de molienda, mezcla luego de 30 minutos de molienda.....	143
Figura 75.	Comparación de los patrones de difracción del complejo a diferentes condiciones. De arriba hacia abajo: ácido nicotínico, acetato de níquel tetrahidratado, complejo sin tratamiento térmico, complejo con tratamiento térmico, patrón de polvo calculado a partir de datos reportados por Batten y colaboradores.....	144
Figura 76.	Representación del complejo <i>trans</i> -Tetraaquabis(piridin-3-carboxilato-N) de níquel(ii).....	145
Figura 77.	Representación de la celda unidad del complejo del <i>trans</i> -bis(nicotinato) de níquel(ii).....	145
Figura 78.	Seguimiento de las moliendas. Patrones de difracción de polvo de arriba hacia abajo: ácido nicotínico, acetato de cobalto tetrahidratado, reacciones a 10, 20 y 30 minutos de molienda respectivamente, patrón de polvo calculado a partir de datos de difracción de rayos-X en monocristal.....	148
Figura 79.	Diagrama del complejo de cobalto del ácido nicotínico.....	149
Figura 80.	Representación de la celda unidad del complejo de cobalto del ácido nicotínico.....	149
Figura 81.	Comparación de los patrones de difracción de los materiales de la reacción. De arriba hacia abajo: ácido nicotínico, acetato de cobre monohidratado, material obtenido, patrón calculado a partir de los datos reportados por Waizumi y colaboradores.....	151
Figura 82.	Diagrama molecular del complejo de cobre del ácido nicotínico, tomando datos reportados por Waizumi y colaboradores.....	152
Figura 83.	Representación de la celda unidad del complejo de cobre del ácido nicotínico tomando los datos reportados por Waizumi y colaboradores.....	152
Figura 84.	Comparación entre los reactivos de partida, el material obtenido y el patrón de polvo calculado. De arriba hacia abajo: ácido nicotínico, acetato de cinc dihidratado, complejo obtenido, patrón de polvo calculado.....	154
Figura 85.	Diagrama del complejo de cinc del ácido nicotínico.....	155
Figura 86.	Diagrama de la celda unidad del complejo de cinc del ácido nicotínico.....	155

Figura 87.	Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de las experiencias realizadas. De arriba hacia abajo: sin solvente, usando agua, usando etanol, usando <i>n</i> -heptano.....	158
Figura 88.	(a) Reactivos de partida, (b) mezcla luego de 1 minuto de molienda, (c) mezcla luego de adición de gotas de agua y amasado (3 min. Aprox.), (d) material luego de 30 minutos de molienda.....	159
Figura 89.	Comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida y los materiales obtenidos por vía molienda y molienda asistida con solvente. De arriba hacia abajo: ácido isonicotínico, ácido nicotínico, acetato de cinc dihidrato, compuesto obtenido vía molienda, compuesto obtenido vía molienda usando gotas de agua, compuesto obtenido vía molienda usando gotas de etanol, compuesto obtenido vía molienda usando gotas de <i>n</i> -heptano.	159
Figura 90.	Comparación entre los patrones de difracción registrados y reportados. De arriba hacia abajo: Patrón de la reacción sin solvente, con agua, con etanol, con <i>n</i> -heptano, patrón calculado a partir de datos reportados por Yao Kang y colaboradores, Patrón calculado a partir de datos reportados por Feng Li y colaboradores.....	160
Figura 91.	Esfera de coordinación alrededor del átomo de cinc.....	161
Figura 92.	Poliedro de coordinación.....	162
Figura 93.	Representación de la lámina del tipo (4,4).....	162
Figura 94.	Representación de dos redes interpenetradas de forma paralela.....	163
Figura 95.	Vista del entramado del polímero de coordinación [Zn(iso)(nic)] _n	163
Figura 96.	Comparación entre el espectro infrarrojo del ácido nicotínico y los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos luego de la molienda sin solvente y la molienda con diferentes solventes.....	166
Figura 97.	Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de cada molienda y el patrón de difracción calculado a partir de datos de monocristal del complejo <i>trans</i> -tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii).....	168
Figura 98.	Análisis térmicos (TGA/DSC) realizado al compuesto obtenido luego de la molienda asistida con agua.....	169
Figura 99.	Evaluación de la síntesis de complejo Zn(nicotinic) ₂ ·4H ₂ O por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina.....	171
Figura 100.	Comparación entre los espectros infrarrojos del ácido isonicotínico y los complejos sintetizados por medio de molienda con diferentes solvente.....	172
Figura 101.	Comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida y los productos obtenidos luego de las moliendas.....	174
Figura 102.	Termograma del compuesto formado luego de la molienda con agua del ácido isonicotínico y el óxido de cinc.....	175
Figura 103.	Termograma para la descomposición del Zn(C ₆ H ₄ NO ₂) ₂ ·4H ₂ O a Zn(C ₆ H ₄ NO ₂).....	176
Figura 104.	Evaluación de la síntesis de complejo Zn(Isonic) ₂ ·4H ₂ O por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina.....	177
Figura 105.	Espectros infrarrojos de los ácidos nicotínico, isonicotínico, y de los materiales obtenidos luego de cada molienda.....	178
Figura 106.	Patrones de difracción de los reactivos de partida y de los materiales	

	obtenidos en las diferentes moliendas.....	180
Figura 107.	Comportamiento térmico del $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$	180
Figura 108.	Comparación entre el patrón del $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$ y el patrón del ZnO	181
Figura 109.	Comparación entre el espectro infrarrojo del ácido trimésico y los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos luego de la molienda sin y con diferentes solventes.....	183
Figura 110.	Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de cada molienda y el patrón de difracción calculado a partir de datos de monocristal del complejo $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$...	184
Figura 111.	Diagrama alrededor del centro metálico para el complejo $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	185
Figura 112.	Análisis térmicos (TGA/DSC) realizado al compuesto obtenido luego de la molienda asistida con agua.....	185
Figura 113.	Evaluación de la síntesis de complejo $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina.....	187
Figura 114.	Análisis térmicos TG-DSC para el óxido de cinc.....	188
Figura 115.	Comparación entre los patrones de difracción de polvo del óxido de cinc sin tratamiento térmico y óxido de cinc sometido a calentamiento a 270°C	189
Figura 116.	Efecto de la molienda asistida con solvente sobre la solubilidad del óxido de cinc.....	190
Figura 117.	Espectro infrarrojo del material obtenido luego de la molienda del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado.....	192
Figura 118.	Comparación entre los patrones de difracción del polvo de los reactivos de partida, del material obtenido luego de la molienda y el patrón de polvo calculado a para el complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$ reportado por Rosado y Ruhlandt-Senge.....	194
Figura 119.	Esfera de coordinación alrededor de los centros metálicos.....	195
Figura 120.	Vista de las dobles columnas unidas por iones isonicotinatos.....	195
Figura 121.	Representación de la estructura del complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$	196
Figura 122.	Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de las mezclas y el patrón de polvo calculado partir de los datos de Rosado y Ruhlandt-Senge.....	197
Figura 123.	Térmograma del hidróxido de bario octahidratado.....	198
Figura 124.	Espectro infrarrojo del material obtenido por medio de reacción en solución.	200
Figura 125.	Espectro infrarrojo del material obtenido por medio vía molienda sin solvente.....	200
Figura 126.	Análisis térmico para el adipato de bario sintetizado por precipitación en solución.....	201
Figura 127.	Comparación entre los patrones de difracción de polvo de registrados para los maeriales sintetizados por molienda sin solvente y en solución, y el patrón de polvo calculado del adipato de bario reportado por Grzesiak y colaboradores.....	203
Figura 128.	Descripción del empaquetamiento para el adipato de bario.....	203

Capítulo 1

Introducción

www.bdigital.ula.ve

1.1. Introducción.

En los últimos años se ha observado un gran avance en la síntesis de compuestos de coordinación. La revisión bibliográfica realizada evidencia que a través de los años este tipo de complejos metálicos han mostrado su versatilidad debido a que se usan en innumerables aplicaciones: Entre las que podemos mencionar la industrias de jabones, farmacéuticas, alimentos, entre muchas otras⁽¹⁾. Una inspección en la base de datos de Cambridge⁽²⁾ (Cambridge Structural Data Base CSD), muestra que hasta la fecha existen 38,128 entradas que corresponden a carboxilatos metálicos. El resultado de esta evaluación evidencia el gran interés en el estudio de este tipo de materiales. La capacidad de éstos materiales para ser utilizados en diferentes aplicaciones se debe fundamentalmente a sus estructuras. Las cuales pueden ser discretas o extendidas en una, dos y tres dimensiones. A éstas últimas se les conocen como polímeros de coordinación.⁽³⁾ De manera general, como cualquier otro complejo metálico los carboxilatos metálicos están constituidos por dos elementos básicos. En primer lugar el centro metálico, que juega un papel fundamental en la estructura del material sintetizado. Debido a la geometría que puede disponer en función del estado de oxidación en el cual se encuentre el metal. Por otra parte, los ligandos que dependiendo de las características de los mismos (ligandos monodentados o polidentados), pueden coordinarse de diferentes maneras a los centros metálicos conduciendo a la formación de variadas distribuciones o arreglos espaciales del material. Si nos enfocamos en los carboxilatos metálicos, encontramos que este ligando (ión carboxilato en general), presenta un comportamiento muy interesante ya puede coordinarse a los centros metálicos de variadas maneras (coordinación en forma iónica, unidentada, bidentada (simétrica y asimétrica, en forma de puente, entre otras)), lo que también puede influir en el arreglo del compuesto sintetizado. A medida que aumenta el estudio de los complejos metal-orgánicos se observan materiales con estructuras cada vez más complejas, donde aparecen otros componentes adicionales a los dos grupos de construcción ya mencionados (centros metálicos y ligandos), como la incorporación de compuestos denominados Templantes (compuestos capaces de direccionar la formación de una estructura), los cuales en muchos casos en realidad son ligandos adicionales. Así como también moléculas que pueden

incorporarse dentro de las cavidades o espacios “vacíos” presentes en las estructuras de los complejos conduciendo a los compuestos denominados de inclusión. Este tipo de materiales presentan la potencialidad para ser usados como tamices moleculares, absorbentes de gases, entre otras aplicaciones.⁽⁴⁾ Normalmente la síntesis de complejos metálicos se han realizado por reacciones en solución, ya sea por evaporación del solvente forzando la formación del sólido, por reflujo de los reactivos de partida o en otros casos por medio de condiciones más fuertes como las síntesis bajo condiciones hidrotérmicas (reacciones que se llevan a cabo bajo condiciones de temperatura por encima del punto de ebullición del agua generándose presión dentro del sistema de reacción) o solvotérmicas (reacciones que se realizan a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, donde el medio de reacción son líquidos diferentes al agua), entre otros métodos de reacción. Ejemplos interesantes sobre la síntesis de polímeros de coordinación preparados bajo condiciones solvotérmicas e hidrotérmicas los presentan los complejos a partir de ligandos dicarboxílicos y compuestos piridínicos.^(5,6) Otros compuestos a considerar son los polímeros de coordinación que presentan la característica de poseer dos ligandos carboxilatos diferentes coordinados al mismo centro metálico. Los cuales se sintetizaron bajo condiciones hidrotérmicas.⁽⁷⁻¹⁰⁾ En particular, describiremos la síntesis de los complejos $Zn_2(\text{succ})(\text{ina})_2$ (1), y $Zn_2(\text{fum})(\text{ina})_2$ (2), donde (succ, ácido succínico, fum, ácido fumárico e ina, ácido 4-piridincarboxílico), reportados por Zen y colaboradores⁽⁹⁾. La tabla 1 muestra las cantidades de reactivos y las condiciones de síntesis para los complejos (1) y (2) respectivamente.

Tabla 1. Condiciones de reacción para la síntesis de los complejos (1) y (2)

Compuesto	$Zn_2(\text{succ})(\text{ina})_2$ (1)	$Zn_2(\text{fum})(\text{ina})_2$ (2)
Ácido isonicotínico (g / mmol)	0,123/1,0	
Ácido succínico (g / mmol)	0,118/1,0	-----
Ácido fumárico (g / mmol)	-----	0,116/1,0
Nitrato de cinc hexahidratado (g / mmol)	0,595/2,0	
Volumen de solución NaOH 0,06 M (mL)	15	
Temperatura (°C)	160	
Tiempo (h/d)	120/5	

Para cada reacción los reactivos se adicionaron en un envase de Teflón el cuál fue sellado en un sistema autoclave. Una vez realizadas las reacciones se dejó enfriar el autoclave, observándose cristales los cuales fueron colectados por filtración. Con la finalidad de determinar las estructuras de los complejos (1) y (2) por medio de difracción de rayos-X de monocristal los autores seleccionaron cristales de dimensiones 0,33 x 0,19 x 0,14 mm³ y 0,32 x 0,28 x 0,26 mm³ respectivamente. Los mismos fueron pegados sobre capilares de fibra de vidrio, la toma de datos se realizó en un por medio de un Difractómetro Bruker Smart Apex CCD, dotado de un monocromador de grafito, usando radiación Mo-K_α (λ = 0,71073 Å). Una vez procesados los datos registrados, las estructuras las determinaron por medio de métodos directos y refinados por el método de matriz completa usando el programa SHELXTL⁽¹¹⁾. La tabla 2 muestra los parámetros cristalográficos reportados para los complejos (1) y (2).

Tabla 2. Parámetros cristalográficos reportados para los complejos Zn₂(succ)(ina)₂ (1) y Zn₂(fum)(ina)₂ (2)

Compuesto	Zn ₂ (succ)(ina) ₂ (1)	Zn ₂ (fum)(ina) ₂ (2)
REFCODE *	PEVKIL	PEVKOR
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a/Å	7,6784(4)	8,8140(9)
b/Å	14,597(1)	14,472(2)
c/Å	8,5922(7)	14,805(2)
β(°)	111,181(2)	102,187(3)
V (Å ³)	898,0(2)	1845,9(3)
Z	2	4
T (K)	293	293
R ₁	0,0322	0,0376
wR ₂	0,0702	0,0923
s	1,082	1,158

La determinación estructural muestra gran similitud entre los complejos (1) y (2), de manera general los complejos describen redes tridimensionales interpenetradas. La figura 1

(*) Código de registro en el *Cambridge Structural Database (CSD)*.⁽²⁾

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o)^2} \right]^{1/2} \quad w = \frac{1}{\sigma^2 [F_o(hkl)]} \quad s = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{n-p} \right]^{1/2}$$

muestra el entorno alrededor de átomos de cinc para los complejos (1) y (2), donde no se presentan los átomos de hidrógeno para tener una mejor vista la estructura.

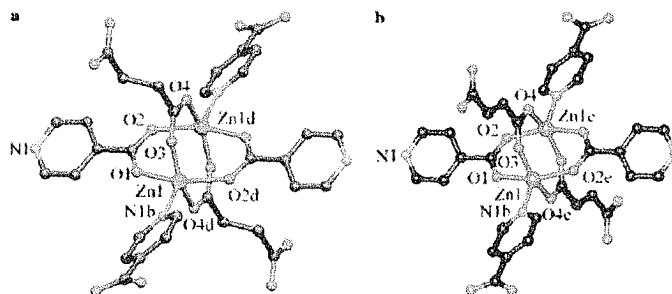


Figura 1. Vista del entorno de los átomos de cinc para los complejos $Zn_2(\text{succ})(\text{ina})_2$ (1) (a) y $Zn_2(\text{fum})(\text{ina})_2$ (2) (b). Imagen tomada de la referencia 9.

La inspección de la figura 1 evidencia que en ambos casos los dos átomos de cinc se encuentran coordinados por dos ligandos isonicotinatos y dos ligandos dicarboxílicos (succinatos en (1) y fumaratos para (2)). Los ligandos isonicotinatos se coordinan a los centros metálicos formando láminas 2D como se muestra en la figura 2.

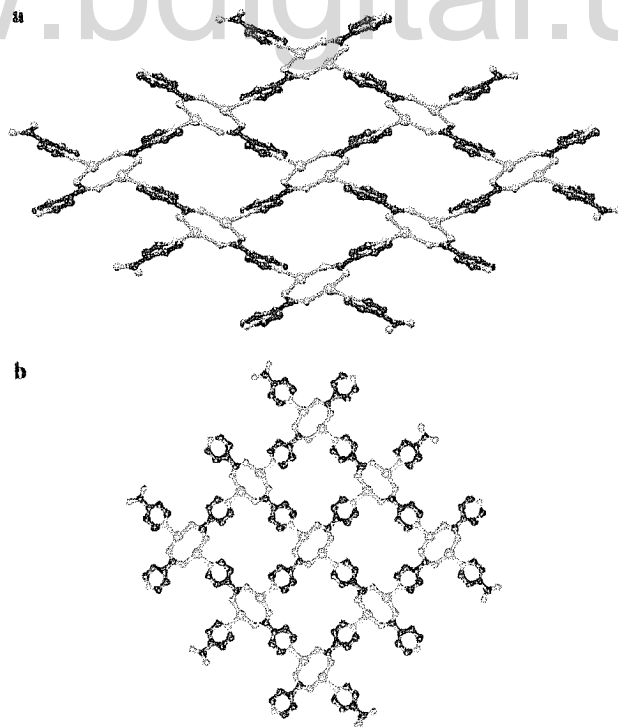


Figura 2. Láminas 2D constituidas por $[Zn_2(\text{ina})_4]_n$ para los complejos (1) (a) y (2) (b). Imagen tomada de la referencia 9.

Las cuales se conectan entre sí por los ligandos succinatos para el complejo (1) y fumaratos para el complejo (2) generándose redes tridimensionales como se muestra en la figura 3.

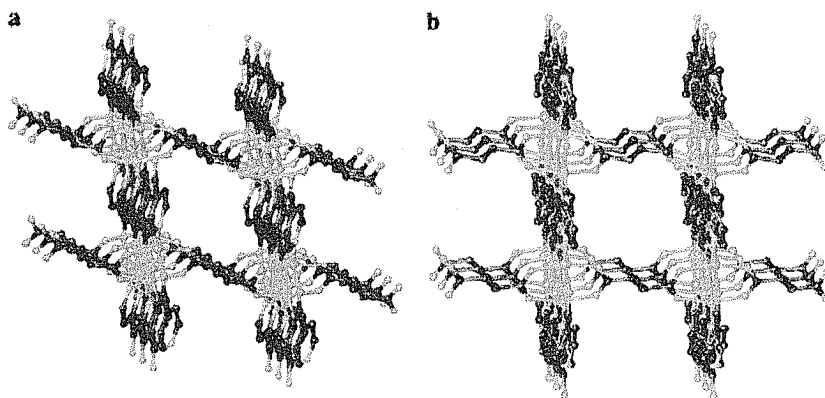


Figura 3. Vista de las redes tridimensionales (a) (1) y (b) (2).
Imagen tomada de la referencia 9.

Los autores concluyen que las estructuras presentan interpenetración de las redes tridimensionales descritas en la figura 3. Proponiendo un diagrama de interpenetración como se muestra en la figura 4.

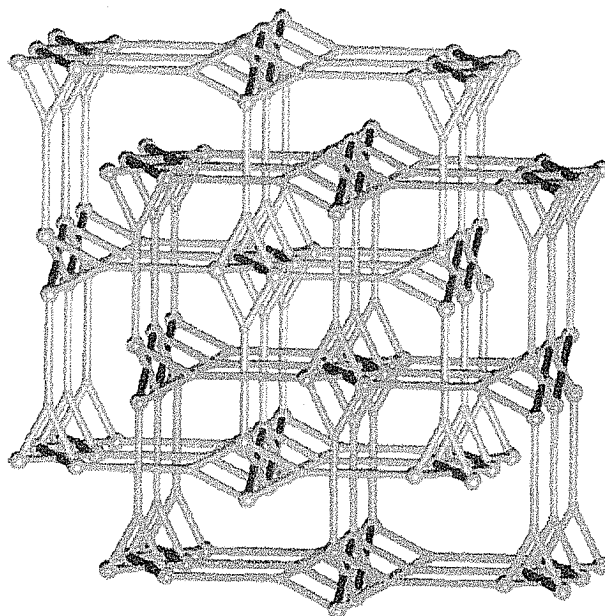


Figura 4. Descripción de dos redes 3D interpenetradas. Imagen tomada de la referencia 9.

En los últimos años con la aparición de la denominada “Química Verde” (química enfocada en la eficiencia de procesos, donde se hace énfasis en la disminución del número de pasos para la obtención del producto deseado. Así como la tendencia a usar solventes cada vez más amigables con el medio ambiente y en menor cantidad) se ha dirigido la atención en reacciones inducidas por diferentes procesos como irradiación por microondas, radiofrecuencia, transiciones mecanoquímicas entre otras. Éstas últimas son reacciones donde la energía suministrada al sistema de reacción es por vía mecánica. Así como una de sus variantes donde la adición de pequeñas cantidades de solvente facilita la formación del producto esperado, a éstas reacciones se llamaron originalmente “molienda con gotas de solvente” (solvent drop grinding), y ahora se denominan molienda asistidas con solvente (Liquid-Assisted Grinding, LAG).⁽¹²⁾ Un ejemplo del uso de las reacciones vía “mecanoquímica” describiremos a continuación. Uno de los primeros ejemplos del uso de la técnica de molienda en la síntesis de complejos metálicos a partir de compuestos farmacológicamente activos lo presenta Braga y colaboradores.⁽¹³⁾ En ese artículo los autores presentan la síntesis por vía de molienda manual de dos derivados metálicos a partir del ácido 2-[1-(amino-metil)ciclohexil]acetato (Gabapentina) y los cloruros de cinc ($ZnCl_2$) y cobre ($CuCl_2 \cdot H_2O$). Los complejos $[Zn(Cl)_2(gabapentina)_2]$ (1) y $[Cu(Cl)_2(gabapentina)_2]$ (2) se obtuvieron por medio de molienda manual (tiempo de molienda de 5 minutos en un mortero de ágata) en relaciones molares 1:2 de cloruro metálico y gabapentina. Este ejemplo presenta un caso interesante. El complejo $[Zn(Cl)_2(gabapentina)_2]$ (1) se obtiene por molienda sin solvente, partiendo de reactivos que no poseen agua o solvente de cristalización o coordinación. No obstante, hay que considerar que el cloruro de cinc es higroscópico y por lo tanto puede absorber humedad del aire, lo que podría influir en su reactividad. La caracterización de los complejos (1) y (2) la realizaron por comparación entre el patrón de polvo de los compuestos luego de las moliendas y los patrones de polvo calculados a partir de datos de difracción de rayos-X de monocristal. Para obtener los cristales adecuados para las determinaciones estructurales los autores disolvieron cada complejo en una pequeña cantidad de agua y dejaron evaporar el solvente (a temperatura ambiente) hasta que se formaron cristales incoloros para el complejo (1) y cristales azules para el complejo (2). La tabla 3 muestra los parámetros cristalográficos reportados para los complejos (1) y (2). La figura 5 muestra la esfera de coordinación alrededor del centro

metálico del compuesto $[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (1), donde se describe una geometría tetraédrica constituida por dos átomos de cloro y dos átomos de oxígeno. De igual manera se muestran los enlaces de hidrógeno entre los oxígenos coordinados al átomo de cinc y los hidrógenos del grupo amino, $\text{N}^{(+)}\cdots\text{O}^{(-)}$ 2,888(4) y 2,743(4) Å.

Tabla 3. Parámetros cristalográficos reportados para los compuestos $[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (1) y $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (2)

Compuesto	$[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (1)	$[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (2)
REFCODE	DOBBIG	DOBBM
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$
$a/\text{Å}$	13,175(3)	11,865(6)
$b/\text{Å}$	10,498(2)	6,750(4)
$c/\text{Å}$	16,820(5)	15,109(9)
$\beta(^{\circ})$	108,91(2)	112,87(6)
$V (\text{Å}^3)$	2200,8	1114,94
Z	4	2
R_1	0,0312	0,0601
wR_2	0,0861	0,1838

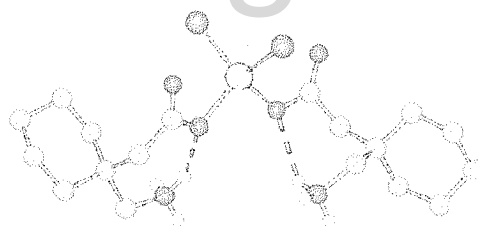


Figura 5. Esfera de coordinación del centro metálico para el compuesto $[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (1). Figura tomada de la referencia 13.

La estructura del complejo claramente muestra que los ligandos gabapentina se encuentran en su forma zwitteriónica (especie química que posee tanto carga positiva como negativa). La figura 6 muestra la comparación entre el patrón de polvo registrado para el material obtenido luego de la molienda y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal para el compuesto $[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (1). La simple inspección de la figura 6 evidencia claramente la formación del complejo (1).

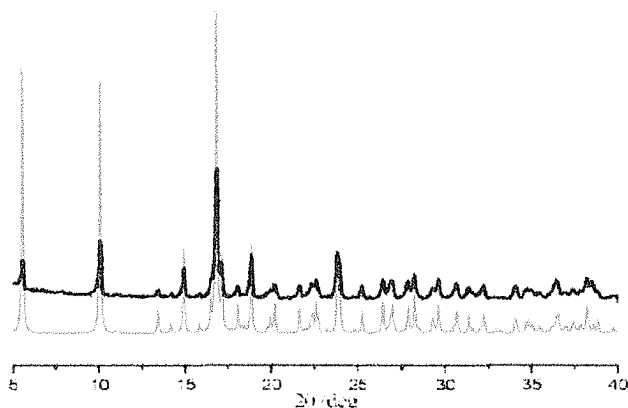


Figura 6. Comparación entre el patrón de polvo experimental (superior) y el patrón de polvo calculado para el compuesto (1). Figura tomada de la referencia 13.

Por otra parte, el complejo $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (2), se obtuvo a partir de la fase II de la gabapentina. La gabapentina presenta varias modificaciones polimórficas; la fase II es la fase que se obtiene comercialmente. A diferencia del complejo (1), en el complejo (2) la geometría alrededor del centro metálico es plana cuadrada, como se muestra en la figura 7.

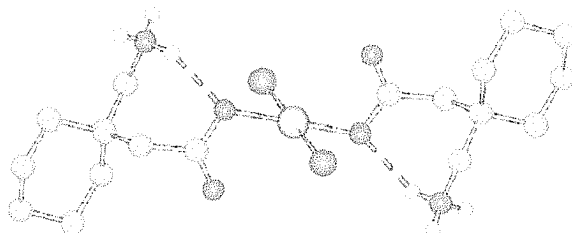


Figura 7. Esfera de coordinación del centro metálico para el complejo $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (2). Figura tomada de la referencia 13.

De manera análoga al complejo cinc (1), el complejo de cobre presenta enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N}^{(+)} \cdots \text{O}^{(-)}$ 2,883(8) Å. La figura 8 muestra la comparación entre el patrón de polvo registrado luego de la molienda y el patrón de polvo calculado para el complejo $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (2).

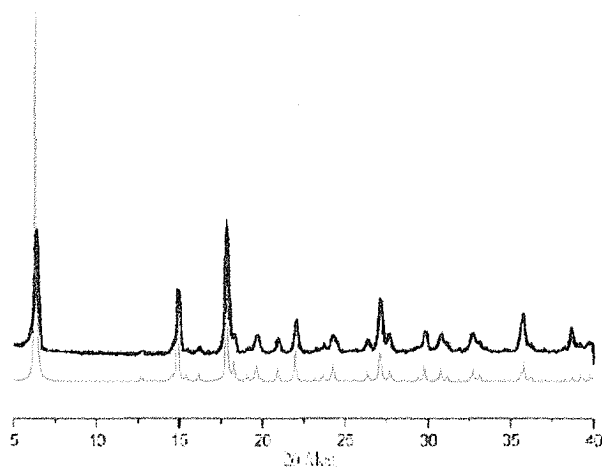


Figura 8. Comparación entre el patrón de polvo experimental (superior) y el patrón de polvo calculado para el compuesto (2). Figura tomada de la referencia 13.

La síntesis de los complejos $[\text{Zn}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (1) y $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{gabapentina})_2]$ (2) por vía de molienda manual evidencia la factibilidad del uso de la técnica para la formación de derivados de compuestos con actividad farmacológica. Es interesante mencionar que a pesar que se conoce la actividad fisiológica de los metales de transición (en este caso Cu^{+2} y Zn^{+2}), normalmente se utilizan metales que presentan menor toxicidad como metales alcalinos y algunos alcalino-térreos como Litio, Magnesio, Calcio, entre otros. El eje central de este trabajo es la síntesis, caracterización estructural de complejos metal-orgánicos a partir de ácidos carboxílicos utilizando como metodología de síntesis la molienda y molienda asistida con solvente, métodos que normalmente se describen como “mecanoquímicos”. Ejemplos de complejos metal-orgánicos sintetizados por vía molienda y por molienda asistida por solventes se presentarán en el capítulo 2. Con la finalidad de mostrar las diferentes metodologías utilizadas para el estudio de materiales sintetizados por estas técnicas. Una descripción más amplia de los métodos de síntesis, que utilizamos durante el desarrollo de este trabajo se presentará en el capítulo 3. Una breve introducción a las técnicas de caracterización de mostrarán en el capítulo 4. La propuesta de trabajo y objetivos, se presentarán en el capítulo 5. Los resultados experimentales se mostrarán, discutirán y se presentarán las conclusiones en el capítulo 6.

1.2. Referencias.

1. Mehrotra, R.; Bohra, R.; "Metal Carboxylates". Academic Press. New York, 1983
2. Allen, F. H., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta crystallographica.*; 2002, *Sec. B*, 58, 380
3. Janiak, C.; Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.* 2003, 2781 – 2804.
4. Tiekink, E.; Vittal, J.; *Frontiers in Crystal Engineering.* John Wiley & Sons, Ltd. 2006.
5. Ma, B.; Mulfort, K.; Hupp, J.; Microporous Pillared paddle-wheel frameworks Based on Mixed-Ligand Coordination of Zinc Ions. *Inorganic Chemistry.* 2005, 44, 4912 – 4914.
6. Chen, B.; Ma, S.; Zapata, F.; Fronczek, F.; Lobkovsky, E.; Zhuo, H.; Rationally Designed Micropores within a Metal-Organic framework for Selective Sorption of Gas Molecules. *Inorganic Chemistry.* 2007, 46, 1233 – 1236.
7. Kang, Y.; Zhang, J.; Qin, Y.; Li, Z.; Yao, Y.; Twofold parallelly interpenetrated 2D polymer of d^{10} zinc and cadmium based on mixed nicotinate/isonicotinate ligands. *J. Molecular Structure.* 2007, 827, 126-129.
8. Huh, H.; Lee, S.; Copper coordination polymer containing pyridinecarboxylate and multicarboxylate: $[\text{Cu}_{1.5}(\text{ina})(\text{btcH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{ina})(\text{bdc})_{0.5}(\mu_3\text{-OH})]$, and $[\text{Cu}(\text{ina})(\text{na})]$ (inaH: 4-pyridinecarboxylic acid, btcH₃: 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, bdcH₂: 1,3-benzenedicarboxylic acid, naH: 3-pyridinecarboxylic acid. *J. Molecular Structure.* 2007, 829, 44 -50.
9. Zeng, M.; Liu, Z.; Zou, H.; Liang, H.; Twofold interpenetrating zinc carboxylates framework with isonicotinic acid, and succinate or fumarate as coligands featuring new mixed carboxylate-bridged $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$. *J. Molecular Structure.* 2007, 828, 75-79.
10. Li, F.; Wang, Y.; Li, G.; Sun, Y.; Gu, X.; Gao, E.; Synthesis, crystal structure and luminescence of novel two-dimensional interpenetrating frameworks. *Inorganic Chemistry Communications.* 2007, 10, 767-771.
11. Bruker AXS, SHELXTL, versión 6,1, Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2001
12. James, S.; Adams, C.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K.; Hyett, G.; Jones, W.; Kreps, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, G.; Parkin, I.; Shearouse, W.; Steed, J.; Waddell, D.; Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 413-447.
13. Braga, D.; Grepioni, F.; Maini, L.; Brescello, R.; Cotarca, L.; Simple and quantitative mechanochemical preparation of the first zinc and copper complexes of the neuroleptic drug gabapentin. *CrystEngComm.* 2008, 10, 469-471.

Capítulo 2

**Síntesis de complejos metal-orgánicos por vía molienda y molienda
asistida por solventes**

www.bdigital.ula.ve

2. Síntesis de complejos metal-orgánicos por vía molienda y molienda asistida por solvente

Este capítulo describe el uso de las moliendas y las moliendas asistidas con solventes en la síntesis de complejos metal-orgánicos. Donde mostraremos las formas más comunes de caracterización y determinación estructural de materiales obtenidos por medio de éstas metodologías de síntesis. Para ello utilizaremos como eje central de la discusión los artículos **“An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insight and trends”** reportado por Pichon y James⁽¹⁾ y **“Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)”** publicado por Tomislav Friščić y Lászlo Fávián.⁽²⁾

Comenzaremos analizando el artículo reportado por Pichon y James. Donde los autores describen un conjunto de 60 combinaciones de diferentes reactivos sometidos bajo condiciones mecanoquímicas a partir de doce sales metálicas y cinco ligandos orgánicos. Las sales metálicas utilizadas en esta experiencia corresponden a metales de la primera serie de transición en particular Cu^{+2} , Ni^{+2} y Zn^{+2} : Específicamente utilizaron, $\text{Cu}(\text{CHOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, diacetilacetato de cobre $\text{Cu}(\text{acac})_2$, dihexafluoroacetilacetato de cobre $\text{Cu}(\text{F}_6\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, para los ligandos los autores utilizaron el ácido 4-piridincarboxílico o ácido isonicotínico (HINA), ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H_2BDC), ácido acetilendicarboxílico (H_2ADC), ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico o ácido trimésico (H_3BTC) y 4,4'-bipiridina (BIPY). El seguimiento de las reacciones lo realizaron por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina, donde el resultado de las combinaciones de reactivos condujo a que 40 de ellas mostraron evidencia de reacción. De éstas 40 reacciones, 29 de ellas fueron identificadas por los autores como cuantitativas, es decir, conversión completa de reactivos a productos. Para poder conocer la estructura de algunos de estos materiales utilizaron una metodología indirecta, la cual se basa en la comparación del patrón de difracción de polvo experimental y el patrón de polvo calculado a partir de datos de difracción de rayos-X de monocristal. Para este artículo los autores aprovecharon las facilidades de la base de datos de Cambridge (CSD) con la finalidad de

obtener los datos de difracción de rayos-X de monocristal. Por medio de esta metodología lograron identificar estructuralmente 6 materiales de los cuales dos presentaron estructuras microporosas estables. Debido a lo extenso del trabajo describiremos sólo un conjunto discreto de todas las combinaciones realizadas. El resto de los resultados de todas las combinaciones se presentan forma de tablas. Todas las transformaciones mecanoquímicas las realizaron por medio de un molino mezclador marca Retsch MM200. Los reactivos fueron colocados dentro de envases de acero inoxidable de 20 mL que contienen una esfera de acero inoxidable de 10 mm de diámetro. Las transformaciones se realizaron por un lapso de 15 minutos a una frecuencia de oscilación de 30 Hz. Los patrones de difracción de rayos-X en muestra policristalina fueron registrados utilizando un difractómetro multi propósito X'Pert Pro. Los patrones de difracción de rayos-X en muestra policristalina calculados a partir de datos de monocristal los realizaron por medio del programa Mercury 1.2.1^(*). El conjunto de combinaciones a considerar son las realizadas a partir del ácido 4-piridincarboxílico o ácido isonicotínico. Comenzaremos la descripción de los ejemplos con la transformación mecanoquímica del ácido isonicotínico y el acetato de cobre monohidratado. La figura 9 muestra una comparación entre el patrón de polvo registrado luego de la transformación mecanoquímica y los patrones de polvo de los reactivos de partida.

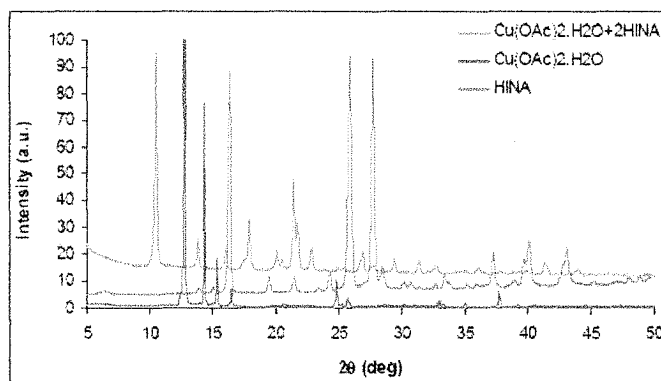


Figura 9. Comparación entre el patrón de difracción registrado para la transformación Mecanoquímica y los patrones de difracción de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Figura tomada de la referencia 1.

* . *Mercury - Crystal Structure Visualisation and Exploration Made Easy*. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

La inspección de la figura 9 muestra de manera clara la formación de una fase cristalina, además se observa que no hay residuos de los materiales de partida al menos en fase cristalina. Un reporte anterior realizado por Pichon y colaboradores⁽³⁾ muestra que esta transformación “mecanoquímica” conduce a la formación de los polímeros de coordinación $\text{Cu}(\text{INA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$. La figura 10 muestra la comparación entre el patrón de difracción del material sintetizado vía mecanoquímica por Pichon y colaboradores⁽³⁾ y el patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal del polímero de coordinación dihidratado (REFCODE: BAHGUN), reportado por Liu y colaboradores.⁽⁴⁾

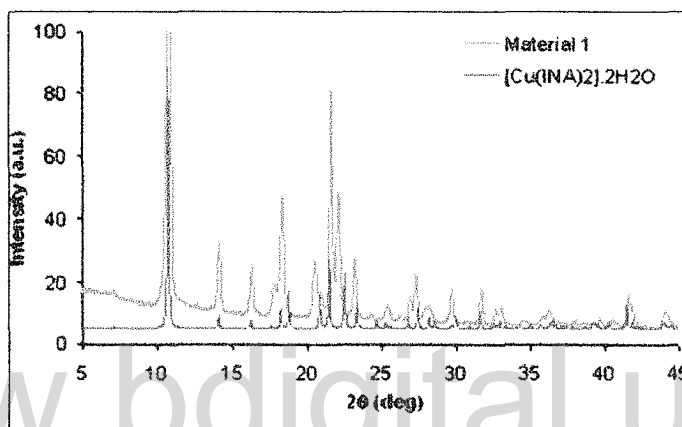


Figura 10. Comparación entre los patrones de polvo registrado para esta transformación mecanoquímica y calculado a partir de datos de monocristal reportados por Liu y colaboradores⁽⁴⁾.
Figura tomada de la referencia 3.

La comparación evidencia la similitud entre los patrones de difracción. Sin embargo, se pueden observar algunas diferencias, específicamente en la región entre 17 y 26° en 2θ , las cuales según los autores están asociadas a sub-productos (ácido acético) de la transformación mecanoquímica que podrían estar ocupando sitios que son ocupados por moléculas de agua en la estructura del complejo $\text{Cu}(\text{INA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Otra posibilidad es que el proceso de molienda produzca un material con diferencia en la conformación del complejo con respecto al material obtenido en solución. Luego este material fue sometido a calentamiento por un lapso de 3 horas a una temperatura de 200 °C. Seguidamente registraron un nuevo patrón de polvo al material sintetizado vía mecanoquímica⁽³⁾ y se comparó con el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal para el polímero de coordinación desolvatado (REFCODE: UFUMUD), reportado por Lu y colaboradores.⁽⁵⁾

La comparación muestra la concordancia entre los patrones de difracción, lo que confirma según el criterio de los autores la formación del complejo desolvatado, pero se observa un máximo de difracción entre 14 y 15° del barrido que no es propia del material anhidro, lo que sugiere que el material rehidrata. La figura 11 muestra la comparación entre el patrón de difracción registrado luego del calentamiento y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal reportado por Lu y colaboradores⁽⁵⁾.

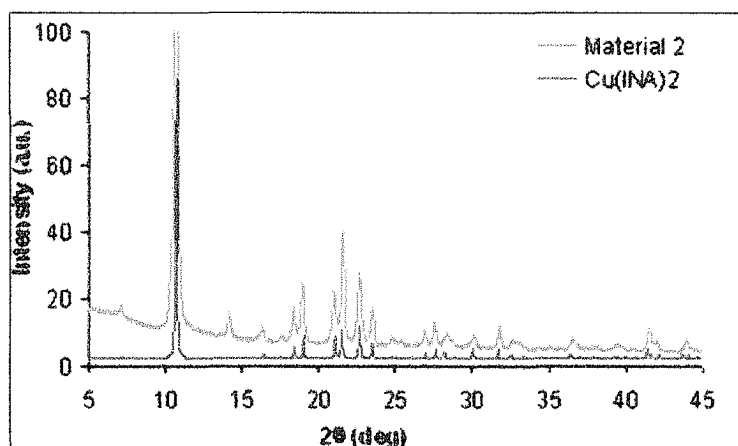


Figura 11. Comparación entre los patrones de difracción de polvo de los complejos registrado luego del calentamiento y calculados a partir de los datos de monocristal reportados por Lu y colaboradores⁽⁵⁾. Figura tomada de la referencia 3.

Las figuras 12 y 13 muestran una representación de las estructuras de los materiales solvatados y desolvatados respectivamente.

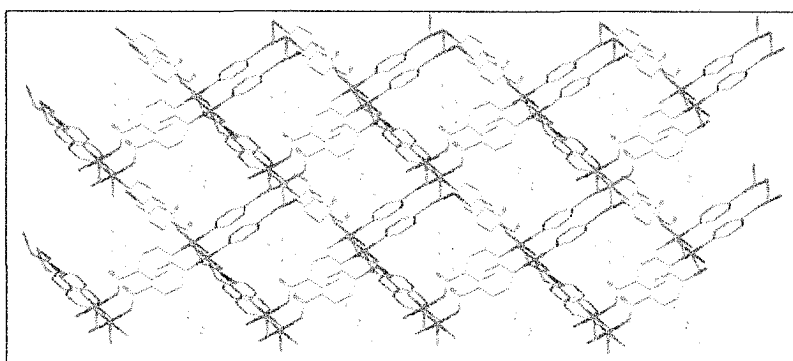


Figura 12. Vista de la estructura del complejo solvatado $\text{Cu(INA)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Figura tomada de la referencia 3.

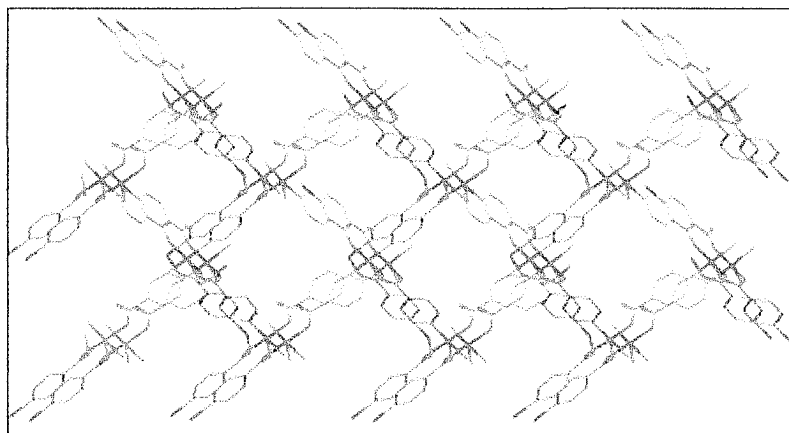


Figura 13. Vista de la estructura del material desolvatado Cu(INA)_2 .
Figura tomada de la referencia 3.

El siguiente ejemplo describe la combinación del ácido isonicotínico y el formiato de cobre monohidratado. La figura 14 muestra la comparación del patrón de difracción registrado del material obtenido luego de la transformación mecanoquímica y los patrones de difracción de los reactivos de partida.

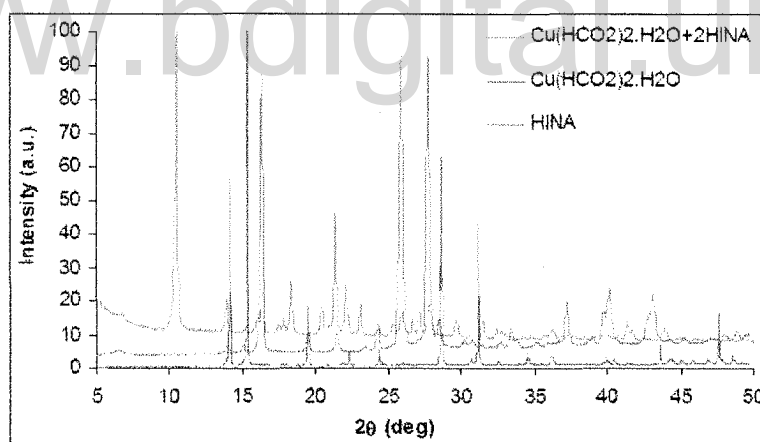


Figura 14. Comparación entre el patrón de difracción del material obtenido de la transformación mecanoquímica y los reactivos de partida HINA y $\text{Cu(HCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Figura tomada de la referencia 1.

La figura 14 muestra que el material obtenido al menos presenta una fase, la cual es cristalina. Para la identificación de ésta los autores compararon el patrón de difracción de

polvo registrado y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal reportado por Liu y colaboradores⁽⁴⁾ como se muestra en la figura 15.

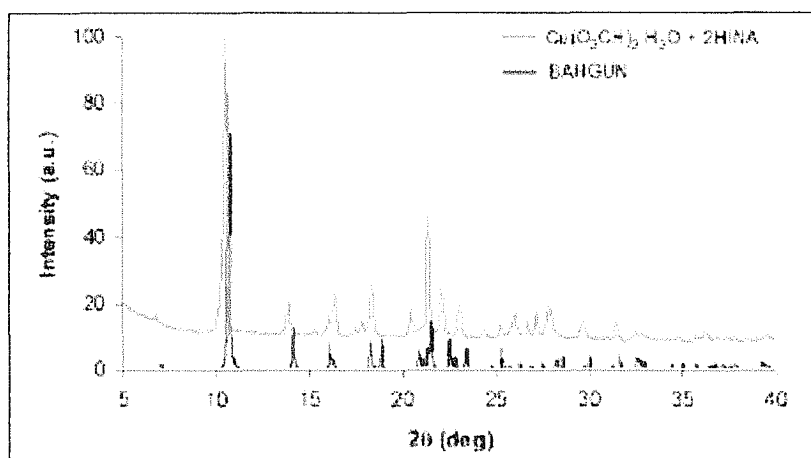


Figura 15. Comparación entre el patrón de polvo del material registrado y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal reportado por Liu y colaboradores⁽⁴⁾.

Figura tomada de la referencia 1.

La comparación muestra una cierta similitud, pero como en el caso anterior se observan algunas variaciones en la región entre 18 y 23° en 2θ. Los autores sugieren que esto es consistente con las observaciones hechas para la reacción realizada con el acetato de cobre monohidratado, es decir, estas discrepancias entre los patrones de difracción son originadas posiblemente a subproductos de la reacción (ácido fórmico, agua). Este comportamiento no es extraño debido a que los estudios realizados anteriormente a este complejo evidencian que este puede alojar moléculas de solvente como etanol, metanol y agua⁽⁵⁾. Además de esto, la propia morfología de los materiales obtenidos vía transformación Mecanoquímica (materiales en forma de polvo). Presentan materiales con mayor área superficial, lo que facilita la adsorción por ejemplo de agua ambiental. Por otra parte, una mirada más detallada en la posición de los máximos de difracción indica que pareciera existir un desplazamiento sistemático en el patrón de difracción registrado con respecto al patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal (diferencias en la posición de los máximos de difracción). Esto de ser así podría estar asociado a dos posibles causas: una desalineación del difractómetro o problemas con el montaje de la muestra. El siguiente ejemplo corresponde la transformación mecanoquímica del ácido isonicotínico con el bis-

trifluoroacetato de cobre monohidratado. La figura 16 muestra la comparación entre el patrón de difracción registrado del material obtenido luego de la transformación mecanoquímica y los patrones de difracción de los reactivos de partida.

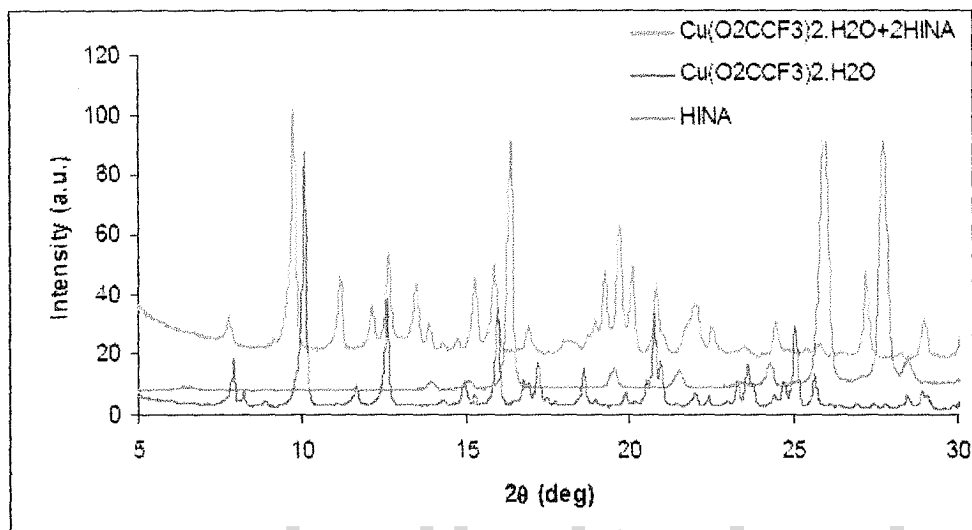


Figura 16. Comparación de los patrones de difracción del material obtenido y de los reactivos de partida HINA y Cu(O₂CCF₃)₂.H₂O. Figura tomada de la referencia 1.

La inspección de la figura 16 muestra que la transformación mecanoquímica produjo un material cristalino. Es interesante mencionar que la revisión realizada en la CSD por los autores no condujo a ningún patrón que concordara con el patrón de polvo registrado para el producto obtenido. Esto indica la obtención de una nueva fase, lo que amerita un estudio más en detalle. El último ejemplo de las transformaciones mecanoquímicas del ácido isonicotínico que mostró evidencia de reacción fue la realizada con el nitrato de cobre trihidratado. La figura 17 muestra la comparación entre el patrón de difracción del material sintetizado y los patrones de los reactivos de partida.

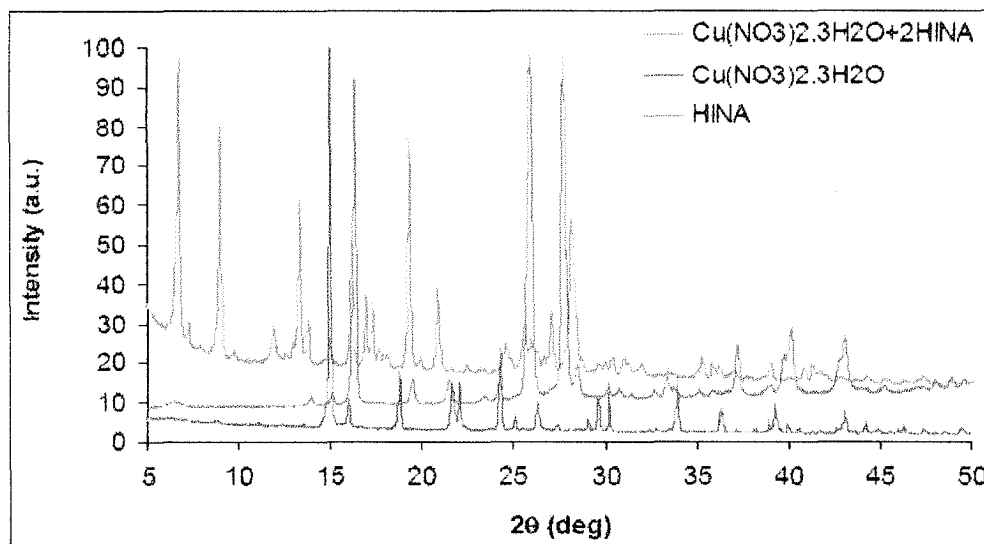


Figura 17. Comparación entre el patrón de polvo del material sintetizado y los patrones de difracción de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
Figura tomada de la referencia 1.

De manera similar al ejemplo anterior el patrón de polvo registrado para el material sintetizado no se ajusta a ningún patrón de polvo de materiales conocidos. Esto indica que la transformación mecanoquímica produjo un material con estructura desconocida y que sería interesante poder caracterizar.

Las transformaciones mecanoquímicas del ácido isonicotínico con diacetilacetato de cobre $\text{Cu}(\text{acac})_2$, dihexafluoroacetilacetato de cobre $\text{Cu}(\text{F}_6\text{acac})_2$ y sulfato de cobre pentahidratado, no condujeron a productos. Esto se evidencia con la concordancia entre los máximos de difracción de los materiales obtenidos luego del intento de la transformación Mecanoquímica y los máximos de difracción de los reactivos de partida. La figura 18 muestra la comparación entre el patrón de polvo del material resultante de la molienda del ácido isonicotínico con el $\text{Cu}(\text{acac})_2$ y los patrones de polvo de los reactivos de partida.

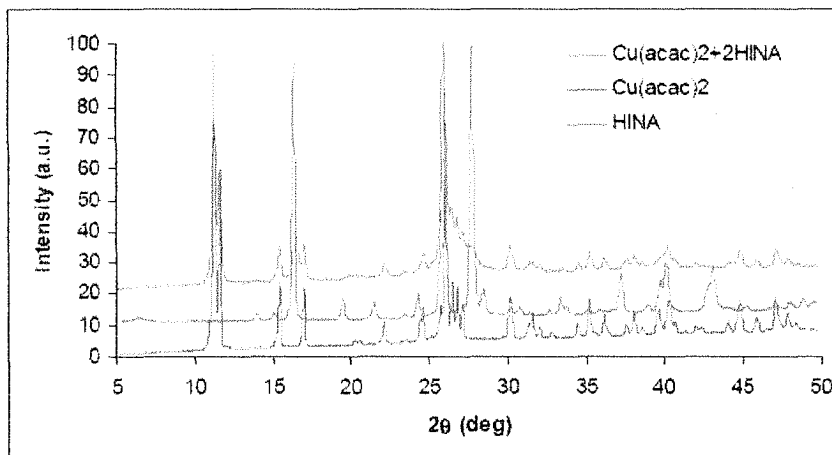


Figura 18. Comparación entre el patrón del material obtenido luego la transformación mecanoquímica y los patrones de polvo de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Figura tomada de la referencia 1.

La figura 19 muestra la comparación entre el patrón de polvo del material obtenido luego de la combinación entre el ácido isonicotínico y el $\text{Cu}(\text{F}_6\text{acac})_2$ y los patrones de polvo de los reactivos de partida.

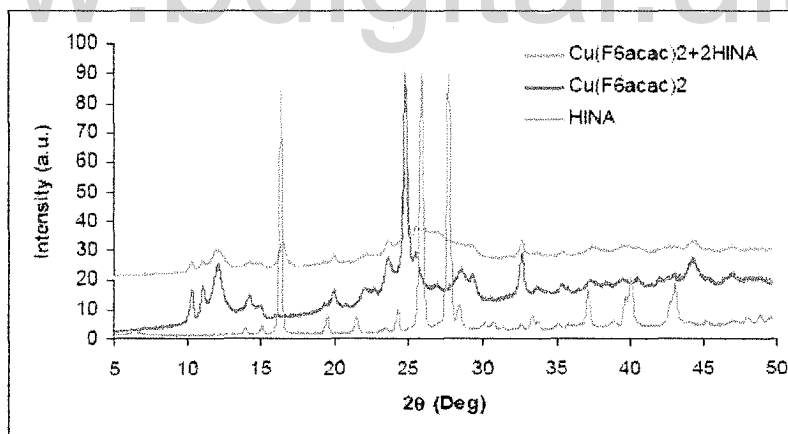


Figura 19. Comparación entre el patrón de difracción del material obtenido y de los reactivos de partida HINA y $\text{Cu}(\text{F}_6\text{acac})_2$. Figura tomada de la referencia 1.

Por último la figura 20 muestra la comparación entre el patrón de polvo del material obtenido luego de la combinación por vía mecanoquímica del ácido isonicotínico y el sulfato de cobre pentahidratado.

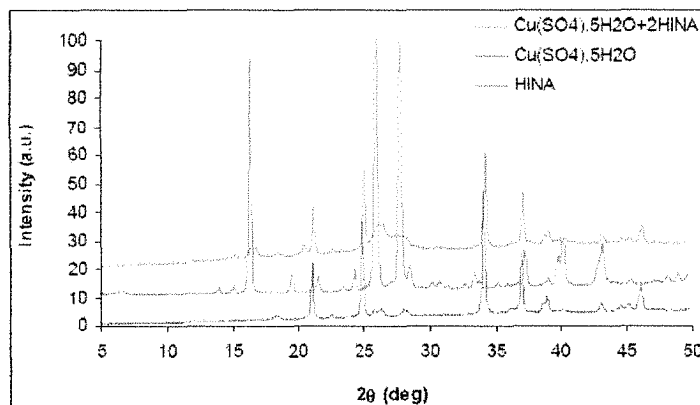


Figura 20. Comparación entre el patrón de difracción del material obtenido y de los reactivos de partida HINA y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Figura tomada de la referencia 1.

Los resultados obtenidos en las diferentes transformaciones “mecanoquímicas” evidencian las variadas posibilidades que se pueden presentar cuando se utiliza esta ruta de síntesis. Las mismas presentan desde “conversión completa” de reactivos a productos, conversión parcial, y sin reacción aparente. La tabla 4 muestra los resultados obtenidos para cada combinación a partir de sales de cobre.

Tabla 4. Descripción de los resultados de las transformaciones mecanoquímicas entre las sales de cobre y los compuestos utilizados como ligandos. Datos tomados de la tabla 1 de la referencia 1.

Ligando	$(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{O}_2\text{CH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{acac})_2$	$(\text{F}_6\text{acac})_2$	$(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
HINA	√, BAHGUN	√, BAHGUN	√, NS	χ	χ	√, NS	χ
H_3BTC	√ FIQCEN	√, NS	±	χ	χ	χ	χ
H_2ADC	±, L, MACGAZ	±, L, MACGAZ	±, L, MACGAZ	AM	χ	χ	χ
H_2BDC	χ	χ	√, NS	χ	χ	χ	χ
BIPY	√, L, NS	√, NS	√, M, NS	√, L, DEDJAX	√, L, DEDJAX	√, NS	√, M, NS

√ Reacción cuantitativa conduciendo a producto.; L presencia de ligando sin reaccionar.; M presencia de sal metálica sin reaccionar.; Seis letras, código de la CSD.; NS no hay ajuste con alguna estructura identificada.; ± Reacción parcial, se observa una nueva fase cristalina.; AM se produjo reacción pero el material es amorfo. χ no se observa reacción.

Las tablas 5 y 6 muestran los resultados obtenidos para las combinaciones a partir de sales de níquel y cinc respectivamente.

Tabla 5. Descripción de los resultados de las combinaciones de las sales de Níquel y los compuestos utilizados como ligandos. Datos tomados de la tabla 1 de la referencia 1.

Ligando	(OAc) ₂ ·4H ₂ O	(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	SO ₄ ·7H ₂ O
HINA	√, L	√, NS isoestructural	√, L
H ₃ BTC	χ	χ	±, L, NIHGAM
H ₂ ADC	√, L, HUQMOV	√, L, NS HUQMOV	√, L, NS
H ₂ BDC	χ	±	√, L, NS
BIPY	√, NS	√, NS	AM

√ Reacción cuantitativa conduciendo a producto.; L presencia de ligando sin reaccionar.; M presencia de sal metálica sin reaccionar.; Seis letras, código de la CSD.; NS no hay ajuste con alguna estructura identificada.; ± Reacción parcial, se observa una nueva fase cristalina.; AM se produjo reacción pero el material es amorfo. χ no se observa reacción, isoestructural: el material presenta la misma disposición estructural que otro material descrito en el texto.

Tabla 6. Descripción de los resultados de las combinaciones de las sales de Cinc y los compuestos utilizados como ligandos. Datos tomados de la tabla 1 del artículo en discusión.

Ligando	(OAc) ₂ ·2H ₂ O	(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
HINA	√, NS isoestructural	√, NS isoestructural
H ₃ BTC	±	χ
H ₂ ADC	√, L, isoestructural HUQMOV	√, NS
H ₂ BDC	±	±
BIPY	√, NS	√, L, NS

√ Reacción cuantitativa conduciendo a producto.; L presencia de ligando sin reaccionar.; M presencia de sal metálica sin reaccionar.; Seis letras, código de la CSD.; NS no hay ajuste con alguna estructura identificada.; ± Reacción parcial, se observa una nueva fase cristalina.; AM se produjo reacción pero el material es amorfo. χ no se observa reacción, isoestructural: el material presenta la misma disposición estructural que otro material descrito en el texto.

Una característica interesante a considerar es que a pesar de que las transformaciones “mecanoquímicas” se realizaron sin la asistencia de algún solvente, un número importante (18 de 60) de todas las combinaciones realizadas produjeron materiales con consistencia pastosa en algún momento de las transformaciones. La tabla 7 muestra un resumen de las combinaciones que presentaron esta particularidad. La inspección de la tabla 7 evidencia que las transformaciones que presentaron esta característica se produjeron a partir de sales hidratadas. De todas las transformaciones descritas en la tabla 4 sólo la combinación entre el H₂ADC y Ni(NO₃)₂·6H₂O produjo un material donde uno de ellos podría ser asociado a una fase conocida.

Tabla 7. Resumen de las combinaciones que produjeron materiales en forma de pasta. Datos tomados de la tabla 2 de la referencia 1.

	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	Cu(O ₂ CH) ₂ ·H ₂ O	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
HINA				Pasta verde			Pasta blanca
H ₃ BTC		Pasta azul	Pasta verde / polvo	Pasta verde / polvo			Pasta gris
H ₂ ADC	Pasta verde / polvo	Pasta gris	Pasta verde / polvo	Pasta verde / polvo	Pasta verde / polvo	Pasta verde	Pasta gris
H ₂ BDC				Pasta verde / polvo			Pasta blanca
BIPY			Pasta azul / polvo	Pasta azul / polvo		Pasta rosada / polvo	

En resumen, el uso de las transformaciones “mecanoquímicas” evidenció ser factible en una cantidad importante de las combinaciones realizadas.

El presente estudio permitió identificar una serie de factores que pueden utilizarse para favorecer la conversión de reactivos a productos en esta ruta de síntesis. Entre ellos se encuentran:

1. Bajo punto de fusión de los reactantes.
2. Presencia de aniones básicos (si son liberados para la formación de ácidos como subproductos).

3. Liberación de solvente interno, por ejemplo ácido acético como subproducto.
4. Presencia de agua de coordinación o cristalización en la sal de partida.

Los resultados presentados muestran el uso de las transformaciones mecanoquímicas, donde dejaron en claro una serie de factores los cuales deben ser tomados en cuenta al plantearse esta metodología como ruta de síntesis. Además de mostrar una de las metodologías para la identificación de la estructura de los materiales obtenidos luego de la síntesis, también mostró los inconvenientes que normalmente se presentan al utilizar las transformaciones mecanoquímicas como posible ruta de síntesis.

Por otra parte, el artículo publicado por Tomislav Friščić y László Fávián **“Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)”**, describe una interesante muestra del uso de la molienda asistida por solventes en la síntesis de polímeros de coordinación y polímeros de coordinación con estructuras abiertas (MOF). Para las síntesis de los polímeros de coordinación los autores utilizaron como reactivos de partida el ácido *trans*-2-butenodioico (ácido fumárico) y el óxido de cinc en relación molar (1:1). Para este sistema los autores realizaron varias experiencias partiendo de la molienda sin solvente de los reactivos de partida y adicionando algunos solventes como metanol, etanol, agua en varias proporciones. Como resultado de las experiencias los autores lograron identificar la formación de cuatro polímeros de coordinación los cuales se describirán a lo largo de este apartado. Una vez observada la reactividad de las moliendas asistidas por solventes (MAS) y la formación de diferentes polímeros de coordinación los autores decidieron intentar las combinaciones adicionando un segundo ligando que se coordinara al centro metálico y permitiera la formación de polímeros de coordinación con estructuras extendidas (MOF). Para esto los autores utilizaron dos ligandos comunes para este objetivo como la 4-4'-bipiridina (bipy) y *trans*-1,2-bis(4-piridin)eteno (bpe). Como resultado de las diferentes combinaciones los autores identificaron la formación dos complejos metal-orgánicos con estructuras abiertas (MOF), los cuales se describirán más adelante.

Las moliendas las realizaron utilizando un mezclador marca Restch MM200 operando a una frecuencia de oscilación de 30 Hz. Para la caracterización de los materiales obtenidos luego de las moliendas los autores utilizaron, Difracción de Rayos-X en muestra policristalina, Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear, Microscopía Electrónica de Barrido y Termogravimetría.

La siguiente figura muestra un esquema de las síntesis de los polímeros de coordinación a partir del ZnO y el ácido fumárico adicionándole diferentes solventes.

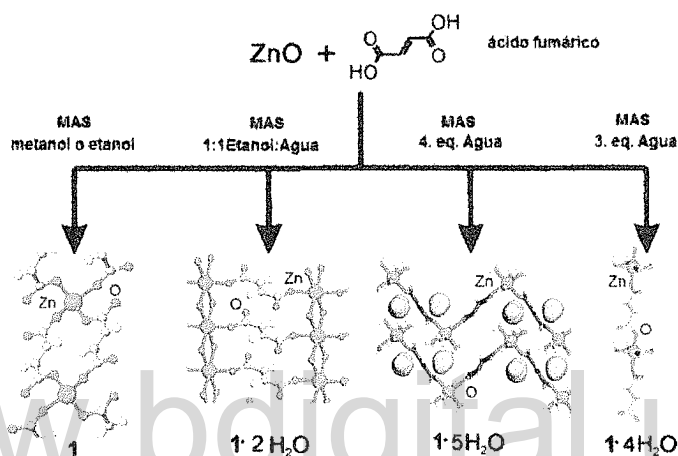


Figura 21. Esquema de las transformaciones mecanoquímicas asistidas con solventes para los polímeros de coordinación. Figura tomada de la referencia 2.

La figura 21 muestra claramente que los cuatro polímeros de coordinación sintetizados corresponden al fumarato de zinc anhidro (1), y los fumaratos de zinc con diferentes grados de hidratación. La primera combinación a describir es la molienda entre el ácido fumárico con el óxido de zinc sin solvente. Esta combinación se realizó por un lapso de 30 minutos, el resultado de esta combinación fue caracterizada por difracción de rayos-X en muestra policristalina. La inspección del patrón registrado para este material sólo muestra máximos de difracción asociados al óxido de zinc (ver figura 22, patrones A y B), este resultado fue utilizado por los autores para afirmar que no hay evidencia de reacción. Es interesante mencionar que el hecho de que sólo se observen máximos de difracción asociados al óxido de zinc no quiere decir que no se halla formado el complejo, debido a que éste podría estar en forma amorfa. El patrón de difracción presentado por los autores para esta experiencia

no permite apreciar si existe algún componente de material amorfo en el mismo. Otro elemento importante es que los autores no realizaron algún análisis adicional (por ejemplo espectroscopia infrarroja), el cual permitiría identificar la presencia del ácido fumárico o el posible polímero de coordinación. La figura 22 muestra los patrones de difracción de polvo de los materiales obtenidos luego de las transformaciones mecanoquímicas para la síntesis de los polímeros de coordinación, el patrón de difracción del óxido de cinc y los patrones de difracción calculados de los compuestos (1)^(*), (1)·2H₂O^(*), (1)·4H₂O⁽⁶⁾ y (1)·5H₂O⁽⁷⁾. Los patrones calculados para los compuestos (1)·4H₂O y (1)·5H₂O fueron realizados a partir de datos de difracción de rayos-X de monocristal.

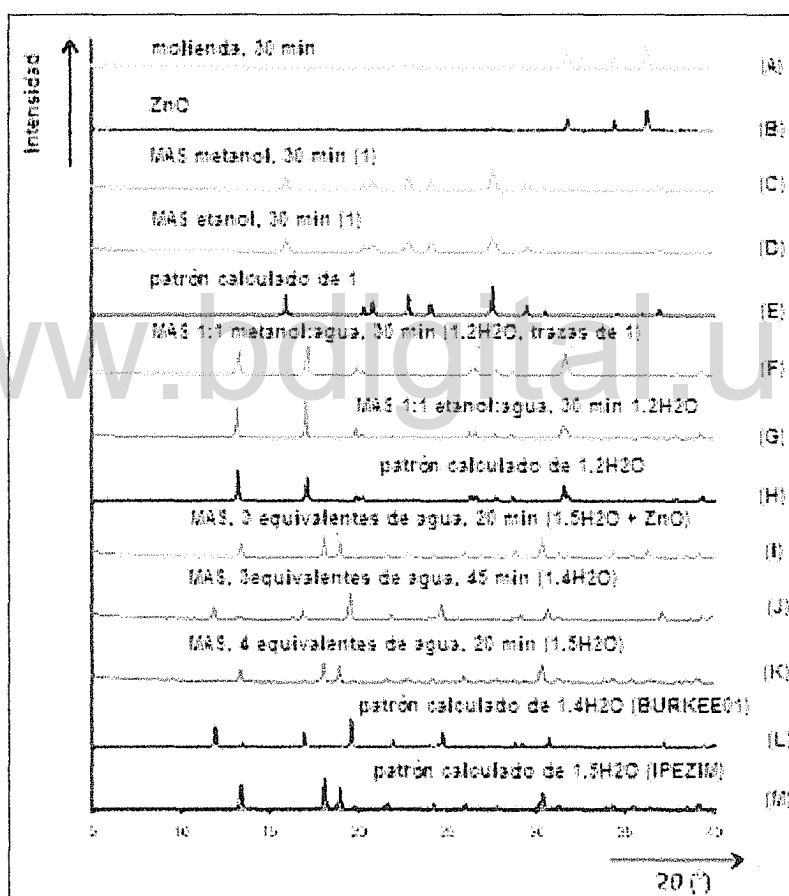


Figura 22. Patrones de difracción de polvo de los materiales obtenidos luego de las transformaciones mecanoquímicas para la síntesis de los polímeros de coordinación, el patrón de difracción del óxido de cinc y los patrones de difracción calculados a partir de los datos de difracción de rayos-X de monocristal.

* Estructuras determinadas por los autores y presentadas en la referencia 2.

Las primeras experiencias donde los autores utilizaron líquidos para inducir la formación de polímeros de coordinación consistieron en dos transformaciones a partir de ZnO y ácido fumárico en las cuales adicionaron 50 µL de metanol y etanol respectivamente. Las transformaciones transcurrieron durante un tiempo de 30 minutos cada una. El resultado de estas se evaluaron por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina y espectroscopia infrarroja.

Donde los patrones de difracción muestran una buena concordancia tanto en las posiciones de los máximos de difracción como en las intensidades relativas de los mismos (ver figura 22, patrones C y D), lo que indica que en los dos casos se obtuvo el mismo resultado. La revisión realizada por los autores condujo a que existe un reporte del fumarato de cinc anhidro (sin presentar una estructura del mismo), el cual fue realizado por Narkis y colaboradores, c.p. Friscic y Fabian⁽²⁾. Este material fue sintetizado a partir de la fusión del ácido fumárico y fue caracterizado por medio de análisis termogravimétricos⁽²⁾. El modelo estructural del material (propuesto en la referencia 15), se obtuvo a partir del patrón de polvo utilizaron el programa *DASH*^{*}. El refinamiento del modelo fue realizado por medio del programa *GSAS*^{**} cuyo resultado produjo la estructura del fumarato de cinc (1). Los parámetros cristalográficos de este material se presentan en la tabla 8 (página 31). Un esquema de las etapas del refinamiento estructural a partir de un patrón de polvo se presenta en el material suplementario B. En la figura 22 se muestra la comparación entre los patrones de difracción registrados luego de las moliendas asistidas con solventes (MAS) usando metanol y etanol con el patrón de polvo calculado a partir de la estructura determinada para el material (1) (ver patrones C, D y E).

El análisis de esta estructura indica que el material es un polímero de coordinación, donde los centros metálicos se encuentran tetracoordinados describiendo un sistema tetraédrico como se muestra en la figura 23. La figura 23 muestra una vista de la estructura tridimensional del compuesto (1).

(*) David, W.I.F.; Shankland, K.; Cole, J.; Marginn, S.; Motherwell, W.D.H.; Taylor, R.; *DASH*. Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK.

(**). Larson, A.C.; Von Dreele, R.B.; 1998. Los Alamos, NM. USA.

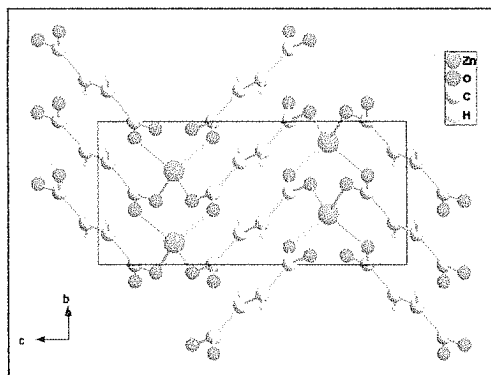


Figura 23. Vista del polímero de coordinación (1).
Figura realizada por medio del programa Diamond^(*)

Un elemento a considerar es que los autores no presentan la comparación punto a punto entre el patrón de polvo registrado y el patrón de polvo del modelo sometido a estudio (evaluación gráfica del refinamiento Rietveld⁽⁸⁾). A pesar de que los valores numéricos son aceptables (ver tabla 8), normalmente se exige la presentación de la evaluación gráfica del refinamiento Rietveld para una estructura. Por otro lado, el estudio por espectroscopia infrarroja evidenció, que en la muestra no se observa restos de ácido fumárico, debido a que no se aprecia la banda de absorción de los grupos ácidos de ácido carboxílico, como se aprecia en la figura A1 del material suplementario A (comparar espectros B y E). Es interesante mencionar que los autores no discriminan a cuál de los dos materiales le realizaron el espectro infrarrojo. De la combinación del ácido fumárico con el óxido de cinc adicionando una mezcla metanol:agua en relación (1:1), en cantidad no especificada por los autores (probablemente utilizaron 50 μ L de solución, considerando la cita 18 del artículo que sugiere que esa es la cantidad normalmente utilizada para las diferentes combinaciones), se produjo un material cuyo patrón de difracción de polvo muestra máximos de difracción asociados a un material desconocido (hasta ese momento) y de residuos de fumarato de cinc anhidro según el criterio de los autores. La existencia de trazas del material (1) no se puede apreciar en el patrón de difracción presentado por los autores (ver figura 22, patrones F y E).

(*) Branderburg, K.; (2004). *Diamond* 3.0a. Crystal Impac Gbr., Germany.

Una nueva experiencia utilizando una solución etanol:agua (1:1) produjo un material, el cual los autores determinaron por medio de un análisis termogravimétrico que corresponde al complejo $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La figura 24 muestra el termograma del material obtenido luego de la transformación mecanoquímica.

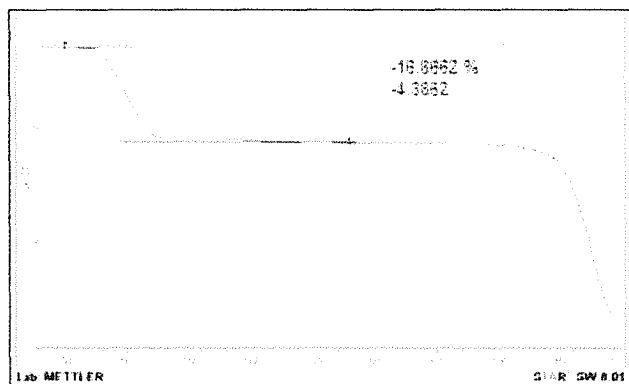


Figura 24. Termograma del material obtenido luego de la molienda entre el ZnO, ácido fumárico adicionando una mezcla etanol:agua (1:1).

La inspección del termograma muestra claramente dos transiciones en el rango de temperatura evaluado. La primera se encuentra entre 70-200 °C aproximadamente la cual es asociada a pérdida de moléculas de agua. Esta transición presenta un 16,86 % de pérdida de la masa total, lo cual es consistente con la pérdida de masa teórica para una fórmula molecular $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (% de pérdida teórico 16,71). La segunda transición se debe posiblemente a la descomposición de fumarato de cinc hasta la formación de carbonato de cinc.

El modelo estructural del material fue determinado por los autores a partir del patrón de difracción de polvo, de manera similar al polímero de coordinación anhidro (1). Los parámetros cristalográficos para esta estructura se muestran en la tabla 8. La figura 22 muestra la comparación entre el patrón de difracción registrado (MAS, 1:1 etanol:agua), con el calculado a partir de la estructura determinada de $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (ver patrones G y H). La estructura del material está constituida por láminas que se extienden en dos dimensiones (ver figura 21), las cuales se conectan entre sí por enlaces de hidrógeno $\text{O-H} \cdots \text{O}$. Donde las distancias determinadas son O-H (0,98 Å), $\text{OH} \cdots \text{O}$ (1,75 Å), $\text{O} \cdots \text{O}$ (2,71 Å) y el ángulo O-

H \cdots O (162,39 $^\circ$). La figura 25 muestra una vista a lo largo del eje *a*, donde se observan los enlaces de hidrógeno que conectan a las láminas 2-D.

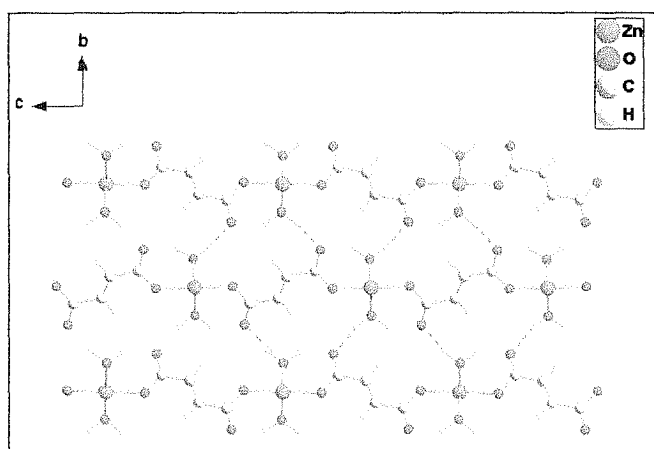


Figura 25. Vista a lo largo del eje *a* del compuesto 1·2H₂O. Figura realizada por medio del programa Diamond[®]

Por medio de la siguiente experiencia los autores mostraron que dependiendo de la cantidad de solvente adicionado a la mezcla es posible obtener materiales con diferente estructura.

Para esto realizaron dos experiencias a partir del ácido fumárico y el óxido de cinc adicionando agua en proporción de 3 y 4 equivalentes (54 y 72 μ L). Los resultados de los análisis de difracción de rayos-X en muestra policristalina evidenciaron que los materiales obtenidos concuerdan con los polímeros de coordinación 1·4H₂O reportado por Xu y Zheng⁽⁶⁾ (REFCODE: BURKEE01) y 1·5H₂O reportado por Xie y colaboradores⁽⁷⁾ (REFCODE: IPEZIM), como se muestra en la figura 22 (ver patrones J, L y K, M respectivamente). Es interesante mencionar que el patrón de difracción del material obtenido luego de la molienda (3 equivalentes de agua) por un lapso de 20 minutos muestra una combinación del polímero de coordinación 1·5H₂O y ZnO (ver figura 22 patrón I). Luego los autores continuaron la molienda por 25 minutos adicionales conduciendo a la formación del polímero de coordinación 1·4H₂O. El análisis de la estructura indica que el compuesto forma cintas lineales (ver figura 21), las cuales interaccionan entre sí por medio de enlaces de hidrógeno O-H \cdots O estabilizando la estructura del material. La tabla 8 muestra los valores de los parámetros cristalográficos de los polímeros de coordinación.

Tabla 8. Parámetros cristalográficos de los polímeros de coordinación en discusión.

	Zn(C ₄ H ₂ O ₄) (1)	1·2H ₂ O	1·4H ₂ O	1·5H ₂ O
REFCODE			BURKEE01	IPEZIM
CCDC [†]	707188	707189		
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	C2/c
<i>a</i>	8,2406(4)	3,39690(6)	7,5170(15)	5,2940(11)
<i>b</i>	5,21314(24)	10,34413(24)	14,378(3)	13,196(3)
<i>c</i>	11,4415(6)	8,80754(16)	7,7040(15)	13,294(3)
β(°)	103,9094(24)	95,5452(22)	99,74(3)	95,22(3)
V (Å ³)	477,11(5)	308,031(14)	820,642	924,862
Z	4	2	4	4
T (K)	298	298	293	293
R _p	0,044	0,053		
R _{wp}	0,0567	0,074		
R _{exp}	0,0557	0,0557		
χ ²	1,03	1,36		
2θ (°)	8-60	4-60		

La evidencia de la reactividad del sistema óxido de cinc y ácido fumárico asistido con solventes para formar diferentes polímeros de coordinación, motivo a los autores a intentar sintetizar complejos metal-orgánicos con estructuras abiertas (MOF). Para esto se propusieron adicionar un segundo ligando el cual pudiera coordinarse al centro metálico y que sirviera como una especie de columna entre láminas de fumarato de cinc. Los ligandos seleccionados fueron la 4,4'-bipiridina (bipy), y el *trans* -1,2-bis(4-piridin)eteno (bpe), conduciendo a la síntesis de los complejos con fórmula estructural Zn₂L₂L'·solvente, donde L: ión fumarato y L': 4,4'-bipiridina y *trans* -1,2-bis(4-piridin)eteno (bpe). La discusión en detalle tanto de la síntesis como de la caracterización y determinación estructural no la analizaremos en el presente texto.

En resumen, los autores lograron sintetizar por medio de las moliendas asistidas con solventes diferentes polímeros de coordinación (Zn(C₄H₂O₄) (1), (1)·2H₂O, (1)·4H₂O y (1)·5H₂O) y complejos metal-orgánicos de estructura abierta MOF ((Zn₂(C₄H₂O₄)₂(C₁₀H₈N₂) y Zn₂(C₄H₂O₄)₂(C₁₂H₁₀N₂)), a partir del óxido de cinc y los respectivos ligandos orgánicos.

†. Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge. UK

$$R_{wp} = \left[\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum w_i [y_i(obs)]^2 \right]^{1/2} \quad R_p = \sum |y_i(obs) - y_i(calc)| / \sum y_i(obs) \quad R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i y_i(obs)} \right]^{1/2} \quad \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

2.2. Bibliografía.

1. Pichon, A.; James, S.; An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insight and trends. *CrystEngComm*. 2008, 10, 1839-1847.
2. Frišćić, T.; Fábián, L.; Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *CrystEngComm*. 2009, 11, 743-745
3. Pichon, A; Lazuen, A; Stuart, James.; Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm*. 2006, 8, 211 – 214
4. Yen-Hsiang Liu.; Yi-Long Lu.; Hui-Lien, Tsai.; Ju-Chun, Wang.; Kuang-Lien Lu.; Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Property of Copper(II) coordination networks Chessboard tunnels. *J.Solid.State.Chem.* 2001, 158, 315-319.
5. Lu, J.; Babb, A.; An extremely stable open-framework metal-organic polymer with expandable structure and selective adsorption capability. *Chem. Commun.* 2002, 1340 – 1341
6. Xu, W.; Zheng, Y.; Refinement of the Crystal structure of *catena-tetraaquafumarato-O-O'*-zinc(II) $Zn(H_2O)_4(C_4H_2O_4)$. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 2004, 219, 235-236
7. Xie, H.; Zheng, Y.; Shou, K.; . Synthesis and Crystal Structure of $[Zn(H_2O)_4(C_4H_2O_4) \cdot H_2O]$; *J. Coord. Chem.* 2003, 56, 1291-1297
8. Rietveld, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65-71

Capítulo 3
Métodos de síntesis

www.bdigital.ula.ve

3. Metodologías de síntesis.

La descripción de los ejemplos presentados en los capítulos anteriores nos permite tener una idea general de las metodologías utilizadas para la caracterización y determinación estructural de los compuestos sintetizados por vía de molienda y molienda asistida por solvente. Pero es interesante realizar una revisión sobre las características de este tipo de reacciones las cuales se consideran reacciones “mecanoquímicas”. Así, como también consideraremos algunos elementos sobre los procesos de cristalización en solución.

3.1. Reacciones mecanoquímicas.

Reseña histórica.

La inducción tanto de procesos físicos como químicos por vía molienda no es una metodología reciente, ya hace más de 23 siglos que se tiene referencia del que se cree es el primer documento (al menos conservado, denominado *περι λίθου*, o *De Lapidibus*), donde se describen entre otros comentarios el procesos de molienda para la purificación de minerales. Según Takacs⁽¹⁾ este documento fue escrito por Teofrasto de Ereso, (371-287 A.C), en el cuarto siglo antes de Cristo, documento conocido actualmente como “On Stones”. Este documento ha sido transcrito del griego en varias ocasiones. Recientemente, se ha presentado una controversia de cual fue la primera traducción a idiomas modernos, en principio se tiene como referencia a la versión publicada por John Hill en 1746, (Hill, John, (1746) *θεοφραστου του Ειου περι των λιθου βιβλιου*. Theophrastus’s history on stones. With an English versión, and critical and philological notes, including a modern history of the gems, described by the autor, and many other of the native fossil. Davis, London), pero según Mottana, A, la primera transcripción del latín al italiano se debe a Ferrante Imperato (Nápoles 1525-1621).⁽²⁾ Cabe señalar que Mottana señala que la transcripción del documento de Teofrasto realizada por Ferrante Imperato no fue completa. En particular, la sección del documento de Teofrasto que nos interesa es la cual donde se describe la molienda del HgS (mineral conocido como cinabrio (denominación del material obtenido de forma natural) o bermellón (al obtenido de forma sintética), material que fue extensamente utilizado desde la antigüedad como pigmento de color rojo, según Báez y San Andrés⁽³⁾), en presencia de ácido acético en un envase de cobre produciendo mercurio

elemental.⁽¹⁾ Tomando en cuenta una de las traducciones más recientes y completas del manuscrito de Teofrasto, en particular la realizada por Caley y Richards⁽⁴⁾ encontramos el apartado 60, donde Teofrasto describe la molienda del cinabrio mencionada anteriormente. En principio, pareciera que el autor no estaba interesado en la obtención de mercurio elemental, sino, la purificación del mineral a partir de su estado natural (el cual podría estar combinado con mercurio elemental), para su uso artístico como pigmento. Los siguientes párrafos muestra el apartado 60 (en griego y la transcripción al inglés realizada por Caley y Richards)⁽⁴⁾ donde Teofrasto describe la molienda del cinabrio.

60 μάλιστ' ἐνεθήκοντα εἰς ἄρχοντα Πραξίβουλον Ἀθήνησι. φανερόν δ' ἐκ τούτων ὅτι μιμείται τὴν φύσιν ἢ τέχνη, τὰ δ' ἴδια ποιεῖ, καὶ τούτων τὰ μὲν χρήσεως χάριν τὰ δὲ μόνον φαντασίας ὡς περ τὰς ἴαλπει. ἓνια δὲ ἴσως ἀμφοῖν ὡς περ χυτὸν ἄργυρον. ἔστι γὰρ τις χρεια καὶ τούτου. ποιεῖται δὲ ὅταν τὸ (κιννάβαρι) τριφθῇ μετ' ὄξους ἐν ἀγγεῖῳ χαλκῷ καὶ δοῖδουκι χαλκῷ. τὰ μὲν οὖν τοιαῦτα τάχ' ἂν τις λάβοι πλείω.

60 It is clear from these facts that art imitates nature and creates its own peculiar products, some of them for use, and some only for show, such as paints," and others for both purposes equally, such as quicksilver; for this has its use too. It is made when cinabar mixed with vinegar is ground in a copper vessel with a pestle made of copper. And perhaps several other things of this kind could be discovered.

Es interesante mencionar, que según Caley y Richards⁽⁴⁾ algunos autores han evaluado el experimento de Teofrasto (Lenz. Mineralogie der alten Griechen und Romer. P. 26 // Blumner. Technologie und terminologie der Gewerbe und Kunste bei Griechen und Romern, Vol. IV. P. 98 // Bailey. The Elder Pliny's Chapters on chemicla subjects, part. I. p. 223), encontrando que bajo condiciones particulares es posible descomponer el mineral. La descripción más detallada la toman del trabajo de Bailey, donde realiza el experimento partiendo de las premisas hechas por Teofrasfo. Como resultado describe que la molienda a

temperatura baja la reacción ocurre pero muy lentamente, la cual se acelera cuando se realiza calentando el sistema. En este caso formándose sulfuro de cobre y mercurio elemental. Pero, el mercurio rápidamente reacciona con el cobre presente y forma una amalgama de cobre y mercurio. Con el fin de obtener mercurio elemental se requiere un paso adicional, que es el calentamiento de la amalgama y coleccionar el mercurio que se volatiliza debido al calentamiento, Teofrasto no describe este proceso en su escrito. Según Caley y Richards, la destilación del mercurio se conoce desde épocas anteriores. Como conclusión de este apartado Caley y Richards indican que este no es sólo el primer relato del aislamiento del mercurio a partir del cinabrio, sino, que también es la primera descripción de algún método de aislamiento de un metal a partir de uno de sus compuestos.

Según James y colaboradores^(a) no se conocen otros documentos que describan a la molienda como método de inducir procesos o reacciones químicas hasta el reporte realizado por Faraday (1791-1867) en 1820.⁽⁵⁾ Donde Faraday, presenta la reducción del cloruro de plata por molienda con zinc, hierro, estaño y cobre en un mortero. En ese artículo Faraday, describe el proceso como “inducción de reacciones por vía seca”. Una reevaluación de estos experimentos fue realizado recientemente por Takacs.⁽⁶⁾ Donde, Takacs⁽⁶⁾ sugiere que Faraday en su experimento de reducción del AgCl con Zn por vía de trituración en un mortero indujo a una reacción autosustentable o al menos un proceso cercano a éste. Posteriormente en 1827, Faraday publica un libro titulado “Manipulación Química” donde presenta un capítulo de 20 páginas referente a morteros y trituraciones.⁽⁶⁾ En su libro, Faraday describe el su parte final 318 ejercicios prácticos, donde el número 58 utiliza la siguiente expresión.⁽⁶⁾

‘Make an intimate mixture of equal parts by mass of muriate of ammonia and quick lime; observe the ammonia evolved even at common temperatures...

Faraday define “intimate mixture” como la trituración de los componentes, para este caso los componentes son cloruro de amonio (NH_4Cl) y óxido de calcio (CaO) respectivamente.⁽⁶⁾

(a Pertenece a la referencia 12 del capítulo1)

El estudio de los procesos por vía molienda continuaron de manera lenta. Takacs⁽¹⁾ reseña que M. Carey Lea (1823-1897), en 1866, mostró la relación existente entre la acción mecánica y la respuesta química, al realizar experiencias sobre impresión de imágenes en láminas fotográficas.⁽⁷⁾ Para tener una visión más detallada sobre las observaciones hechas por M. Carey Lea sobre este tema se recomienda ver: Takacs, L.; M. Carey Lea, The Father of Mechanochemistry⁽⁸⁾ y Takacs, L.; M. Carey Lea, the first mechanochemist.⁽⁹⁾

Otro aporte que se le atribuye a M. Carey Lea es que fue el primero en introducir el término Endotérmico en procesos inducidos por presión, así como de mostrar que reacciones por vía de molienda pueden producir materiales diferentes a los obtenidos por otros métodos de reacción, como por ejemplo método termoquímico, partiendo de los mismos materiales. Reacciones que fueron documentadas en los siguiente artículos: M. C. Lea.; “Disruption of the Silver Haloid Molecule by Mechanical Force”.; *Am. J. Sci.* 1892, **43**(3), 527-531. También publicado en *Philos. Mag.* 1892, 34, 46-50. // M. C. Lea.; “On Endothermic Reactions Effected by Mechanical Force”.; *Am. J. Sci.* 1893, **46**(3), 242-244. También publicado en: *Philos. Mag.* 1893, **36**, 351-354 y en alemán en: *Z. Anorg. Chem.* 1893,**5**, 330-333. // M. C. Lea.; “ On Endothermic Decompositions Obtained by Pressure. Second Part. Transformations of Energy by Shearing Strees”. *Am. J. Sci.* 1893, **46**(3), 413-420. También reportado en: *Philos. Mag.* 1894,**37**, 31-38 y en alemán en *Z. Anorg. Chem.* 1894, **6**, 2-10. // M. C. Lea.; “Transformations of Mechanical into Chemical Energy. (Third Paper). Action of Shearing-Stress (continued)”. *Am. J. Sci.* 1894, **47**(3), 377-382. También reportadas en *Philos. Mag.* 1894, **37**, 470-475 y en alemán en *Z. Anorg. Chem.* 1894, **6**, 349-354, citadas por Takacs⁽⁹⁾. M. Carey Lea, también realizó reportes sobre varias formas alotrópicas de plata, los cuales se publicaron en: M. C. Lea.; “On Allotropic Forms of Silver”. *Am. J. Sci.* 1889, **37**(3), 476-491. // M. C. Lea.; “On Allotropic Forms of Silver”. *Am. J. Sci.* 1889, **38**(3), 47-50. // M. C. Lea.; Photogenic Collection on the Properties of Allotropic Silver, Library of Franklin Institute, Philadelphia, PA, 1891. // M. C. Lea.; “The properties of Allotropic Silver”. *Am. J. Sci.* 1889, **38**(3), 237-240. // M. C. Lea.; “ Notes on Allotropic Silver”. *Am. J. Sci.* 1891, **42**(3), 312-317, artículos citados por Takacs.⁽⁸⁻⁹⁾

Otro autor que realizó aportes en el área de reactividad de sólidos inducida por efecto de la presión fue Walthere Spring, (1848-1911, Profesor de la Universidad de Liege, Bélgica), a

finales del siglo XIX. Según Takacs⁽¹⁾ el interés de Spring se enfocaba en el efecto de la presión sobre la transformación de fase y reacciones químicas, con el deseo de conocer la formación de los minerales en la tierra. Spring diseñó un dispositivo capaz de producir presiones por encima de las 6000 atmósferas donde realizaba sus experiencias. Las reacciones la realizaba en una serie de etapas que consistían en: someter a los materiales iniciales (materiales en forma de polvo) a presión, produciendo una especie de pastilla o pellet, luego el material obtenido se pulverizaba y de nuevo se sometía a alta presión, este proceso lo realizaba repetidamente. Spring publicó varios artículos, donde no sólo describía reacciones químicas, sino también transformaciones de materiales de fase amorfa a fase cristalina, algunos de sus resultados fueron cuestionados. Uno de los resultados más resaltantes fue la reacción de sustitución o “metátesis”, obtenida por esta metodología.⁽¹⁾ Cuya ecuación se describe a continuación:



Esta experiencia que fue documentada en el artículo: W. Spring.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1885,44, 166, citado por Takacs⁽¹⁾. L. H. Parker, repitió algunos experimentos de Spring usando un mortero instalando en un desecador con el fin de controlar los efectos atmosféricos.⁽¹⁾

Otro de los pioneros en la descripción de reacciones entre sólidos fue W. Hallock (1857-1913), publicando los artículos (W. Hallock.; “The Flow of Solids,” *Am. J. Sci.* 1887, 3rd Series, 34, 277-281 y W. Hallock.; “Chemical Action between solids,” 1889, 3rd Series, 37, 402-406), citados por Takacs.⁽¹⁾ El primero de estos artículos hace énfasis en la licuefacción por efecto de la presión.

Al comienzo del siglo XX, Flavitzky, F. M, (Profesor de la Universidad de Kazan), publicó un artículo donde describe reacciones en el estado sólido inducidos por molienda (F M. Flavitsky.; *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* 1902, 34, 8).⁽¹⁾ Uno de sus resultados más relevantes en esta área es el desarrollo de un “kit de laboratorio” el cual contenía un conjunto de 36 materiales sólidos, con los cuales podría identificarse 13 cationes y 19 aniones por molienda de pequeñas cantidades de una muestra desconocida con una secuencia de reactivos en proporciones adecuadas (A. S. Klyuchevich.; Flavian Mukhaillovich Flavitsky.

Kazan University Publishing, Kazan, 1978, 100-101. (En Ruso)).⁽¹⁾ Según Takacs⁽¹⁾ en 1949, estudiantes de la Universidad del Estado de Leningrado (hoy Saint Petersburg) comenzaron a utilizar el método de Flavitsky para la análisis cualitativo de mezclas inorgánicas, lo que sugiere que esta pudiera ser la primera vez que se utiliza la molienda como método de análisis en un laboratorio de docencia, (P. M. Isakov.; *Qualitative Chemical Analysis of Ores and Minerals by Rubbing of Powders*, State Scientific Technical Publishing of Literature on Geology and the conservation of Mineral Resources, 2nd edn, Moscow, 1955 (en Ruso).

Es interesante mencionar que hasta esa fecha este tipo de reacciones no habían sido catalogadas o agrupadas de alguna forma. Según Takacs⁽¹⁾ y otros autores como James y colaboradores^(*) sugieren que fue Ostwald en 1919 (W. Ostwald.; *Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft*, in *Handbuch der allgemeinen Chemie*, ed, W. Ostwald and C. Drucker, Akademische Verlagsgesellschaft m.b. Leipzig, 1919,70-77), quien incluyó la denominación mecanoquímica junto con las otras áreas de la química ya establecidas como la termoquímica, electroquímica y la fotoquímica. Tomando en cuenta el reporte de Fernández-Bertran⁽¹⁰⁾, W. Nernst fue quien clasificó los diferentes campos de la química de acuerdo con el tipo de energía aplicada mencionados anteriormente. Ostwald previamente había escrito sobre la incidencia de la molienda en la reactividad química, citando a C. M. Lea en su primer libro, pero no utilizó el término mecanoquímica (W. Ostwald.; *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, vol. 2, Part 1: *Chemische Energie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 2nd edn, 2nd print, 1903, 1079). El término mecanoquímica al parecer no se debe a Ostwald, ya que Crismer en 1912 usó el término “mecanoquímica de la geología” en la descripción de las investigaciones de Spring en un material biográfico sobre este autor, (L. Crismer.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*; 1912, **26**, 41), lo que hace pensar que el término mecanoquímica podría haberse usado anteriormente.⁽¹⁾

Un aspecto interesante de estos primeros documentos sobre la reactividad de los sólidos al ser sometidos a presión y a molienda es que para la fecha no se habían inventado ni desarrollado métodos instrumentales de análisis. La difracción de rayos-X como veremos más adelante aunque se conocía desde las experiencias realizadas por Roentgen en 1896, fue luego de la primera década del siglo XX que se comenzó a utilizar como técnica de

caracterización de materiales. Los métodos espectroscópicos se desarrollaron durante la primera mitad del siglo XX. Entonces la caracterización de los productos obtenidos luego de las experiencias se realizaban por medio de observación, realizaban test de reactividad y análisis químico por vía húmeda.⁽¹⁾ Es interesante señalar que pudieran existir más documentos escritos de procesos o reacciones inducidas por efectos mecánicos de experiencias realizadas en la antigüedad. Por ejemplo, está documentado que los alquimistas utilizaban morteros en sus lugares de trabajo, o escritos de otras civilizaciones como la egipcia, entre otras.

En las últimas décadas del siglo XIX se comenzó a tener interés en el uso de la molienda con la finalidad de obtener cemento y minerales. Perter y Cremer en 1934 publicaron un artículo donde evaluaron la posibilidad de obtener un combustible líquido por medio de la molienda del carbón (K. Peters.; W. Cremer.; Uber losliche Bestandteile der Steinkohle. Angew. Chem. 1934, 47, 576-578, citado por Takacs⁽¹⁾). Diferentes áreas comenzaron a utilizar la acción mecánica para inducir procesos, por ejemplo, en los polímeros. Donde algunos resultados se agrupan en un texto realizado por Baramboin, titulado “Mechanochemistry of Polymers”.⁽¹⁾ En el cual se describen procesos de degradación, la síntesis de copolímeros, y otros elementos como modificaciones estructurales y propiedades de los polímeros. Los estudios sobre reacciones realizadas por vía mecanoquímica también fue impactada con el advenimiento de la segunda guerra mundial, donde los esfuerzos se centraron en establecer el efecto de la acción mecánica en materiales explosivos. Algunos resultados sobre este tema se agruparon en dos libros (V. A. Sukhikh.; U. B. Khariton.; Problems of Investigations of Explosives. Izd. Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1947, 177, (escrito en ruso) y F. P.; Bowden.; Yoffe, A. D. ; Initiation and Growth of Explosives in Liquids and Solids. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1952, citados por Takacs⁽¹⁾). Está claro que una de las herramientas que influenciaron en el crecimiento de trabajos sobre reacciones por vía mecanoquímica fue el desarrollo de los molinos mecánicos. Según Takacs⁽¹⁾ en 1923 la empresa Retsch desarrollo un molino que imitaba la molienda manual. En la actualidad existen variados tipos de modelos con facilidades como realización de moliendas a baja temperatura, adición de solventes, control de frecuencia de oscilación, entre otras.

Un elemento interesante es que a pesar de que autores como C. M. Lea, W. Spring, W. Hallock, entre otros, conocían los trabajos realizados en el área (existen artículos entre C. M. Lea y W. Spring, donde discuten sobre sus trabajos), los esfuerzos en el desarrollo del área eran experiencias aisladas. Según Takacs⁽¹⁾ luego del año 1960 es cuando comienzan a establecerse grupos de investigación interesados en esta área. En particular en la otrora Unión Soviética, con laboratorios en Novosibirsk (conducido por Boldyrev y Avvakumov), en Moscú (conducido por Butyagin) y Lenigrado (conducido por Zhurkov). En Košice (antigua Checoslovaquia), Tkáčová realizó investigaciones sobre el uso de la mecanoquímica sobre al procesamiento de minerales. Otros grupos se establecieron en Hungría, Japón, Israel, entre otros países.⁽¹⁾ En 1984, se creó la Asociación Internacional de Mecanoquímica, la cual se adicionó a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. De allí en adelante comenzaron a realizarse conferencias internacionales en Mecanoquímica y Aleaciones Mecánicas, comenzando en Košice, República Checa (1993), en Novosibirsk, Rusia (1997), en Praga, República Checa (2000), en Braunschweig, Alemania (2003), en Novosibirsk, Rusia (2006), en Jamshedpur, India (2009) y Herceg Novi, Montenegro (2011). Hasta aquí presentamos la reseña histórica de la evolución de las reacciones conocidas como mecanoquímicas.

Recientemente se han publicado un conjunto interesante de artículos sobre reacciones denominadas mecanoquímicas^(a,11-23), donde destacan “Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking” publicado por Kaupp⁽¹¹⁾ y “Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis” publicado por James y colaboradores.^(a)

Para comenzar debemos enfocarnos en la terminología encontrada en la literatura sobre este tipo de reacciones. En general el término mecanoquímica se ha utilizado de manera muy amplia, donde la mayoría de autores aceptan que una reacción mecanoquímica es aquella donde la reacción es inducida por acción mecánica. En éstos términos encontramos a distintos tipos de metodologías como la simple molienda de los reactivos de partida (de forma manual (grinding) o mecánica (milling)), la molienda con la adición de pequeñas cantidades de solvente (Liquid Assisted-Grinding, LAG, algunos autores llaman a este proceso como amasado^(b) capítulo 1, página 4-6. (b) Referencia 4 del capítulo 1), entre otras formas. Esta definición pareciera considerar a cualquier reacción que sea sometida a

proceso de molienda como una reacción mecanoquímica. Kaupp⁽¹¹⁾ propone que el uso de esa definición tan amplia no es correcta. En particular Kaupp enfatiza que el término mecanoquímica debe ser restringido a reacciones donde las fuerzas mecánicas externas produce rompimiento de enlaces intramoleculares, los cuales son seguidos por diferentes reacciones químicas.⁽¹¹⁾ Entonces, el rompimiento de enlace por medio de la acción mecánica es el primer paso para una reacción mecanoquímica. Esta definición ya comienza de alguna manera a discriminar algunos procesos como por ejemplo el polimorfismo. Donde normalmente se presentan cambios de conformación o cambios en contactos intermoleculares (si se trata de cristales moleculares, éstos contactos normalmente se deben a enlaces de hidrógeno), no pueden ser considerados como procesos mecanoquímicos, si no como procesos mecanofísicos. Como mecanismo del proceso mecanoquímico Kaupp propone que en muchos casos como primera etapa es la formación de radicales libres (un átomo o grupo de átomos que presenta un electrón no apareado) debido al rompimiento (ruptura homolítica) de los enlaces por el contacto mecánico. Generándose una zona muy reactiva denominada por el autor “superficie de plasma”, y es allí donde se producen las reacciones subsecuentes. Una conclusión interesante que menciona Kaupp es que los procesos mecanoquímicos (por vía molienda manual y mecánica) producen rompimiento en moléculas que presenta enlaces débiles, y para materiales donde las moléculas presentan enlaces fuertes el rompimiento se logra por medio de métodos más extremos como el confinamiento en un sistema de alta presión (por ejemplo Bridman’s anvil). Otra conclusión interesante es que las reacciones que no son activadas por vía de rompimiento de enlace debido a la acción mecánica, son conducidas por fuerzas químicas que ocurren debido al contacto estrecho entre las especies químicas en contacto.

Por otra parte, James y colaboradores^(a) realizan una revisión sobre el término mecanoquímica y sus diferentes variantes. Donde resalta la definición propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la cual define a una reacción mecano-química como una reacción que es inducida por la absorción directa de energía mecánica. Otro elemento de confusión es si las reacciones mecanoquímicas son reacciones en el estado sólido o reacciones denominadas sin solvente. Rothenberg y colaboradores⁽²⁴⁾ en su artículo “Understanding Solid/Solid Organic Reactions” describe que un conjunto

importante de reacciones orgánicas denominadas reacciones en el estado sólido, pero en realidad transcurren por medio de fase líquida. En ese sentido James y colaboradores^(a) hacen énfasis que las reacciones mecanoquímicas no necesariamente tienen que ser reacciones libres de solvente. El término sin solvente puede interpretarse que éste no ha sido adicionado intencionalmente en el seno de la reacción. Pero, éste puede aparecer durante el proceso de molienda como parte de uno de los reactivos de partida (por ejemplo reacciones a partir de acetatos metálicos hidratados^(c,23)), o como subproducto de la reacción (por ejemplo a partir de reacciones de óxidos metálicos^(d,14,19) con ácidos carboxílicos, generándose agua como subproducto). Debido a la gran diversidad de materiales que han sido sintetizados y sometidos a métodos “mecanoquímicos” donde encontramos cristales moleculares multicomponentes (llamados por muchos autores co-cristales, término que en la actualidad está en debate. Para tener una visión sobre el tema se invita a revisar el artículo “Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What’s in a Name?” publicado en *Crystal Growth and Design* en el 2012⁽²⁵⁾), complejos metal-orgánicos, polimorfos de cristales moleculares, entre otros, no es posible establecer un sólo mecanismo que pueda explicar cómo ocurren las reacciones de este tipo. James y colaboradores^(a) agrupan los diferentes mecanismos propuestos en función del tipo de material. Comenzando por los materiales inorgánicos como metales y óxidos. Para esta clase de materiales se han propuesto varios mecanismos que explican la reactividad bajo estas condiciones (Baláž, P.; *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008, citado por James y colaboradores^(a)). Donde resaltan la teoría de punto caliente (hot spot theory) y el modelo magma-plasma. La teoría de punto caliente propone que la fricción que se genera cuando dos superficies se deslizan una contra otra produce una deformación plástica (el material no retorna a su estado original) en pequeñas protuberancias que pudieran presentar estas superficies. Este proceso conlleva a un importante aumento de la temperatura (por encima de 1000 °C en lapsos de tiempo muy cortos como 10^{-3} - 10^{-4} segundos^(a)) esos sitios en particular.

(c) Referencia 3 del capítulo 2. (d) Referencia 2 del capítulo 2.

Por otra parte, el modelo magma-plasma considera impactos directos en lugar de procesos de fricción lateral.^(a) Durante este impacto la temperatura puede ser mayor de 10,000 °C, lo que puede generar una zona de plasma donde se pueden generar radicales libres (como sugiere Kaupp⁽¹¹⁾ en su modelo de reacciones mecanoquímicas). Tomando en cuenta las elevadas temperaturas que pueden alcanzarse en estos procesos no parecieran ser adecuados para reacciones donde los reactivos son compuestos moleculares o para compuestos metal-orgánicos, los cuales pueden descomponerse bajo esas condiciones. Pero hay que tomar en cuenta que la aparición de los sitios activos o “calientes” tienen un tiempo de duración muy cortos lo que pudiera atenuar el efecto de la temperatura. Otro elemento a considerar es si esas condiciones se alcanzan durante procesos “mecanoquímicos” convencionales como molienda manual y mecánicos.

Al considerar materiales más “suaves” como cristales moleculares, cristales moleculares multicomponentes los mecanismos propuestos difieren de los expuestos para materiales inorgánicos ya mencionados. Tomando en cuenta los resultados presentados por Frišcic, T. y Jones W⁽²⁶⁾ de un conjunto de trabajos sobre el tema, en el Review “Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding”, James y colaboradores^(a) concluyen que de manera general, existen tres mecanismos para describir las reacciones vía molienda para este tipo de materiales.

El primer mecanismo a considerar propone que existe transporte molecular a través de la superficie de contacto, por medio de una especie química en fase de vapor. Este mecanismo descrito por Rastogi y colaboradores en sus trabajos sobre reactividad en el “estado sólido” del ácido pícrico con diferentes hidrocarburos.⁽²⁷⁻³⁰⁾ Este proceso se favorece cuando uno de los sólidos posee una presión de vapor alta o superior al resto de los sólidos en el sistema de reacción (es la presión de un sistema cuando el sólido o líquido se hallan en equilibrio con su vapor). Para conocer más sobre éste modelo nos enfocaremos en el artículo “Mechanism of the reactions between hydrocarbons and picric acid in the solid state”.⁽²⁸⁾ Donde los autores evalúan las reacciones entre al naftaleno, fenantreno y antraceno con el ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol). Para describir el proceso de difusión

molecular los autores proponen varias etapas. La primera considera que la reacción se inicia en la superficie de contacto entre los dos sólidos, como se muestra en la figura 26.

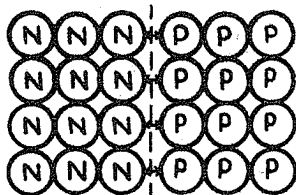


Figura 26. Esquema de contacto entre los sólidos (N) naftaleno y (P) ácido pícrico. Imagen tomada de la referencia 28.

Este contacto produce a la formación de una capa de compuesto naftaleno-ácido pícrico, como se muestra en la figura 27. Seguidamente se produce la propagación por medio de difusión del hidrocarburo (naftaleno, el cual posee una presión de vapor mayor que el ácido pícrico⁽²⁸⁾), la cual puede ocurrir por migración en fase gaseosa a través de la capa de compuesto formado o por migración a través del borde de la partícula del compuesto.

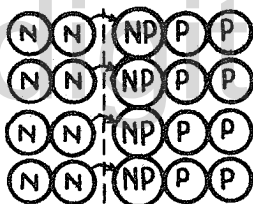


Figura 27. Representación de la reacción naftaleno-ácido pícrico en la superficie de contacto entre los sólidos. Imagen tomada de la referencia 28.

Los autores describen a éstos dos posibles mecanismos de propagación de la misma manera, como se muestra en la figura 28.

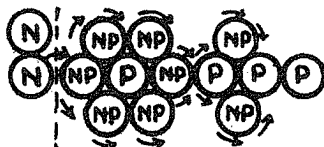


Figura 28. Descripción del mecanismo de propagación para el compuesto naftaleno-ácido pícrico. Imagen tomada de la referencia 28.

El proceso de propagación se extiende por medio del borde de partículas del ácido pícrico como la muestra la figura 29.



Figura 29. Esquema de la unidad de propagación de la reacción naftaleno-ácido pícrico. Imagen tomada de la referencia 28.

Cabe mencionar que los mecanismos de migración propuestos son sólo algunos de los mecanismos de difusión molecular. Esto lo resalta Rastogi y colaboradores⁽²⁸⁾ cuando mencionan los diferentes mecanismos de difusión, los cuales mostramos a continuación: difusión a través de todo el material (bulk diffusion), difusión de red, difusión a través del borde de grano, difusión superficial, difusión por fase de vapor. Otra conclusión importante es que la energía de activación de las reacciones entre naftaleno y fenantreno con el ácido pícrico disminuye a medida que disminuye el tamaño de partícula.⁽²⁸⁾ Los autores no reportan datos de la energía de activación en función del tamaño de partícula para el sistema antraceno-ácido pícrico. Además determinaron que las energías de activación se incrementan en el orden naftaleno, fenantreno y antraceno respectivamente. Es interesante mencionar que los trabajos presentados por Rastogi y colaboradores⁽²⁷⁻³⁰⁾ se enfocan en el estudio de mecanismos por los cuales se producen las reacciones, para esto realizan experiencias de cinética de reacción, determinación de temperatura donde ocurren las reacciones, estudio de la inducción de las reacciones por medio fotoquímicos, estudios gravimétricos para evaluar las reacciones, entre otros. Pero no se enfocan en la determinación estructural de los materiales sintetizados. Una revisión realizada en el banco de datos de Cambridge (CSD)^(d), muestra que hasta la fecha sólo existen reportes estructurales completos a partir del ácido pícrico con naftaleno (Banerjee y Brown⁽³¹⁾, código de registro en la CSD, PVVBHJ01), fenantreno (Yamaguchi y colaboradores⁽³²⁾, código de registro en la CSD, PVVBGS01), y antraceno (Herbstein y Kaftory⁽³³⁾, código de registro en la CSD, ANTPIC).

(d) Referencia 2 del capítulo 1.

Los cristales moleculares naftaleno-ácido pícrico, fenantreno-ácido pícrico y antraceno-ácido pícrico se sintetizaron en todos los casos a partir de soluciones de los compuestos de partida.

Debido a la posibilidad de polimorfismo sería interesante realizar patrones de difracción a los materiales sintetizados por la metodología presentada por Rastogi y colaboradores^(27,28) con la finalidad de conocer si los cristales moleculares sintetizados por esta vía presentan la estructuras determinadas para estos sistemas.

Para el resto de combinaciones realizadas por Rastogi y colaboradores en trabajos posteriores a partir del ácido pícrico con α -naftol (código de registro de la CSD ZZZAHD01, sólo indexado), β -naftol, acetanafteno (código de registro de la CSD PVVBGG, sin posiciones atómicas), β -naftilamina, pirocatecol no existen reportes estructurales completos.⁽²⁹⁻³⁰⁾ Estudios más recientes presentados por Kaupp⁽³⁴⁾ en el artículo “Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries base on the new solid-state mechanism” también evidencian que algunas reacciones de este tipo de materiales pueden transcurrir por procesos de migración molecular en direcciones particulares de la red cristalina. Uno de los puntos más resaltantes del artículo es el mecanismo de reacción propuesto para las síntesis sólido-sólido y gas-sólido de compuesto moleculares. Este mecanismo transcurre por medio de tres etapas, la primera denominada reconstrucción, donde las moléculas que reaccionan deben migrar o desplazarse formando una nueva superficie. Luego, ocurre una transformación de fase a partir de la superficie formada. Por último, ocurre la desintegración de la fases de los reactantes conduciendo a una nuevo material. La segunda posibilidad es la formación de una fase líquida durante el proceso de molienda, como lo muestra Chadwick y Davey en el artículo “How does grinding produce co-crystals?. Insights from the case of benzophenone and diphenylamine”.⁽³⁵⁾ Este proceso se favorece cuando uno o algunos de los reactivos tienen punto de fusión bajo, (punto de fusión de la benzofenona 48,5 °C (página 182, número1098) y de la difenilamina 53-54 °C (página 562, número 3317), The Merck Index⁽³⁶⁾).

Por último, la reacción transcurre por la formación de una fase amorfa. Un ejemplo que describe este proceso lo presenta Jayasankar y colaboradores⁽³⁷⁾ en el artículo “Cocrystal Formation during Cogrounding and Storage is Mediated by Amorphous Phase”.

Para realizar el estudio los autores se enfocaron en sintetizar el cristal molecular multicomponente a partir de la carbamazepina y la sacarina (en diferentes relaciones estequiométricas), por vía de molienda a temperatura ambiente y molienda a baja temperatura. Como resultado de éstos estudios los autores determinaron que tanto los cristales moleculares sintetizados por vía molienda a temperatura ambiente y la combinación realizada bajo condiciones de baja temperatura (la cual produce un material amorfo, que luego de ser almacenado bajo diferentes condiciones de humedad conduce a un material cristalino) mostraron ser similares a los obtenidos por síntesis en solución (material reportado por Fleischman y colaboradores en el artículo “Crystal Engineering of the Composition of Pharmaceutical Phases: multiple-component crystalline solid involving carbamazepine”, publicado en *Crystal Growth and Desing*, 2003, 3: 909-919, citado por Jayasankar y colaboradores⁽³⁷⁾). Otro resultado interesante es que la proporción de la formación de los cristales moleculares se incrementó cuando se usó la forma CBZ hidratada y por el incremento de la humedad relativa durante el almacenaje. La figura 30 muestra un esquema de las combinaciones de carbamazepina y sacarina bajo diferentes combinaciones.

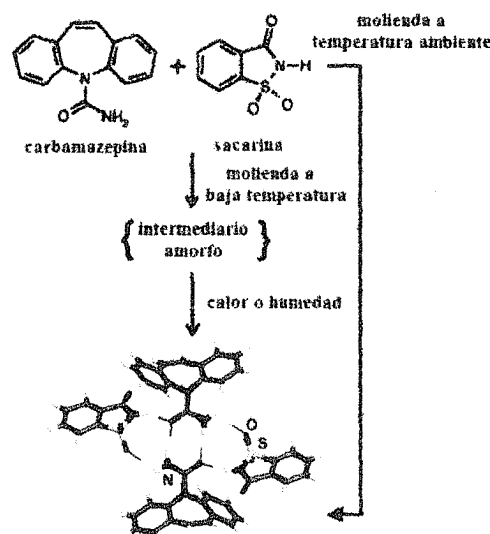


Figura 30. Esquema de cristalización del compuesto carbamazepina-sacarina por vía molienda sin solvente. Imagen tomada de la referencia *a*.

Al evaluar los tres mecanismos ((1) migración molecular por medio de un compuesto en fase de vapor, (2) por medio de una fase líquida, (3) o por medio de una fase amorfa), podemos reconocer que los mismos a pesar de que los reactivos al inicio de las reacciones son compuestos sólidos en definitiva las mismas transcurren por diferentes procesos como: gas-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido y sólido-sólido como lo describe Rothenberg y colaboradores⁽²⁴⁾. El proceso de molienda puede producir en los materiales de partida efectos como disminución del tamaño de partícula, lo que conduce a un aumento en el área superficial de los reactivos. Puede generar defectos en la estructuras de los reactivos de partida, los cuales pueden conducir a la formación de una fase amorfa. Otro factor interesante es el calor que puede generarse durante el proceso de molienda, el cual puede producir fusión local o en toda la mezcla.

Ahora hasta el momento sólo nos hemos enfocado en reacciones “sin solvente”, pero se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de los mismos pueden producir efectos importantes en este tipo de reacciones como el aumento de la velocidad de reacción.⁽³⁸⁾

Esta metodología ahora conocida como molienda asistida por solvente (Liquid-Assisted Grinding), el cual ha sustituido al término molienda con gota de solvente (Solvent-Drop Grinding) utilizado entre otros autores por Traks y colaboradores⁽³⁹⁾ en el artículo “Solvent-drop grinding: green polymorph control of cocrystallization”. Por las características de esta metodología el mecanismo más razonable es por difusión, donde puede o no tener influencia la solubilidad de las especies químicas reaccionantes en el solvente adicionado.

Otro conjunto muy amplio de materiales son los compuestos de coordinación, donde podemos encontrar compuestos organometálicos (compuestos donde existen enlaces carbono-metal), compuestos metal-orgánicos (compuestos donde la coordinación puede ocurrir entre los centros metálicos y otros átomos como N, S, O, entre otros) los cuáles son los compuestos de interés para nosotros en este trabajo. Debido a la gran cantidad de especies químicas que pueden ser utilizadas como reactivos para la síntesis de complejos metal-orgánicos, no es posible establecer un sólo mecanismo que englobe la reactividad de éstos bajo condiciones mecanoquímicas. Pero, tomando en cuenta las características propias de los mismos se puede inferir la reactividad por los mecanismos ya propuestos. Por ejemplo, si consideramos las sales hidratadas o sales donde los ligandos son lábiles (por ejemplos los acetatos, hidróxidos, entre otros), los mecanismos de reacción pueden

transcurrir por difusión en fase líquida-líquida, gas-sólido, líquido-sólido. En ese sentido Bowmaker y colaboradores⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ presentan varios trabajos donde describen la síntesis de complejos metal-orgánicos por vía molienda asistida y molienda asistida por solvente, donde se evidencia que las reacciones transcurren por vía de difusión.

Un aspecto muy interesante en las reacciones mecanoquímicas es establecer cuanta energía es transmitida durante el proceso de molienda, y si esa cantidad de energía es la necesaria para que se produzcan reacciones químicas o si sólo es la energía necesaria para producir las condiciones (por ejemplo, ruptura de las partículas de los reactivos produciendo contacto estrecho entre los mismos, formación de dislocaciones en las estructuras cristalinas que puedan producir sitios activos, entre otros), que podrían facilitar la conversión de reactivos a productos. Estimar esta energía no es tarea fácil, para esto hay que considerar factores mecánicos asociados a el dispositivo utilizado para la experiencia (como tiempo de impacto o pulso, frecuencia de éste, la forma del impacto o pulso, entre otros), como características fisicoquímicas propias de los reactivos de partida, entre muchos otros factores, los cuales están estrechamente relacionados. La revisión bibliográfica sobre el tema muestra que existen algunos trabajos interesantes⁽⁴³⁻⁴⁴⁾, donde resaltan el material publicado por Delogu y colaboradores⁽⁴³⁾ "Mechanical work and conversion degree in mechanically induced processes". Para desarrollar este trabajo los autores realizaron varias transformaciones que conducen a la formación de fases amorfas y soluciones sólidas a partir de diferentes clases de elementos y compuestos puros (Ag, C, Cu, Ni, NiTi₂, Ti, con una pureza nominal de 99,9 %). Las experiencias se realizaron en un sistema cerrado bajo atmosfera de Argón, con contenidos de nitrógeno, oxígeno y humedad por debajo de 1-5 ppm. Para las reacciones utilizaron un molino mezclador Spex 8000 modificado. Las experiencias se realizaron en un vial de acero inoxidable, con una esfera del mismo material. Con el fin de evaluar parámetros como efecto del tamaño y masa de la esfera sobre las transformaciones los autores utilizaron esferas de 4 gramos (10 mm de diámetro) y 12 gramos (14 mm de diámetro) respectivamente. Con el fin de evaluar el comportamiento de la cantidad de masa sometida a proceso de molienda los autores realizaron experiencias con cargas de 4 y 8 gramos de material. Las transformaciones se evaluaron por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina (cabe mencionar que los autores no muestran los patrones de difracción que nos permitan constatar los

cambios estructurales (amorfización) y reacciones realizadas). Entre los parámetros más resaltantes evaluados por los autores encontramos: (1) la energía específica transferida a la muestra (D_m), que no es más que el trabajo mecánico realizado al sistema por unidad de masa, (2) la intensidad específica del tratamiento mecánico (I_m). Estos dos parámetros están estrechamente relacionados como se muestra en la siguiente ecuación.

$$D_m = I_m t \quad (1)$$

Entonces, para conocer la energía transferida a la muestra a un tiempo de molienda específico, primero hay que evaluar la intensidad específica, la cual se expresa de la manera siguiente

$$I_m = \frac{NE}{m_p} \quad (2)$$

Donde N es la frecuencia de colisión, E es el promedio de la energía transferida al material en cada impacto y m_p es la masa total del material.

La energía de impacto puede ser expresada como $E = m_b v^2 / 2$, donde m_b es la masa de la esfera y v es la velocidad promedio. La energía transmitida y la intensidad de la molienda pueden ser cuantificadas si se conoce con precisión el movimiento del vial. Los parámetros N y v se evalúan por medio de la determinación del punto de inversión del vial (los autores indican que estudios previos muestran que ocurren dos colisiones por ciclo). Los parámetros N y E pueden ser evaluados por otros métodos, por ejemplo, método calorimétrico (discutido por Butyangin P, en *Sov. Sci. Rev. B Chem.* 1989, 14, 1., citado por Delogu y colaboradores⁽⁴³⁾). La tabla 9 muestra algunos de los parámetros de molienda reportados por los autores, en particular para el proceso de amorfización del NiTi₂.

Tabla 9. Parámetros de molienda seleccionados para el proceso de amorfización del compuesto NiTi₂. Datos tomados de la referencia 43.

Dispositivo de molienda	m_p (g)	m_b (g)	v (rpm)	N (Hz)	v (ms ⁻¹)	E (J)	I (W)	I_m (Wg ⁻¹)
Spex 8000	5	4	875	29,2	4,2	0,036	1,05	0,21
	8	12	875	29,2	4,2	0,105	3,06	0,34

La cuantificación de los parámetros de molienda permite evaluar el trabajo realizado sobre el material a diferentes condiciones, pero para describir el comportamiento de las transformaciones es necesario caracterizar la cinética de las mismas, en particular evaluar el grado de conversión. Como ejemplo mostraremos el proceso de amorfización del compuesto NiTi₂. El grado amorfización de un material puede evaluarse de varias maneras, uno de los primeros métodos para esto fue propuesto por Rulan W, en su artículo “X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Cryst.* 1961, 14, 1180-1185”, citado por Delogu y colaboradores.⁽⁴³⁾ Otra manera de evaluar el grado de cristalinidad es aplicar la conocida metodología de Rietveld (utilizada por Lutterotti y colaboradores en el artículo “Quantitative Analysis of Silicates Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Methods”. *Materials Science Forum.* 1998, 278-279, 87-92, citado por Delogu y colaboradores⁽⁴³⁾). Para evaluar la cinética del proceso de amorfización los autores partieron de las siguientes consideraciones: (a) Las colisiones se realizan aleatoriamente en todo el material, (b) una pequeña fracción del material es impactado en cada colisión, (c) el material está perfectamente homogéneo después de cada colisión, (d) la transformación de fase ocurre sobre una pequeña fracción de material impactada en cada colisión, (e) el tiempo necesario para que ocurra la transformación es del orden del tiempo que dura una de la colisión. Partiendo de éstas premisas y aplicando una expresión para la cinética (previamente racionalizada y presentada en los trabajos reportados por Delogu y colaboradores “The invariant laws of the amorphization processes by mechanical alloying I. Experimental findings”, *Philosophical Magazine A.* 2001, 81, 1917-1937.; Delogu, F.; Thesis, University of Sassari, 2003., citado por Delogu y colaboradores⁽⁴³⁾), la cual

relaciona el grado de transformación α , con el número de impactos y la fracción del material impactado en la transformación, la cual viene dada por la siguiente ecuación.

$$\alpha(n) = 1 - e^{-kn} \quad (3)$$

Donde n es el número de impactos y k la fracción de polvo envuelto en la transformación. Cabe mencionar que esta ecuación describe el caso donde la transformación ocurre con un solo impacto. Si se requieren más impactos sobre una misma porción de muestra para que ocurra la transformación la ecuación puede expandirse quedando de la siguiente forma.

$$\alpha(n) = 1 - \left[1 + kn + \dots + \frac{(kn)^i}{i} + \dots \right] e^{-kn} \quad (4)$$

Donde i es el número de impactos necesarios para llevar a cabo la transformación de fase. Es interesante resaltar que los autores indican que k tanto en la ecuación (3) y (4) puede ser considerada como una constante de velocidad fenomenológica relacionada al número de impactos n para el proceso de transformación dado. La figura 31 muestra el comportamiento del grado de conversión del proceso de amorfización del NiTi_2 (utilizando la ecuación 3), con respecto al tiempo de molienda, para valores de I_m de 0,34 y 0,21 Wg^{-1} .

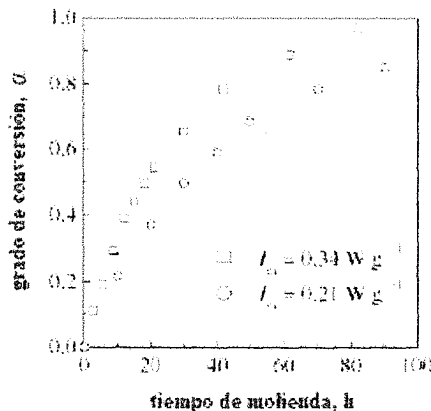


Figura 31. Desarrollo de la fracción amorfa del NiTi_2 en función del tiempo de molienda. Imagen tomada de la referencia 43.

La inspección de la gráfica 31 muestra que el grado de transformación depende de la intensidad de la molienda I_m y del tiempo de la misma. Ahora la comparación entre los dos conjuntos de datos (α y t_m) para diferentes valores intensidad de la molienda evidencia que independiente de la intensidad aplicada se produce transformación a fase amorfa, pero en diferentes proporciones.

Por otra parte, la evaluación de la fracción de la fase amorfa en función de la energía transferida a la muestra presenta un resultado interesante, ya que independientemente de la intensidad de molienda la energía transmitida a la muestra describe un comportamiento similar como se muestra en la figura 32. La figura 32 muestra el desarrollo de la fracción amorfa para el sistema NiTi₂ en función de la energía específica transmitida D_m .

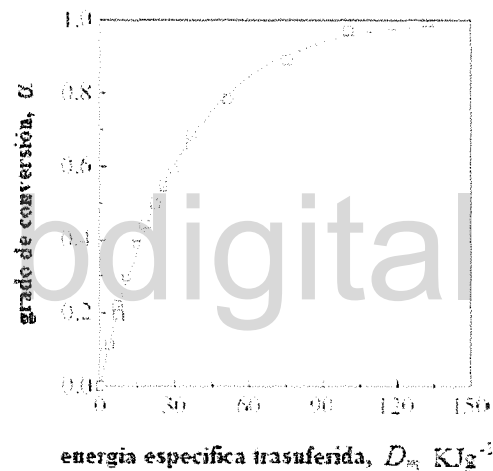


Figura 32. Desarrollo de la fase amorfa del sistema NiTi₂ en función de la energía específica transmitida. Imagen tomada de la referencia 43.

Entre los resultados más interesantes presentados por los autores encontramos que el grado de conversión está relacionado a la masa, tamaño y velocidad de la esfera, así como también a la frecuencia de colisión y la carga del vial (masa introducida en el vial). Además lograron establecer que el grado de conversión depende de la energía transmitida a los reactantes y es independientemente de la intensidad de la molienda.

La inspección de los ejemplos mostrados a lo largo del texto evidencia que el estudio de los materiales sintetizados bajo condiciones de molienda y molienda asistida con solventes requiere gran esfuerzo. Pero las ventajas que presentan este tipo reacciones (tiempos de reacción cortos, disminución de la cantidad de solventes utilizados, entre otros) las hacen merecedoras de gran atención lo que justifica el esfuerzo realizado en el estudio de éstas.

3.2. Cristalización a partir de soluciones.

La cristalización a partir de soluciones es un proceso complejo, el cual de manera general transcurre por medio de tres etapas. (a) En primer lugar la cristalización inicia con la formación de una *solución sobresaturada* (solución que posee una concentración superior a la concentración máxima de soluto disuelto en el solvente a una temperatura dada (solución saturada)), (b) proceso de *nucleación* (donde se unen o ensamblan un número de átomos, iones o moléculas crítico conduciendo a la formación de núcleos (núcleo, es la mínima cantidad de una nueva fase capaz de existir de forma independiente⁽⁴⁵⁾), el cual puede transcurrir de dos maneras, *nucleación primaria* (proceso donde los núcleos son formados a partir de las especies químicas disueltas en la solución (si no hay elementos extraños en el seno de la solución se conoce como *nucleación primaria homogénea*, si existen elementos extraños se denomina *nucleación primaria heterogénea*)) y *nucleación secundaria* (proceso donde ya están los núcleos formados normalmente de la especie química a cristalizar, estos pueden ser sembrados en el seno de la solución), (c) *crecimiento cristalino*, es el último estado en la formación del precipitado, existen varias teorías que permiten racionalizar el mecanismo de crecimiento cristalino algunas de ellas se presentarán en uno de los próximos apartados. Debido a que cada uno de los tres estados son necesarios para el crecimiento cristalino (cristalización a partir de una solución) consideramos interesante presentar y ahondar en cada uno de ellos de manera separada.

3.2.1. Soluciones sobresaturadas.

Es conocido que las soluciones pueden ser insaturadas, saturadas y sobresaturadas. Si un cristal es colocado en una solución insaturada este tiene la tendencia en disolverse, si es

colocado en una solución saturada se establece un equilibrio dinámico en la velocidad de disolución y la formación del cristal. Por últimos sí un cristal se coloca en una solución sobresaturada es muy probable que se produzca el crecimiento cristalino. Según Khamskii, E. V⁽⁴⁵⁾, en la monografía “Crystallization from solutions”, el grado de sobresaturación de una solución puede ser definido de dos maneras. Sobresaturación absoluta, descrita por la siguiente ecuación.

$$\alpha = C - C_0 \quad (5)$$

Donde C es la concentración de la sustancia disuelta en un momento dado y C_0 es la solubilidad límite.

La otra manera es la sobresaturación relativa, la cual es expresada de la siguiente manera.

$$\beta = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\alpha}{C_0} \quad (6)$$

Según Khamskii,⁽⁴⁵⁾ en general existen cuatro métodos que permiten la formación de una solución sobresaturada. El primero de fundamenta en la dependencia de la solubilidad con la temperatura. Por ejemplo, si la solubilidad de un material en un solvente dado se incrementa cuando aumentamos la temperatura del sistema podemos crear una solución saturada (para esa temperatura específica), posteriormente al bajar la temperatura disminuye la solubilidad del material produciéndose una solución sobresaturada. El segundo método es la evaporación del solvente a temperatura ambiente, donde la remoción del solvente conduce al incremento de la concentración del soluto produciéndose la solución sobresaturada. El tercer método se centra en el equilibrio químico de las sustancias que constituyen la solución. Para ilustrar este método consideremos la formación de un compuesto por medio de una reacción. A medida que se produce la reacción la concentración del compuesto aumenta, entonces si la concentración de esa nueva fase llega a ser superior a su solubilidad se puede generar una solución

sobresaturada. Por último consideraremos la formación de una solución sobresaturada partiendo de la adición a la solución de una sustancia (normalmente esta sustancia es otro solvente), que puede reducir la solubilidad del soluto en la solución.

Un elemento interesante sobre las soluciones sobresaturadas es su estabilidad, la cual según Khamskii⁽⁴⁵⁾ está gobernada por el límite de metaestabilidad (metaestabilidad, término introducido por primera vez por Ostwald 1897, citado por Mullin en “Crystallization” página 123.⁽⁴⁶⁾ El límite de metaestabilidad (también conocida como curva de supersolubilidad) representa las concentraciones máximas obtenidas a varias temperaturas en las cuales comienza la cristalización de manera espontánea. El límite de metaestabilidad separa la región de soluciones sobresaturadas en dos partes, soluciones con concentraciones por encima del límite cristalizan rápidamente (región conocida como zona lábil, término introducido por primera vez por Ostwald 1897, citado por Mullin⁽⁴⁶⁾ página 123), mientras soluciones sobresaturadas cuyas concentraciones están por debajo del límite pueden permanecer sin la aparición de cristales por períodos de tiempo prolongados. La figura 33 muestra un diagrama donde se describe los estados de una solución.

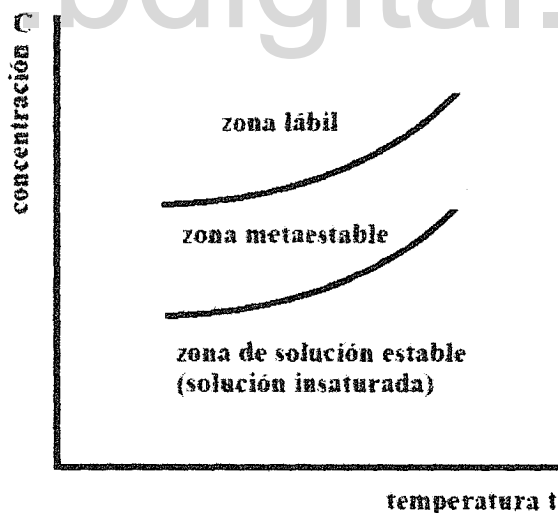


Figura 33. Diagrama que muestra los estados de una solución. Diagrama reproducido a partir de la figura 2, página 11 de la referencia 56.

Mucho se ha estudiado sobre la estabilidad de las soluciones sobresaturadas y en particular sobre el límite de metaestabilidad, en conclusión no hay acuerdo sobre el origen de la misma, factores que la determinan, su extensión entre otros, debido fundamentalmente a los muchos elementos y fenómenos que participan en el proceso. Por ejemplo, algunos autores (Tovbin y Krasnova., *Zh. Fiz. Khim.* 1951, 25, 161, citado por Khamskii⁽⁴⁵⁾), indican que el grado de sobresaturación dependía no sólo de la concentración del soluto y el solvente, si no de fuerzas de origen eléctrico asociados a electrolitos en la solución. Otros autores atribuyen la formación de zonas metaestables a la alta solubilidad que presentan las partículas muy finas. Por ejemplo, Kuster F. W., en su artículo “Über das wesen des metastabilen zustandes” publicado en *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1903, 33, 363-368 (citado por khamskii⁽⁴⁵⁾) mostró que partículas menores a 2 μ presentaban solubilidad diferente a la que presentaban las partículas de mayor tamaño. Además sugería que la existencia de una relación entre el ancho o alcance de la zona metaestable y la dependencia del tamaño de partícula. La dependencia de la solubilidad de partículas con respecto a su tamaño es atribuida por algunos autores a la dependencia de la solubilidad límite (C_0) con respecto a la energía σ en el borde de separación entre fases sólidas y líquidas⁽⁴⁵⁾. Uno de los primeros en reconocer esta relación fué Ostwald (Ostwald, W.; *Z. Physik. Chem.* 1900, 43, 493, citado por Khamskii⁽⁴⁵⁾). En ese artículo Ostwald derivó una ecuación que relaciona la solubilidad límite (C_0) con la energía de superficie (σ , también conocida como tensión interfacial γ), el radio de la partícula (r) y el volumen molar (φ), la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$3\varphi\sigma\left[\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right] = RT\ln\frac{C_{20}}{C_{10}} \quad (7)$$

Donde C_{20} y C_{10} son las solubilidades de partículas de diferentes tamaños.

La ecuación propuesta por Ostwald fue modificada por Freudlich (Freudlich, H.; *Kapillarchemie*, Leipzig. 1909, 144, citada por Khamskii⁽⁴⁵⁾)

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{C_{20}}{C_{10}} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (8)$$

Donde M es la masa molecular y ρ es la densidad.

Si el r_1 es grande con respecto a r_2 la expresión se reduce a

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{\rho r} \quad (9)$$

Donde los subíndices r y ∞ representan a partículas muy pequeñas y muy grandes respectivamente. Por otra parte, Knapp (Knapp, L.P.; *Trans. Faraday Soc.* 1922, 17, 457, citado por Khamskii⁽⁴⁵⁾), estableció una relación para el ancho de la zona metaestable descrita por la siguiente ecuación.

$$\frac{C_{r_{\max}} - C_\infty}{C_\infty} = \exp\left(\frac{a}{r_{\max}} - \frac{b}{r_{\max}^4}\right) \quad (10)$$

Donde r_{\max} es el radio de la partícula que presenta máxima solubilidad, $C_{r_{\max}}$ es la máxima solubilidad. Los valores de a y b están descritos por las siguientes expresiones.

$$a = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \quad b = \frac{e^2 M}{8\pi\epsilon RT\rho}$$

Donde e es la carga eléctrica sobre la superficie del cristal y ϵ es la permitividad. La inspección de la ecuación 10, permite reconocer que el ancho de la zona metaestable se incrementa a medida que aumenta la masa molecular de la especie química (efecto observado por Tipson, (Tipson, R. S.; *Technique of Organic Chemistry*. Vol.3, 1950, 394, citado por Khamskii⁽⁴⁵⁾)), así como por el aumento de la temperatura.

3.2.2. Nucleación.

En general el proceso de nucleación conduce a la formación de una nueva fase, la cual se presenta como partículas de tamaño finito (núcleos), los cuales muestran una característica interesante de poseer una proporción de superficie grande con respecto a su volumen, entre otras.⁽⁴⁵⁾ La energía asociada a la formación la nueva fase es la energía libre δF (normalmente el cambio de la energía libre se denota de la siguiente forma ΔG) la cual se expresa de la manera siguiente.

$$\delta F = (\mu_1 - \mu_2)\Delta n + \sigma S \quad (11)$$

Donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de la vieja y nueva fase respectivamente, Δn es el número de moles de la nueva fase, σ es la energía de superficie y S es el área de la superficie. Donde la transformación de fase procede de manera espontánea si δF negativo, si es cero las dos fases están en equilibrio y si es positivo (proceso no espontáneo), hay que aplicarle algún tipo de trabajo para que ocurra.

Existen varias teorías que intentan describir la formación de una nueva fase, la mayoría de ellas consideran algunos elementos propuestos por Gibbs (Gibbs, J. W.; Thermodynamics Studen, Leipzig (1892) y Gibbs J. W. Collected Works, London (1928), citados por Khamskii⁽⁴⁵⁾), entre las cuales encontramos la teoría de Gibbs-Volmer, Stranskii-Kaishev, Christiansen, entre otras. A manera de ejemplo aquí sólo consideraremos la teoría de Gibbs-Volmer.

Teoría de Gibbs-Volmer.

Para comenzar debemos tomar en cuenta que partimos de una solución sobresaturada la cual como ya conocemos no son estables en el tiempo. La formación de la nueva fase (formación de núcleos) transcurre de un estado inestable (solución sobresaturada) hacia un estado de mayor estabilidad (estado sólido). Esta transición en principio reduce la energía libre del sistema, por lo tanto el proceso ocurre de manera espontáneo (no requiere aplicar

trabajo externo para que se produzca la transición). Pero, hay que considerar que se requiere algún tipo de trabajo para la formación de los núcleos. Para racionalizar esta situación Khamskii describe que cuando se forma una nueva fase la energía libre del sistema está relacionada a la aparición de la nueva fase y de la formación de una superficie entre las mismas⁽⁴⁵⁾. La energía libre del sistema (transformación de fase) se expresa por la siguiente ecuación.

$$\Delta F = \Delta F_s - \Delta F_v \quad (12)$$

Donde ΔF_s representa el cambio de energía libre asociado a la formación de una superficie límite entre las dos fases, la cual siempre es positiva. Por su parte, ΔF_v es el cambio de energía libre asociado a la formación de cierta cantidad de la nueva fase, la cual es negativa. El cambio de energía libre ΔF_s depende sólo de las dimensiones del núcleo (l) y de la energía específica de superficie (σ) y viene expresada por la siguiente ecuación.

$$\Delta F_s = j l^2 \sigma \quad (13)$$

Donde j es parámetro que depende de la forma del núcleo.

Por su parte, la energía libre asociada a la formación de una cantidad de nueva fase ΔF_v está relacionada a la diferencia de los potenciales químicos tanto de la antigua fase como de la nueva. Esta energía libre ΔF_v se expresa de la manera siguiente.

$$\Delta F_v = (\mu_1 - \mu_2) \Delta n \quad (14)$$

Donde Δn es el número de moles de la nueva fase y μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de la vieja y la nueva fase respectivamente. Para este caso en particular, μ_1 es el potencial químico de la solución supersaturada (μ_c), mientras que μ_2 es el potencial químico de la fase sólida, el cual es igual al potencial químico de la solución saturada (μ_{c0}), tomando en cuenta estas definiciones tenemos

$$\mu_1 = \mu_c = \mu_0 + RT \ln f_1 C \quad (15)$$

$$\mu_2 = \mu_{c_0} = \mu_0 + RT \ln f_2 C \quad (16)$$

$$\mu_c - \mu_{c_0} = RT \ln \frac{f_1 C}{f_2 C_0} \cong RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (17)$$

Donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Los parámetros f describen los coeficientes de actividad iónico promedio del soluto en las soluciones sobresaturadas y saturadas respectivamente. Considerando que se trata del mismo soluto, la relación f_1/f_2 debe ser cercana a la unidad, condicionada a que C y C_0 no difieran apreciablemente. Entonces, sustituyendo la ecuación 17 en la 14 tenemos

$$\Delta F_v = \frac{j l^3}{V_m} RT \ln \frac{C}{C_0} = j l^3 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (18)$$

Donde $(j l^3 / M) \rho = \Delta n$, M es la masa molecular y ρ es la densidad.

Ahora sustituyendo las ecuaciones 13 y 18 en la ecuación 12 tenemos

$$\Delta F = j l^2 \sigma - j l^3 \frac{\rho}{M} \ln \frac{C}{C_0} \quad (19)$$

Si se considera el punto máximo descrito en la figura 110 como l_{cr} se tiene que

$$l_{cr} = \frac{2\sigma M}{3\rho RT \ln \frac{C}{C_0}} \quad (20)$$

Conduciendo a la energía libre máxima ΔF_{max} , representada por la siguiente ecuación

$$\Delta F_{\max} = \frac{4}{27} j \frac{\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 \ln^2 \frac{C}{C_0}} \quad (21)$$

Al observar las ecuaciones 20 y 21 queda claro que a medida que aumenta el grado de supersaturación los valores de l_{cr} y ΔF_{\max} disminuyen facilitando la formación de núcleos. La figura 34, muestra la dependencia de la energía libre para la transformación de fase en función del tamaño del núcleo.

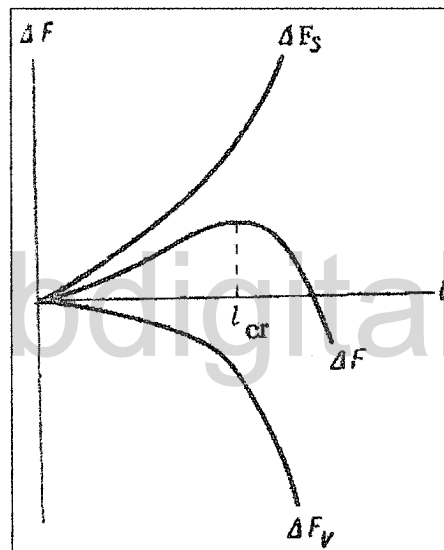


Figura 34. Diagrama del cambio de la energía libre debido a la formación de núcleos en función del tamaño del núcleo. Imagen tomada de la referencia 45.

3.2.3. Crecimiento Cristalino.

El crecimiento cristalino es la continuidad del proceso de formación de una nueva fase descrita anteriormente. Pero de manera general para que ocurra crecimiento cristalino deben ocurrir dos procesos, (a) difusión de las partículas hacia la superficie del cristal en crecimiento y (b) incorporación en la estructura del arreglo cristalino.⁽⁴⁵⁾ Existen varias

maneras de representar la velocidad de crecimiento de un cristal. Una de ellas es describir alguna variable en función del tiempo, entre estas variables encontramos dimensiones, el volumen, la superficie, la masa. Algunas de ellas son representadas por las siguientes ecuaciones.

La ecuación que describe la velocidad de crecimiento en función de la dimensión lineal viene dada por:

$$\lambda = \frac{dl}{d\tau} \quad (22)$$

La velocidad del crecimiento en función de la masa la ecuación es:

$$M = \frac{dm}{d\tau} \quad (23)$$

La figura 35 muestra el crecimiento de un cristal ideal, en el cual todas las velocidades de crecimiento lineal son constantes, conduciendo a que sus caras se mantengan iguales.

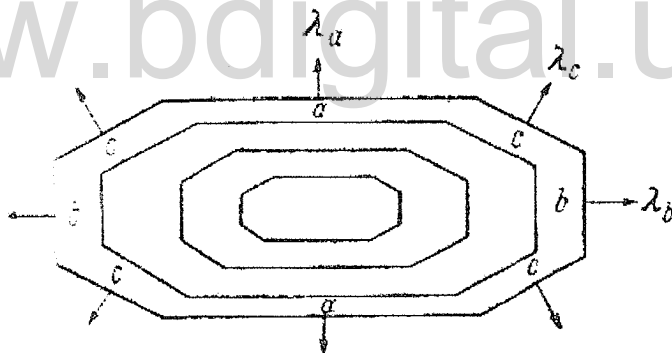


Figura 35. Representación del crecimiento cristalino con velocidad de crecimiento constante. Imagen tomada de la referencia 45.

Pero, cuando las velocidades de crecimiento lineal de las caras individuales no son iguales, hacen que unas caras se incrementen y otras lleguen a desaparecer como se muestra en la figura 36.

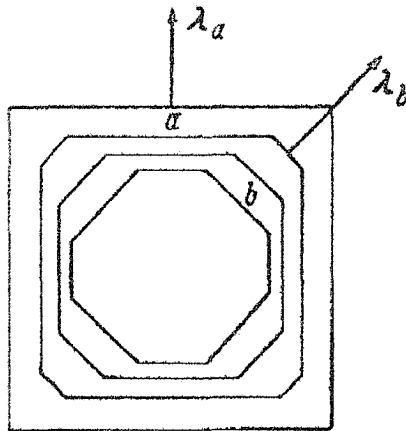


Figura 36. Representación de crecimiento cristalino con velocidad de crecimiento variable. Imagen tomada de la referencia 45.

Se han desarrollado varias teorías de crecimiento cristalino, Mullin agrupa una cantidad importante de ellas en cuatro grupos: (a) teorías de energía de superficie, (b) teorías de adsorción por capas, (c) teorías cinemáticas, (d) teorías de reacción difusión.⁽⁴⁶⁾ A manera de ejemplo aquí solo presentaremos una de las teorías de crecimiento cristalino por adsorción de capas, conocida como teoría de Gibbs-Volmer.

Teoría de Termodinámica de Gibbs-Volmer de crecimiento cristalino.

Esta teoría parte de la se basa en la suposición que el crecimiento ocurre paso a paso con el cristal creciendo capa por capa.⁽⁴⁵⁾ La velocidad de crecimiento de un cristal es gobernada por la velocidad de captura de partículas de la capa de adsorción por la red cristalina, formándose un nuevo núcleo bidimensional. La formación de un núcleo bidimensional fue tratado de manera análoga a la formación de un núcleo tridimensional, y es descrito por ecuaciones similares. El cambio de energía libre debido a la formación de un núcleo bidimensional es

$$\Delta F' = jlx - j l^2 \frac{\rho}{M} RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (24)$$

El cambio de energía libre máxima, para la formación de un núcleo bidimensional de tamaño crítico, está dado por

$$\Delta F'_{\max} = \frac{j\chi^2 M}{4\rho RT \ln \frac{C}{C_0}} \quad (25)$$

Donde χ es la energía lineal específica.

El tamaño lineal para un núcleo de tamaño crítico viene dado por la siguiente expresión

$$l'_{cr} = \frac{\chi M}{2\rho RT \ln \frac{C}{C_0}} \quad (26)$$

La probabilidad de formación de un núcleo bidimensional viene dado por

$$W' = C' e^{\frac{A'}{RT}} \quad (27)$$

La velocidad de crecimiento lineal λ de un cristal es dado por

$$\lambda = K' e^{\frac{\Delta F'_{\max}}{RT}} = K' e^{\frac{j\chi^2 M}{RT^2 \ln \frac{C}{C_0}}} \quad (28)$$

Roginskii (Riginskii S. Z.; Zh. Fiz. Khim.; 1939, 13, 1040, citado por Khamskii⁽⁴⁵⁾), describe el crecimiento cristalino de la forma siguiente. Cuando un núcleo bidimensional crece sobre la cara de un cristal, se genera una monocapa de espesor r_0 . Además describe que el intervalo de tiempo (τ) entre la formación de dos núcleos es inversamente proporcional a la probabilidad de formación de un núcleo bidimensional sobre una superficie dada⁽⁴⁵⁾. La velocidad de crecimiento viene dada por

$$\lambda = \frac{r_0}{\tau} = r_0 S W = r_0 3 K I' K' e^{-\frac{j \chi^2 M}{3 \rho R^2 T^2 \ln \frac{C}{C_0}}} \quad (29)$$

Donde S es la superficie de un cristal en crecimiento.

Un caso especial a considerar es cuando varios núcleos pueden formarse sobre la superficie del cristal en crecimiento. El tiempo de formación de la monocapa se reduce a $\tau_0 = \Lambda/a_f$, donde Λ es la velocidad de crecimiento del núcleo sobre la superficie de un cristal y a_f es el tamaño final promedio del núcleo bidimensional antes de que se fusionen. Según Todes (Todes, O. M.; Problems in Kinetics and Catalysis. 1949, vol. 7, 91, citado por Khamskii⁽⁴⁵⁾), $a_f \approx \sqrt[3]{\Lambda/W}$, entonces λ queda de la siguiente forma

$$\lambda = \frac{r_0}{\tau_0} = r_0 \sqrt[3]{W \Lambda^2} = K \exp \left(-\frac{j \chi^2 M}{3 \rho R^2 T^2 \ln \frac{C}{C_0}} \right) \quad (30)$$

Según Khamskii la velocidad de crecimiento de cristales pequeños depende tanto de la sobresaturación como del área superficial, pero para cristales grandes la velocidad de crecimiento depende sólo de la supersaturación⁽⁴⁵⁾.

Hasta aquí describiremos los aspectos básicos de las rutas de síntesis y crecimiento cristalino en función a las técnicas que utilizaremos en nuestro trabajo experimental.

3.3. Bibliografía.

1. Takacs, L.; The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.*; 2013, **42**, 7649-7659
2. Mottana, A.; The first modern translation of Theophrastus' "On Stones". (περί λίθων (*De Lapidibus*)): Ferrante Imperato (1599). *Rend. Fis. Acc. Lincei*. 2010, **21**:1-25
3. Báez Aglio, M.; San Andrés Moya, M.; CINABRIO Y BERMELLÓN.

- HISTORIA DE SU EMPLEO Y PREPARACIÓN. *Pátina*, 2003, **12**, 155-172
4. Caley. E. R.; Richards, J. F. C.; (1956) THEOPHRASTUS ON STONES. Introduction, Greek text, English Translation, and commentary. Ohio State University. Columbus
 5. Faraday, M.; On the Decomposition of Chloride of Silver, by Hydrogen, and by Zinc. *The Quarterly Journal of Science, Literature and the Arts.*; 1820, **8**, 374-376
 6. Takacs, L.; THE MECHANOCHEMICAL REDUCTION OF AgCl WITH METAL revisiting an experiment of M. Faraday. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, **90**(1), 81-84
 7. Lea, M. C.; *British. J. of Photogr.*; 1866, **13**, 84
 8. Takacs, L.; M. Carey Lea, The Father of Mechanochemistry.; *Bull. Hist. Chem.* 2003, **28**(1), 26-34.
 9. Takacs, L.; M. Carey Lea, the first mechanochemist.; *Journal of Materials Science*. 2004, **39**, 4987-4993.
 10. Fernández-Bertran, J. F.; Mechanochemistry: an overview.; *Pure Appl. Chem.* 1999, **71**(4), 581-586
 11. Kaupp, G.; Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking. *CrystEngComm*. 2009, **11**, 388-403.
 12. Friščić, T.; New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry. *J. Mater. Chem.* 2010, **20**, 7599-7605.
 13. André, V.; Hardeman, A.; Halasz, I.; Stein, R.; Jackson, G.; Reid, D.; Duer, M.; Curf, C.; Duarte, T.; Friščić, T. Mechanochemistry of the Metallodrug Bismuth Subsalicylate from Bi₂O₃ and Structure of Bismuth Salicylate without Auxiliary Organic Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 7858-7861.
 14. Friščić, T.; Halasz, I.; Strobridge, F.; Dinnebier, R.; Stein, R. Fábian, L.; Curf, C.; A rational approach to screen for hydrated forms of the pharmaceutical derivative magnesium naproxen using liquid-assisted grinding. *CrystEngComm*. 2011, **13**, 3125-3129.
 15. Delori, A.; Friščić, T.; Jones, W.; The role of mechanochemistry and supramolecular design in the development of pharmaceutical materials. *CrystEngComm*. 2012, **14**, 2350-2362.
 16. Činčić, D.; Brekalo, I.; Kaitner, B.; Solvent-Free Polymorphism Control in a Covalent Mechanochemical Reaction. *Cryst. Growth Des.* 2012, **12**, 44-48.
 17. Nagarathinam, M.; Chanthapally, A.; Lapidus, S.; Stephens, P.; Vittal, J.; Mechanochemical reactions of coordination polymers by grinding with KBr. *Chem. Comm.* 2012, **48**, 2585-2587.
 18. Beldon, P.; Fábian, L.; Stein, R.; Thirumurugan, A.; Cheetham, A.; Friščić, T. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 9640-9643.
 19. Chow, E.; Strobridge, F.; Friščić, T. Mechanochemistry of magnesium oxide revisited: facile derivatization of pharmaceuticals using coordinations and supramolecular chemistry.; *Chem. Comm.* 2010, **46**, 6368-6370
 20. Koruda, R.; Yoshida, J.; Nakamura, A.; Nishikiori, S.; Annealing assisted mechanochemical syntheses of transition-metal coordination compounds and co-crystal formation.; *CrystEngComm*. 2009, **11**, 427-432.
 21. Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S.; High Reactivity of Metal-Organic

- Frameworks under grinding conditions: Parallels with Organic Molecular Materials.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 3916-3919.
22. Wang, P.; Li, G.; Chen, Y.; Chen, S.; James, S.; Yuan W.; Mechanochemical interconversion between discrete complexes and coordination networks = formal hydration/dehydration by LAG. *CrystEngComm.*; 2012, 14, 1994-1997
 23. Strobridge, F. C.; Nenad, J.; Frišćic, T.; A stepwise mechanism and the role of water in the liquid-assisted grinding synthesis of metal-organic materials. *CrystEngComm.*; 2010, 12, 2409-2418
 24. Rothenberg, R.; Downie, A. P.; Raston, C. L.; Scott, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2001, 123, 8701-8708
 25. Aitipamula, S.; Banerjee, R.; Bansal, A. R.; Biradha, K.; Cheney, M. L.; Choudhury, A.R.; Desiraju, G.; Dikundwar, A. G.; Dubey, R.; Duggirala, N.; Ghogale, P. P.; Ghosh, S.; Goswami, P. K.; Goud, N. R.; Jetti, R.; Karpinski, P.; Kaushik, P.; Kumar, D.; Kumar, V.; Moulton, B.; Mukherjee, A.; Mukherjee, G.; Myerson, A. S.; Puri, V.; Ramahan, A.; Rajamannar, T.; Reddy, C. M.; Rodríguez-Hornedo, N.; Roger, R. D.; Row, T. N.; Sanphui, P.; Shan, N.; Shete, G.; Singh, A.; Sun, C. C.; Swift, J. A.; Thaimattam, R.; Thakur, T.; Thaper, R. K.; Thomas, S. P.; Tothadi, S.; Vangala, V. R.; Variankaval, N.; Vishweshwar, P.; Weyna, D. R.; Zaworotko, M.; Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name?. *Cryst. Growth. Des.*; 2012, 12, 2147-2152
 26. Frišćic, T.; Jones, W.; Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding.; *Cryst. Growth Des.*; 2009, 9, 1621-1637.
 27. Rastogi, R.P.; Bassi, P.S.; Chadha, S.L.; Kinetics of reactions between naphthalene and picric acid in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry.* 1962, 66, 2707-2708.
 28. Rastogi, R.P.; Bassi, P.S.; Chadha, S.L.; Mechanism of the reaction between hydrocarbons and picric acid in the solid state. *The Journal of Physical Chemistry.* 1963, 67, 2569-2573.
 29. Rastogi, R.P.; Singh, N.B.; Solid-State Reactivity of Picric Acid and Substituted Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry.* 1968, 72, 4446-4449.
 30. Rastogi, R.P.; Singh, N.B.; Solid-State Reactions between Picric Acid and Naphthols. *The Journal of Physical Chemistry.* 1966, 70, 3315-3324.
 31. Banerjee, A.; Brown, C. J.; . Picric acid-naphthalene 1/1 π complex, $C_6H_3N_3 \cdot C_{10}H_8$. A disordered structure. *Acta Cryst.* 1985, C41, 82-84.
 32. Yamaguchi, S.; Goto, M.; Takayanagi, H.; Ogura, H.; The Crystal Structure of Phenanthrene:Picric acid Molecular Complex. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 1026-1028.
 33. Herbstein, F. H.; Kaftory, M.; Molecular Compounds and Molecular Complexes. VII. The crystal structure of anthracene:picric acid. *Acta Crystallogr.* 1976, B32, 387-396
 34. Kaupp, G.; Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism.; *CrystEngComm*, 2003, 5, 117-133.
 35. Chadwick, K.; Davey, R.J.; How does grinding produce co-crystals? Insights from the case of benzophenone and diphenylamine.; *CrystEngComm.* 2007, 9, 732-734.
 36. The Merck Index, 2006, Fourteenth Edition. Merck & CO., INC., Whitehouse Station, NJ, USA.

37. Jayasankar, A.; Somwangthanaroj, A.; Shao, Z.; Rodríguez-Hornedo, N.; Cocystal Formation during Cogrounding and Storage is Mediated by Amorphous Phase. *Pharmaceutical Research*, 2006, 23, 2381-2392.
38. Shan, N.; Toda, F.; Jones, W.; Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics. *Chem. Commun.*; 2002, 2372-2373.
39. Traks, A.V.; Motherwell, W.D.; Jones, W.; Solvent-drop grinding: green polymorph control of cocrystallization. *Chem. Comm.* 2004, 890-981.
40. Bowmaker, G. A.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Solvent-assisted mechanochemical synthesis of metal complexes. *Dalton Trans.* 2008, 2926-2928.
41. Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V.; Hart, R. D.; Skelton, B. W.; White, A. H.; The role of short-range diffusion in solvente-assisted mechanochemical synthesis of metal complexes. *Dalton Trans.* 2008, 5290-5292.
42. Bowmaker, G. A.; Hanna, J. V.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Solvent-assisted solid-state synthesis: separating the chemical from the mechanical in mechanochemical synthesis. *Chem. Comm.*, 2009, 2168-2170.
43. Delogu, F.; Mulas, G.; Schiffini, L.; Cocco, G.; Mechanical work and conversion degree in mechanically induced processes. *Materials Science and Engineering.*, 2004, A 382, 280-287.
44. Tumanov, I. A.; Achkasov, A. F.; Boldyreva, E. V.; Boldyrev, V. V.; Following the products of mechanochemical synthesis step by step. *CrystEngComm.* 2011, 13, 2213-2216
45. Khamskii, E. V.; Crystallization from solutions. 1969. Consultants Bureau. New York-London.
46. Mullin, J. W.; Crystallization. 2001. Butterworh-Heinemann. London.

Capítulo 4

Técnicas de caracterización y determinación estructural

www.bdigital.ula.ve

4. Técnicas de caracterización y determinación estructural.

4.1. El estado sólido.

Como el resultado de las diferentes síntesis realizadas en este trabajo son materiales sólidos, es necesario abordar de manera general algunos elementos básicos de este estado de la materia. En principio los sólidos se agrupan desde el punto de vista estructural de dos maneras, sólidos cristalinos y sólidos amorfos. Los primeros presentan un arreglo periódico de los elementos (átomos, iones o moléculas) que lo constituyen. Están descritos por unidades básicas conocidas como celda unidad, las cuales se reproducen periódicamente en todas las direcciones. La celda unidad de un material esta descrita por tres vectores denominados a , b , c y los ángulos entre ellos descritos como α , β y γ . Donde el ángulo α corresponde al ángulo entre los vectores b y c , β es el ángulo entre a y c , y γ es el ángulo entre a y b . Un material sólido puede presentar varios arreglos o tipos de celda unidad, pero por convención se utiliza la que presenta menor volumen y mayor simetría (entendiendo la simetría como la propiedad que presentan algunos cuerpos que al ser movidos de su posición inicial este no puede ser diferenciado de su estado inicial). La figura 37 muestra una representación de una celda unidad donde se muestran tanto los vectores y la relación angular entre ellos.

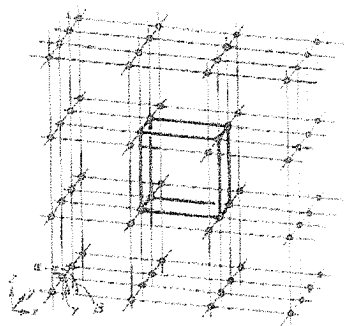


Figura 37. Celda unidad circunscrita en una red.

Por otra parte los sólidos amorfos carecen de periodicidad. En nuestro caso nos enfocamos en la caracterización de materiales cristalinos, donde comenzamos por técnicas

espectroscópicas (Espectrofotometría Infrarroja, FT-IR) y térmicas (Termogravimetría TGA, y Calorimetría de Barrido Diferencial DSC). Luego para continuar la caracterización utilizamos la técnica de Difracción de Rayos-X en muestra policristalina y en algunos casos utilizamos Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La determinación estructural de materiales seleccionados se realizó por medio de Difracción de Rayos-X de monocristal. Cada una de las técnicas mencionadas anteriormente se presentaran en los siguientes apartados.

4.2. Espectrofotometría infrarroja.

En esencia la espectrofotometría infrarroja se fundamenta en la interacción de la radiación (en particular la absorción de energía en la región infrarroja por parte de la materia) con el material bajo estudio. Para que esto suceda las especies químicas (constituidas por átomos, iones o moléculas) deben sufrir un cambio en el momento dipolar producido por los átomos de diferente electronegatividad y los movimientos vibracionales y rotacionales que tienen permitido realizar. Bajo estas condiciones campo eléctrico alternante de la radiación infrarroja interactúa con la especie química y causa así cambios en la amplitud de los movimientos. De manera general, la longitud de onda de la absorción depende de tres elementos: la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza entre los átomos enlazados, y la geometría presente en la especie química. El espectro electromagnético comprende un amplio rango de longitudes de onda, en particular la radiación infrarroja se encuentra en el intervalo de longitudes de onda entre 0,78 y 1000 μm . En la práctica la frecuencia en espectrofotometría infrarroja es expresada en *número de ondas*. Esta se define como el número de ciclos completos por centímetro, observándose el intervalo entre 12800 y 10 cm^{-1} . A su vez, el espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas cercano, medio y lejano. La región del IR cercano se encuentra en el intervalo entre 12800 y 4000 cm^{-1} , el medio entre 4000 y 200 cm^{-1} y el lejano entre 200 y 10 cm^{-1} . En nuestro caso, utilizamos la región del infrarrojo medio (zona del espectro IR más utilizada para la identificación de grupos funcionales), que nos permite obtener información de importancia con el fin de caracterizar y determinar la estructura de los materiales sintetizados. Por ejemplo, la síntesis del Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado $[\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)(6\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$, sintetizado, caracterizado y documentado por León L.,

en el trabajo especial de grado titulado “Síntesis a Temperatura Ambiente y en Condiciones Hidrotérmicas y Caracterización por Difracción de Rayos-X de Derivados Metálicos de los ácidos *cis*-metilbutenodioico y piridin-4-carboxílico”, Universidad de Los Andes, 2006.⁽¹⁾ La estructura de este material fue publicada por You-Cun, Chen y colaboradores en el 2010.⁽²⁾ El análisis por espectrofotometría infrarroja nos permitió en principio conocer si ocurrió la reacción. Para esto comparamos los espectros tanto del ácido isonicotínico y del material sólido presente en el sistema de reacción. Las figuras 38 y 39 muestran los espectros IR tomados a el ácido isonicotínico y el material sintetizado respectivamente.

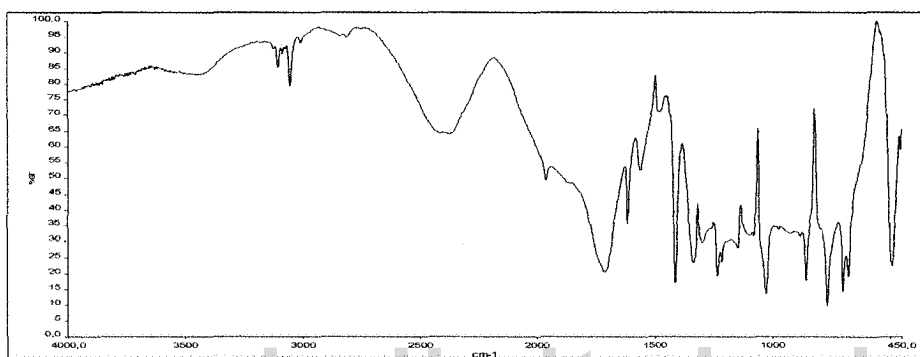


Figura 38. Espectro Infrarrojo del ácido isonicotínico. Imagen tomada de la referencia 1.

La tabla 10 muestra las bandas de absorción más importantes para el ácido isonicotínico.

Tabla 10. Modos de absorción del ácido isonicotínico. Datos tomados de la referencia 1.

Modo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
Bandas debido al alargamiento C-H	3100-3000
Banda debido al alargamiento C=O	1712
andas debido al alargamiento C-C	1616,1560,1474
Banda debido a la flexión en el plano C-O-H	1412
Banda de alargamiento C-O	1232
Banda de flexión C-H en el plano	1026
Banda de flexión C-H fuera del plano	764

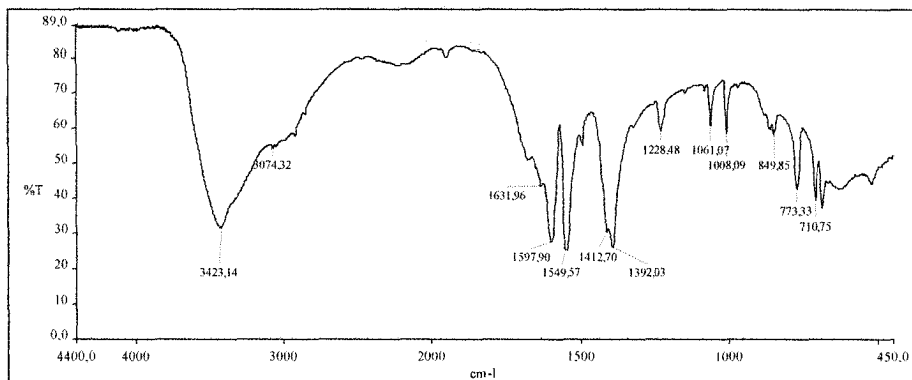


Figura 39. Espectro Infrarrojo del Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado. Imagen tomada de la referencia 1.

La tabla 11 muestra las bandas de absorción en el infrarrojo para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.

Tabla 11. Bandas de absorción en el infrarrojo para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado. Datos tomados de la referencia 1 y 2

Modo de absorción	Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹) Reportado
Banda de estiramientos asimétricos y simétricos del agua	3423	3434
Banda debido a la flexión o tijereteo (HOH)	1632	-----
Banda de estiramiento asimétrico del ión carboxilato, ν_{as}	1597	1603
Banda debido al estiramiento C-C	1546	1555
Banda debido al estiramiento simétrico del ión carboxilato, ν_s	1412	1404
Bandas debido a la flexión C-H en el plano	1224, 1066, 1008	1225, 1055, 1008
Banda debido a la flexión C-H fuera del plano	860	848
Banda debida a estiramientos Sr-O	524	536
Diferencia en las bandas de absorción del ión carboxilato, $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$	185	

La inspección de los espectros infrarrojos del ácido isonicotínico y del material sintetizado muestra diferencias importantes lo que indica la formación de una nueva especie química. Una de ellas es la desaparición de la banda de estiramiento C=O del ácido isonicotínico (esta banda aparece cerca de 1720 cm^{-1} en general, pero para el ácido isonicotínico aparece en 1712 cm^{-1} como se muestra en la tabla 10), en el espectro del material sintetizado. Además se observan dos bandas características de la formación del ión carboxilato, las cuales están asociadas a el estiramiento asimétrico (en 1597 cm^{-1}) y simétrico (en 1412 cm^{-1}) de este ión como se indica en la tabla 11. Tomando en cuenta las bandas de estiramiento asimétrico y simétrico del ión carboxilato para algunos acetatos metálicos recopilados por Nakamoto, K.; el carboxilato podría ser de tipo puente.⁽³⁾ Cabe mencionar que las bandas de estiramiento del ión carboxilato son en muchos casos difíciles de identificar, ya que éstas pueden aparecer en rangos de número de ondas amplios, los cuales podrían solaparse con señales asociadas a otros tipos de enlaces o grupos funcionales. Otro elemento importante en el espectro del material sintetizado es la presencia de agua en el complejo. Esto se evidencia en la banda amplia cuyo mínimo se presenta en 3423 cm^{-1} la cual según Nakamoto está asociada a estiramientos simétricos y asimétricos del grupo OH y que normalmente se observa entre 3550 y 3200 cm^{-1} .⁽³⁾ Además se observa una banda en 1632 cm^{-1} la cual podría ser asociada a flexión tipo tijera de las moléculas de agua, que normalmente se observan entre 1630 y 1600 cm^{-1} .⁽³⁾

4.3. Análisis Térmicos.

Los análisis térmicos son un conjunto de técnicas que permiten medir o registrar una o más propiedades físicas o químicas de un material cuando este es sometido a un barrido de temperatura programado.⁽⁴⁾ Entre estas encontramos, Termogravimetría (TG), Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termomecánico (TMA), Análisis Mecánico Dinámico (DMA), entre otras. En nuestro caso mostraremos sólo Termogravimetría (TG). La Termogravimetría es una técnica en la cual el cambio de masa de una sustancia es medido como función de la temperatura, mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlado.⁽⁴⁾ Al realizar un análisis o

interpretación completa de un estudio de Termogravimetría (TG) se conoce como Análisis Termogravimétrico (TGA). Por ejemplo, mostraremos el Termograma (TG) del Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado documentado por León L., en el trabajo especial de grado titulado “Síntesis a Temperatura Ambiente y en Condiciones Hidrotérmicas y Caracterización por Difracción de Rayos-X de Derivados Metálicos de los ácidos *cis*-metilbutenodioico y piridin-4-carboxílico”, Universidad de Los Andes, 2006.⁽¹⁾ La figura 40 muestra el termograma del complejo Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.

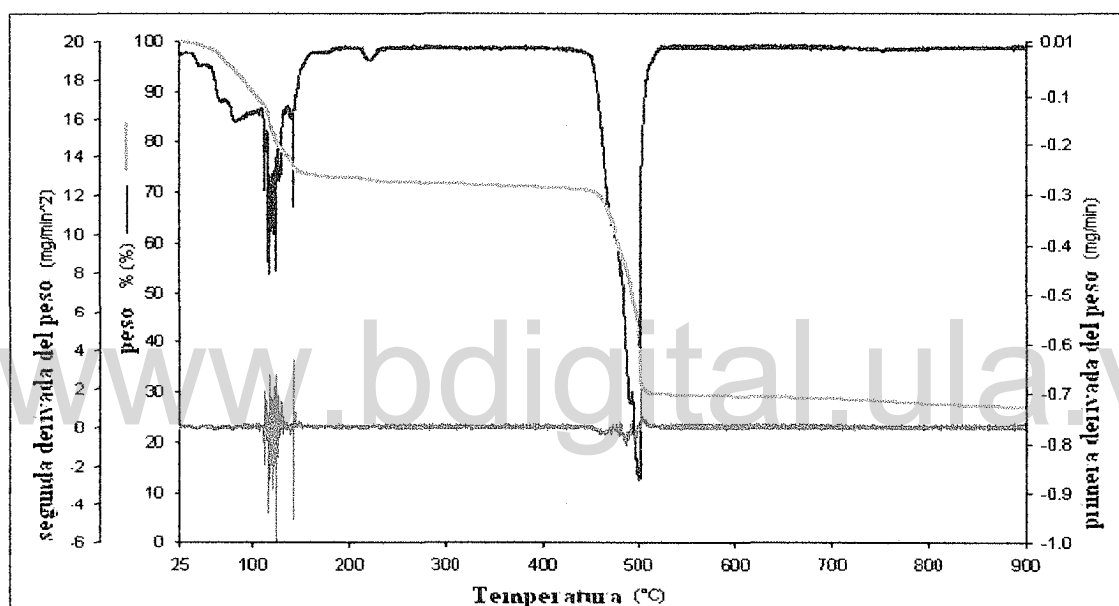


Figura 40. Termograma del Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.

La figura 40 muestra tres curvas, la más relevante para nuestros fines es la curva del termograma (curva de color rojo), adicionalmente se presenta la primera derivada y segunda derivada del termograma identificadas con las curvas negra y azul respectivamente. Estas últimas curvas son un tipo de análisis adicional o complementario del termograma conocidos como Termogravimetría Derivativa (DTG). Evaluando el termograma se aprecia dos transiciones, la primera en la región entre 50 y 120 °C, la cual es asociada a la pérdida de moléculas de agua. La segunda entre 450 y 500 °C asociada a la

descomposición del complejo anhidro, hasta la formación del carbonato de Estroncio como se describe en la referencia 1. La tabla 12 muestra los resultados más relevantes del análisis termogravimétrico realizado para este complejo en la referencia 1.

Tabla 12. Pérdida de masa asociada a cada transición para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.

Transición	Intervalo de Temperatura (°C)	% de pérdida de masa calculada	% de pérdida de masa observada
Deshidratación	60 -120	27,53	27,19
Descomposición	450-500	40,15	41,92

El termograma presenta un comportamiento típico para complejos metal-orgánicos hidratados. La pérdida de masa observada para la primera transición se acerca a la pérdida masa (calculada) asociada a 6 moléculas de agua el complejo hexahidratado.

4.4. Técnicas de Difracción de Rayos-X.

De manera general las técnicas de Difracción de Rayo-X se pueden dividir en dos tipos: Técnica de difracción de cristal único o monocristal y técnicas de muestra policristalina. Antes de describir cada una de ellas es necesario presentar algunos elementos básicos sobre la Cristalografía, los cuales nos permite entender los resultados que se obtienen a partir de las técnicas experimentales de difracción de rayos-X.

4.4.1. Principios de Cristalografía.

La cristalografía se enfoca en estudiar la estructura de sólidos cristalinos (materiales descritos en el apartado 4.1), partiendo de que un sólido cristalino está constituido por unidades básicas denominadas celda unidad y que éstas se replican uniformemente en todas

las direcciones. Esa periodicidad conduce a que las celdas unidad en conjunto describan una red. Para describir los diferentes tipos de redes se utilizan las denominadas redes de Bravais, en honor al francés André Bravais que en 1848 demostró que sólo hay 14 formas de elementos tridimensionales que por repetición periódica puede ocupar todo el espacio. Como ya hemos mencionado un cuerpo posee simetría cuando este al ser sometido a un movimiento este queda de una manera indistinguible a su estado o posición original, el movimiento se le denomina *operación de simetría*, mientras que el operador de ese movimiento se le conoce como *elemento de simetría*. Si a un cuerpo se le realiza una operación de simetría y un punto del elemento de simetría permanece inmóvil se denomina como elemento de simetría puntual. Los elementos de simetría puntual se dividen en tres grupos: (a) Eje de rotación (R), para este elemento la operación es una rotación de $360^\circ/n$. Los valores de n pueden ser 1, 2, 3, 4, y 6. (b) Plano de reflexión (m), este elemento realiza una reflexión a través de una línea o un plano. (c) Ejes de rotación-inversión (\bar{R}), Este elemento equivale a dos operaciones sucesivas, las cuales son: una rotación de $360^\circ/n$, seguida de una inversión.

Todos los elementos de simetría que se utilizan para describir la simetría de un cristal se denominan grupo, en el caso de que estos elementos son elementos de simetría puntual el grupo se conoce como grupo puntual. Los grupos puntuales se clasifican en bidimensionales y tridimensionales. Los bidimensionales se generan por la combinación de elementos de simetría que están restringidos a moverse en un plano, excluyendo a los ejes de rotación-inversión. Los grupos puntuales bidimensionales son: 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , $2mm$, $3m$, $4mm$ y $6mm$. Mientras que los grupos puntuales tridimensionales se forman por la combinación de elementos de simetría en tres dimensiones permite que los elementos de simetría operen por debajo y por encima del plano de proyección. En este caso se permite el empleo de ejes de rotación-inversión. El total de los grupos puntuales tridimensionales es 32 (por ejemplo sólo mostramos algunos grupos puntuales asociados los sistemas cristalinos triclinico (1 , $\bar{1}$), monoclinico (2 , m , $2/m$), ortorrómbico (222 , $mm2$, mmm)). Los 32 grupos puntuales tridimensionales, normalmente se han clasificados en grupos en que sólo se toman en cuenta los ejes de rotación. Esto conduce a los siete sistemas cristalinos los cuales son: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, hexagonal, trigonal y

cúbico. La tabla 13 muestra los siete sistemas cristalinos con sus requerimientos de simetría, relaciones paramétricas y los diferentes tipos de redes asociados a cada sistema cristalino.

Tabla 13. Sistemas cristalinos y sus requerimientos de simetría, relaciones paramétricas y tipos de redes asociadas a cada sistema cristalino.

SISTEMA	REQUERIMIENTOS DE SIMETRÍA	RELACIONES ENTRE LOS PARÁMETROS	RED
TRICLÍNICO	Ninguno	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	<i>P</i>
MONOCLÍNICO	Un eje 2 paralelo al eje b	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$.	<i>P, C</i>
ORTORRÓMBICO	Tres ejes 2 perpendiculares entre sí	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.	<i>P, C, I, F</i>
TETRAGONAL	Un eje 4 paralelo al eje c .	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.	<i>P I</i>
TRIGONAL	Un eje 3 paralelo al eje c	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	<i>R</i>
HEXAGONAL	Un eje 6 paralelo al eje c	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	<i>P</i>
CÚBICO	Cuatro ejes 3 paralelos a la dirección $\langle 111 \rangle$.	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.	<i>P, I, F</i>

Donde *P* corresponde a una celda Primitiva (en principio una celda donde los átomos, iones o moléculas se encuentran en los vértices de la celda), *C* una celda centrada en la cara *C*, *I* celda centrada en el cuerpo, es una celda donde los elementos se encuentran en los vértices y el centro de la celda, la celda tipo *F* posee elementos en todos los vértices y todas las caras, *R* describe una celda romboédrica.

De la combinación entre los grupos puntuales tridimensionales y los elementos periódicos de las diferentes redes de Bravias se generan 230 grupos denominados grupos espaciales. Generándose otros elementos de simetría, los cuales presentan la particularidad de poseer componente traslacional. Estos elementos son: ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Los ejes helicoidales realizan dos movimientos, primero una rotación $360^\circ/n$ seguido de una traslación n/R veces a lo largo del eje de rotación. Mientras que los planos de deslizamiento realizan primero una reflexión a través del plano y luego una traslación paralela al eje de ese plano. Los planos de deslizamiento se describen como: *a, b, c* si la

traslación ocurre en una dirección, n si la traslación ocurre en dos direcciones. Existen casos excepcionales para las celdas tipo I y F en los sistemas cúbicos y tetragonales, donde se describen con la letra d . Para profundizar relación con los fundamentos básicos de la Cristalografía se recomienda consultar: Glusker, J.; Lewis, M.; Rossi, M.; “*Crystal structure Analysis for Chemists and Biologists*”. VCH. Publishers, inc. New York, 1994.⁽⁵⁾. Stout, G.; Jensen, L.; “*X- Ray Structure Determination*”. The Macmillan Company. New York, 1968.⁽⁶⁾

4.4.2. Difracción de Rayos-X.

La primera evidencia de la existencia de los rayos-X de presentó el Físico Alemán W. Roentgen en el año 1896, donde describía algunas características interesantes sobre ellos como: que estos se propagaban una velocidad cercana a la velocidad de la luz y que tenía la capacidad de atravesar cuerpos opacos, entre otras. Debido a que no se conocía completamente la naturaleza de esta radiación Roentgen la denominó rayos-X.⁽⁷⁾ En 1912, M. Von Laue, le propuso a los Físicos Walther Friedrich y Paul Knipping, ambos estudiantes de Roentgen que podrían utilizarse cristales como redes de difracción de los rayos-X. Como resultado de las experiencias lograron obtener un patrón de difracción de un cristal de ZnS, el cual presentó un arreglo de los haces difractados que podrían relacionarse con los elementos de simetría del cristal. Un año después, W. L. Bragg y Von Laue utilizaron los patrones de difracción de los rayos-X de algunas sales NaCl, KBr, KI; para determinar las estructuras de las mismas.

La difracción de los rayos-X es un fenómeno ondulatorio. Cuando se hace incidir un haz de rayos-X sobre un cristal, la radiación se dispersa y las ondas que salen del cristal pueden interferirse entre sí. Si las ondas que se interfieren se encuentran en la misma fase la interferencia es constructiva y se genera un nuevo frente de onda produciéndose el fenómeno de difracción. Pero, si las ondas que se interfieren no tienen la misma fase la interferencia es destructiva y no se existe el fenómeno de difracción. El primero en describir de una manera analítica del fenómeno de difracción por cristales fue von Laue, pero William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, presentaron una

descripción más sencilla conocer y predecir el fenómeno de difracción.⁽⁸⁾ Para esto describieron el fenómeno de difracción como una “*reflexión*” de los rayos por los planos atómicos del cristal. Para la formulación consideraron un sistema como el de la figura 41.

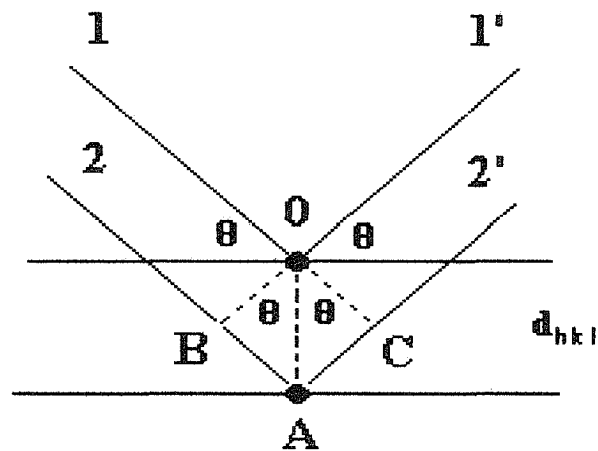


Figura 41. Ley de Bragg.

Si se hace incidir un haz de radiación con un ángulo θ sobre los átomos situados en los puntos O y A, la diferencia de recorrido entre los rayos 1_1' y 2_2' es: $\delta = BA + AC$. Donde $BA = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$ y $AC = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$. Los triángulos OBA y OCA son equivalentes la ecuación para la diferencia de de recorrido queda de la forma siguiente $\delta = d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta + d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$. Para que se produzca el fenómeno de difracción (interferencia constructiva), la diferencia de camino entre los rayos 1' y 2' debe ser un número entero de la longitud de onda $\delta = n\lambda$. Sustituyendo queda la conocida Ley de Bragg.

$$\delta = n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad (31)$$

La expresión de la Ley de Bragg muestra que existe una relación inversa entre el espaciado de los planos de difracción (d_{hkl}) y el ángulo de difracción θ ($\text{sen } \theta = (n\lambda/2)(1/d_{hkl})$). Para facilitar la interpretación el fenómeno de difracción P.P. Ewald formuló el concepto de *red*

recíproca o espacio recíproco. Toda red real tiene asociada una red recíproca descrita por un sistema de coordenadas, donde sus ejes son el inverso de los ejes del espacio real. La red recíproca está definida por tres vectores que son conocidos como vectores recíprocos, estos se denotan de la forma siguiente: \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* . Los cuales se sitúan perpendiculares a los planos $\{h,0,0\}$, $\{0,k,0\}$ y $\{0,0,l\}$, respectivamente (los valores h , k , l , se denominan *índices de Miller*, los cuales describen los valores donde un plano intercepta una red. Por ejemplo si un plano intercepta a la mitad de los ejes de la red en $(1/2)h$, $(1/2)k$ y $(1/2)l$ se denotan como $(2, 2, 2)$, normalmente los puntos y los planos de la red recíproca se identifican con estos índices). Los ejes recíprocos son también paralelos a las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$. La figura 42 muestra una celda ortorrómbica real y su celda recíproca.

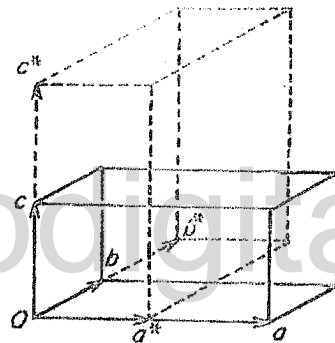


Figura 42. Celda ortorrómbica y su celda recíproca. Imagen tomada de la referencia 63.

En la figura 42 se observa que perpendicular a cada eje real existe un plano recíproco, por ejemplo eje \mathbf{a} es perpendicular al plano formado por los ejes recíprocos \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* . La magnitud de los ejes recíprocos se expresa de la siguiente forma: $\mathbf{a}^* = \lambda/d_{100}$; $\mathbf{b}^* = \lambda/d_{010}$; $\mathbf{c}^* = \lambda/d_{001}$. El uso de la red recíproca para la visualización de la ley de Bragg se puede describir se la forma siguiente. Nos apoyaremos en la interpretación realizada por Stout y Jensen.⁽⁶³⁾ Partiendo de la figura 43, suponiendo que un cristal es impactado por un haz de rayos-X de longitud de onda λ , donde el cristal y el haz de radiación están paralelos al plano $\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*$. Adicionalmente, el haz de radiación atraviesa el origen de la red recíproca en el punto O, y finalmente se describe un círculo de radio $1/\lambda$ con su P representa un punto de

la red recíproca, el cual está tocando el círculo. Donde se forma un triángulo descrito por los puntos OPB, así el $\text{sen OBP} = \text{sen } \theta = \text{OP}/\text{OB} = \text{OP}/2\lambda$, quedando $\text{sen } \theta = (\text{OP}/2)\lambda$. La longitud OP es por definición $1/d_{hkl}$ sustituyendo nos queda $\text{sen } \theta = 1\lambda/2d_{hkl}$ ó $1\lambda = 2d \text{sen}\theta$, la cual es la ley de Bragg con $n = 1$. Entonces cuando un punto de los red recíproca toca el círculo (la interpretación completa describe una esfera denominada esfera de Ewald), se cumple la ley de Bragg y se observa un máximo de difracción.

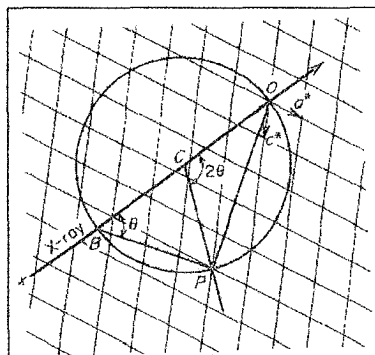


Figura 43. Descripción de la esfera de Ewald. Imagen tomada de la referencia 63.

www.bdigital.ula.ve

Cualquier punto en la red recíproca está asociado a un vector, los cuales se expresan de la manera siguiente, $\sigma_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, donde su magnitud es $\sigma_{hkl} = \lambda/d_{hkl}$.

La relación de la distancia interplanar d_{hkl} que se expresa en la ley de Bragg y los parámetros de la celda unidad se establece a través del producto escalar $\sigma_{hkl} \cdot \sigma_{hkl}$.

$$\sigma_{hkl}^2 = \lambda^2/d_{hkl}^2 = h^2\mathbf{a}^{*2} + k^2\mathbf{b}^{*2} + l^2\mathbf{c}^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* \quad (33)$$

Esta expresión es general, pero a medida que la simetría del cristal aumenta la expresión se reduce apreciablemente.

4.4.3. Difracción de rayos-X en muestra policristalina.

Los materiales cristalinos con tamaño de partícula muy pequeños o agregados policristalinos comúnmente son referidos como materiales en forma de polvo. Estos

agregados están constituidos por millones de microcristalitos que normalmente están orientados aleatoriamente. Cuando un material bajo esta condición está sometido a un estudio por difracción de rayos-X todos los planos de difracción que se encuentren en posibilidad de difractar en un ángulo específico son registrados. Entonces al realizar un barrido angular obtenemos un registro de máximos de difracción en función del ángulo de barrido, lo que conoce como patrón de difracción de polvo. Un material policristalino con una estructura específica presenta un patrón de polvo característico o propio para esa estructura. Por otra parte, si el material no presenta un ordenamiento periódico no se observan máximos de difracción. La posición de los máximos de difracción están estrechamente relacionados con la métrica (dimensiones de los ejes que describen la celda y sus relaciones angulares, así como del sistema cristalino) de la celda unidad. Por otra parte la intensidad de los mismos está relacionada con el tipo de átomos que intervienen en ese máximo de difracción. A manera de ejemplo describiremos el cálculo realizado por Jenkins y Snider⁽⁸⁾ de la posición 2θ para un máximo de difracción. En particular calculan la posición de la “reflexión” (101), la cual es el máximo de difracción de mayor intensidad, para la fase alfa del Cuarzo (material utilizado como referencia para la alineación de difractómetros de polvo). Es conocido que el material es hexagonal con parámetros de celda $a = 4,9133 \text{ \AA}$, $c = 5,4053 \text{ \AA}$ con grupos espacial $P3_221$. Partiendo que las relaciones entre la red directa con la red recíproca para el sistema hexagonal son: $a^* = 1/a \sin \gamma$, $c^* = 1/c$, tenemos: $a^* = 1/(4,9133 \sin(120)) = 0,23501 \text{ \AA}^{-1}$, $c^* = 1/5,4053 = 0,18506 \text{ \AA}^{-1}$. La expresión general que relaciona la distancia interplanar recíproca con el tamaño y la forma de la red recíproca es la ecuación 33. Para el caso del sistema hexagonal queda de la siguiente forma:

$$d_{hkl}^{*2} = (h^2 + hk + k^2)a^{*2} + l^2c^{*2}, \text{ sustituyendo y operando } d_{101}^{*2} = 0,08984 \text{ \AA}^{-1}.$$

Debido a que espacio interplanar d_{hkl} es el inverso del espacio recíproco nos queda $d_{101} = 3,3434 \text{ \AA}$. Considerando la longitud de onda $\lambda = 1,328921 \text{ \AA}$ y sustituyendo en la ley de Bragg tenemos que la posición de la reflexión (101) es:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

$$1,32890 = 2 \times 3,3434 \sin \theta$$

$$2\theta = 22,926^\circ$$

Queda claro la relación entre la posición de los máximos de difracción con los parámetros de celda y sus relaciones angulares. Otro elemento importante en la presencia o ausencia de un máximo de difracción, es la posición de los átomos, iones o moléculas distribuidas en la celda unidad. Para racionalizar esto partimos que el fenómeno de difracción es de naturaleza ondulatoria, la sumatoria de los diferentes haces difractados en una dirección particular se expresan en el factor de estructura F_{hkl} . Como todo frente de ondas el factor de estructura está constituido por una amplitud y fase. Normalmente el factor de estructura se expresa de la siguiente forma:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \quad (34)$$

Donde, el término f_j representa la amplitud de la onda (factor de dispersión atómica, el cual definiremos en el próximo apartado), el segundo término de la expresión describe la fase. A manera de ejemplo describiremos como influye las relaciones de traslación de un elemento de una celda con la presencia o ausencia de un máximo de difracción. Consideramos una celda centrada en el cuerpo, si un átomo ubicado en la posición x, y, z también presenta un átomo idéntico en la posición $x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2$. En este caso, la ecuación 34 queda de la siguiente manera:

$$F_{hkl} = \left(\sum_{j=1}^{m/2} f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \right) + \left(\sum_{n=1}^{m/2} f_n \exp \left[2\pi i \left(hx_j + \frac{h}{2} + ky_j + \frac{k}{2} + lz_j + \frac{l}{2} \right) \right] \right)$$

Si la sumatoria de los índices $h + k + l$ es par el segundo término de la ecuación no presenta un término n , el cual no afecta la expresión, por lo tanto la ecuación queda:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{m/2} 2 f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right]$$

Por otra parte, si la existen máximos con índices suman un número impar causa que el segundo término de la expresión sea negativo y anule el primer término de la ecuación, haciendo el valor del factor de estructura cero. Este tipo de condicionamiento se conoce como extinción sistemática.

La intensidad de los diferentes máximos de difracción depende de varios fenómenos relacionados con la interacción de la radiación con la densidad electrónica alrededor de los átomos que constituyen el material. Entre los fenómenos más importantes se encuentran la dispersión electrónica y el movimiento térmico de los átomos con respecto a su posición de equilibrio. En 1906 J. J. Thomson mostró el fenómeno de dispersión de la radiación por medio de un electrón.⁽⁸⁾ La intensidad de la dispersión de la radiación por un electrón se expresa por la siguiente ecuación:

$$I = \frac{I_0}{r^2} \left[\frac{e^2}{m_e c^2} \right]^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (34)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente, m_e y e son la masa y la carga de electrón; c , es la velocidad de la luz, r es la distancia desde el electrón dispersor y el detector. El término $e^2/m_e c^2$ es el radio del electrón r_e , el último término de la ecuación se denomina factor de polarización. El fenómeno de dispersión atómica afecta el fenómeno de interferencia constructiva de los diferentes haces “reflejados” durante el experimento de difracción, lo cual se manifiesta en la disminución de la intensidad de haz difractado. Esto se debe al desfase que introduce el tamaño de la densidad electrónica alrededor del núcleo atómico y del ángulo de incidencia de la radiación. Ese desfase es de unas fracciones del orden de difracción lo que anula parcialmente la interferencia constructiva. La dispersión atómica para un electrón se expresa por medio de la ecuación de Thomson, pero para los átomos donde se presentan nubes de electrones alrededor del núcleo se utiliza el factor de dispersión atómico (f_i). Este no es más que la proporción de la dispersión de un átomo con respecto a la dispersión realizada por un electrón bajo las mismas condiciones.⁽⁶⁾ La figura 44 muestra una las curvas de dispersión atómica para el cobre elemental, Cu^+ y Cu^{+2} . La gráfica describe el factor de dispersión atómica en función de la longitud de onda y del ángulo de incidencia. A cero grados el f_0 es equivalente a el número de electrones

alrededor del algún átomo o ión.⁽⁸⁾ Las funciones de onda para todos los átomos excepto para el átomo de hidrógeno son calculados por métodos de aproximación cuántica computacional⁽⁸⁾, y se encuentran documentadas en la Tablas Internacionales de Cristalografía, volumen C.⁽⁹⁾

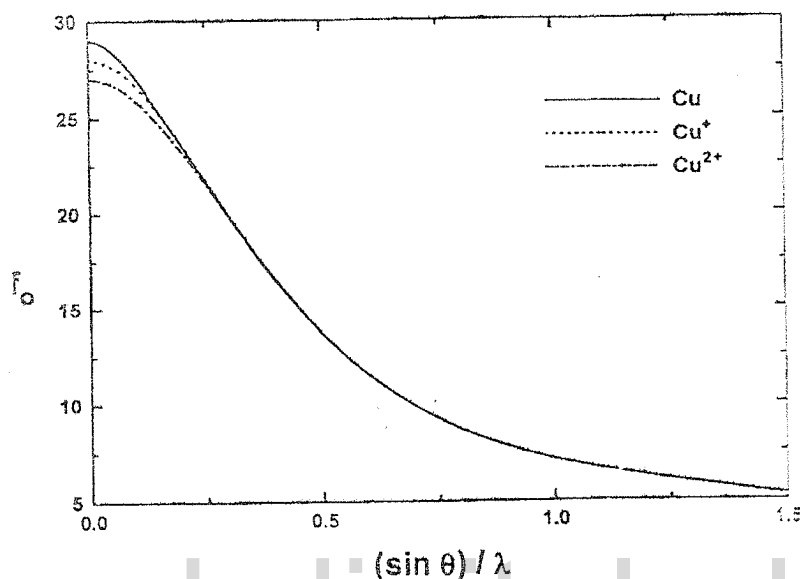


Figura 44. Curva de dispersión atómica para el Cu, Cu⁺ y Cu²⁺. Imagen tomada de la referencia 8.

El segundo fenómeno que consideraremos es el movimiento térmico de los átomos, el cual influye de manera apreciable en el factor de dispersión atómica, debido fundamentalmente a que aumenta el radio de la densidad electrónica alrededor del átomo. Para observar el efecto que tiene el movimiento térmico sobre el factor de dispersión térmico debemos conocer como se describe la amplitud del movimiento vibracional de un átomo, el cual se expresa por la ecuación $B = 8\pi^2 U^2$. Donde B es conocido como factor de temperatura de Debye-Waller y U^2 , es el cuadrado de la amplitud de la vibración de un átomo. La magnitud B depende de varios elementos como la temperatura, masa del átomo, la constante de fuerza de los átomos que se encuentre enlazados, entre otras. El efecto del movimiento térmico sobre el factor de dispersión se expresa de la siguiente forma:

$$f = f_0 \exp \left[- \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \quad (35)$$

La figura 45 muestra el efecto del movimiento térmico sobre el factor de dispersión del cobre.

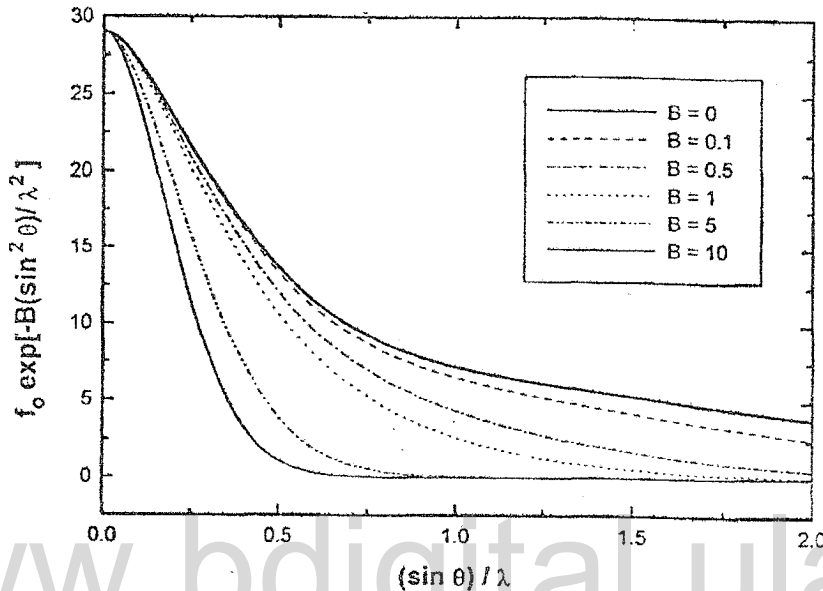


Figura 45. Efecto del movimiento térmico sobre el factor de dispersión del cobre. Imagen tomada de la referencia 8.

La figura 45 muestra el comportamiento del factor de dispersión del cobre con diferentes amplitudes del factor de temperatura de Debye-Waller. Donde se puede observar que a medida que aumenta los valores de B disminuye apreciablemente el factor de dispersión del átomo. Por otra parte, si observamos la ecuación 35, el término $\sin^2 \theta / \lambda^2$ puede expresarse como $d^{*2} / 4$, si sustituimos nos queda:

$$f = f_0 \exp \left[- \frac{B d^{*2}}{4} \right] \quad (36)$$

$$f = f_0 \exp -1/4(B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 b^{*2} + B_{33} l^2 c^{*2} + 2B_{12} hka^* b^* + 2B_{13} lhc^* a^* + 2B_{23} klb^* c^*) \quad (37)$$

Otra forma común de expresar la ecuación 37, es sustituir los términos B_{ij} , por los cuadrados de la amplitud de la vibración, quedando de la siguiente forma:

$$f = f_0 \exp -2\pi^2(U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^* b^* + 2U_{13} hlc^* a^* + 2U_{23} klb^* c^* \quad (38)$$

La ecuación 38 presenta los factores de movimientos térmicos en función del cuadrado de la amplitud de la vibración, no obstante la forma más común de representar los movimientos anisotrópicos térmicos es de la forma siguiente:

$$f = f_0 \exp -(\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} hka^* b^* + 2\beta_{13} hlc^* a^* + 2\beta_{23} klb^* c^* \quad (39)$$

donde los términos β_{ij} incorporan tanto las dimensiones de la red recíproca como las relaciones angulares (en función de cosenos).

www.bdigital.ula.ve

Hasta ahora sólo hemos considerado dos fenómenos que actúan sobre la intensidad de los máximos de difracción. Ahora describiremos algunos elementos que influyen sobre la intensidad relativa de los máximos de difracción. Entre estos encontramos la multiplicidad de planos “equivalentes” capaces de difractar, extinción, absorción, entre otros. Comenzaremos con la multiplicidad, según Jenkins y Snyder es el número de planos equivalentes que cortan una celda unidad en un conjunto de hkl particulares.⁽⁸⁾ La multiplicidad está estrechamente relacionada con el tipo de sistema cristalino al cual pertenezca el material. Por ejemplo, para un material cúbico donde los cristales están orientados de tal forma que los planos (100) y ($\bar{1}$ 00) se encuentren difractando, los planos (010), (0 $\bar{1}$ 0), (001) y (00 $\bar{1}$) poseen valores de d y factores de estructura idénticos, los cuales contribuyen a la intensidad de la reflexión del plano (100). Por lo tanto, la multiplicidad para el plano (100) es 6 y se denota de la siguiente forma $M_{100} = 6$. Otro factor que puede influir en las intensidades relativas de los máximos de difracción es la extinción, este

fenómeno fue descrito por C. G. Darwin en 1922, donde mostró la reducción en la intensidad debido a un efecto de interferencia a partir de reflexiones secundarias del haz difractado por las caras internas de los planos atómicos.⁽⁶⁵⁾ La figura 46 muestra una descripción del fenómeno de extinción.

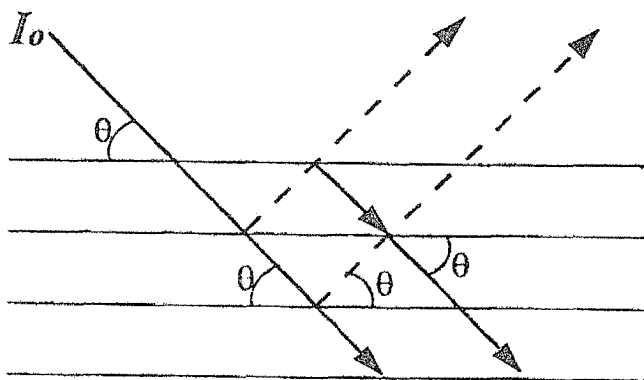


Figura 46. Representación del fenómeno de extinción. Imagen tomada de la referencia 8.

La absorción es otro fenómeno que afecta la intensidad de los rayos-X difractados, ya que la intensidad de un máximo de difracción es proporcional al número de celdas que se encuentren difractando.⁽⁸⁾ De manera general, la absorción de la radiación por un material se rige por la siguiente ecuación:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho \tau \right] \quad (40)$$

Donde $I_0(\lambda)$ es la intensidad de la radiación incidente a una longitud de onda seleccionada, τ es el ancho del material absorbente, ρ es la densidad del material. El término (μ/ρ) se denomina coeficiente de atenuación másico, el cual normalmente se describe por la siguiente expresión:

$$\frac{\mu}{\rho} = KZ^2 \lambda^3 \quad (41)$$

Donde Z es el número atómico y K es una constante empírica.

Existen otros fenómenos que influyen en la intensidad relativa entre los máximos de difracción, los cuales no consideraremos en el presente texto. A manera de ejemplo mostraremos el patrón de difracción en muestra policristalina para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.

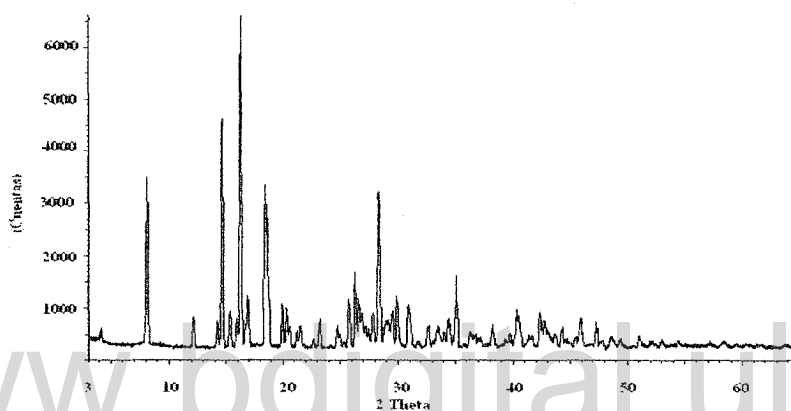


Figura 47. Patrón de difracción de polvo para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado. Imagen tomada de la referencia 1.

La tabla 14 muestra los parámetros cristalográficos determinados para el isonicotinato de estroncio hexahidratado (datos tomados de la referencia 58).

Tabla 14. Parámetros cristalográficos para el Isonicotinato de Estroncio Hexahidratado.

Sistema Cristalino	Monoclínico
$a(\text{Å})$	7,195(6)
$b(\text{Å})$	43,84(3)
$c(\text{Å})$	6,121(4)
$\beta(^{\circ})$	118,75(5)
$V(\text{Å}^3)$	1692,73
Grupo espacial	$P2_1/c$
M_{20}	21,4
F_{30}	39,7 (0,0116; 65)

4.4.4. Difracción de rayos-X de monocristal.

El estudio por difracción de rayos-X nos permite determinar de manera precisa la posición de los diferentes átomos que constituyen el material cristalino. Como resultado del estudio se obtiene un mapa de densidad electrónica del material, cuyo análisis o interpretación proporciona información sobre diferentes elementos estructurales como distancias interatómicas, conformaciones moleculares, interacciones inter e intramoleculares, entre muchas otras. La interpretación correcta de la estructura de un material permite racionalizar en muchos casos las propiedades que posee el material estudiado. Una de las formas más comunes de describir la densidad electrónica

$$\rho_{(xyz)} = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (42)$$

Esta es la ecuación general para el cálculo del mapa de densidad electrónica, pero puede reescribirse en de otras formas, entre las cuales encontramos:

$$\rho_{(xyz)} = \left(\frac{1}{V}\right) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi [hx + ky + lz - \alpha_{hkl}] \quad (43)$$

Esta expresión contiene dos términos fundamentales, el factor de estructura (en realidad el módulo) que representa la amplitud del frente de onda y el ángulo de la fase para cada reflexión. Los diferentes ángulos de fase se calculan por diferentes metodologías que describiremos más adelante. El proceso para la determinación estructural de un material cristalino transcurre por un conjunto de procesos o pasos que de manera general son: (a) selección del cristal, (b) toma de datos, (c) resolución de la estructura y (d) refinamiento de la estructura. Cada uno de estos procesos presenta un conjunto de pasos, lo cual hace

necesario mostrar a cada proceso en forma más detallada. Según Stout y Jensen⁽⁶⁾ para que un cristal pueda ser seleccionado para un estudio de difracción de rayos-X el material debe cumplir con dos condiciones básicas. La primera es que el cristal debe poseer una estructura interna uniforme, es decir, el cristal debe ser puro desde el punto de vista iónico o molecular. De preferencia en forma de monocristal y que éste no posea imperfecciones como por ejemplo, el crecimiento irregular en varias direcciones (lo que se conoce como macla) o estar compuesto de subcristales. La segunda es que el material debe tener la forma y el tamaño adecuado. Con respecto a la forma el cristal no necesariamente debe presentar caras externas bien formadas, y el tamaño usualmente utilizado es de fracciones de milímetros, idealmente entre 0,1 y 0,3 mm. En la práctica una forma de evaluar la calidad del cristal es colocarlo en un microscopio equipado con luz polarizada. El cristal se rota con respecto a la normal del material polarizador, el cristal debe ser totalmente claro u oscuro. Por ejemplo, si el material está completamente claro y es rotado un ángulo de 90° debe quedar oscuro. Por otra parte, si el cristal posee microcristalitos sobre su superficie éstos pudieran responder a la luz polarizada de forma diferente a la del cristal evaluado, lo que conduciría a la presencia de zonas claras o brillantes y oscuras simultáneamente, lo que excluiría al cristal para su uso en determinación estructural por esta técnica. Otra forma práctica de evaluar la calidad del cristal es inspeccionar el patrón de difracción, esto se realiza observando el comportamiento de las reflexiones. Un cristal debe presentar máximos de difracción bien definidos o puntos discretos, si los máximos de difracción son alargados o presentan “colas” sugieren que el material podría no presentar un buen arreglo estructural. Adicionalmente, otro factor que influye en la calidad de un cristal es la absorción, la cual a su vez está estrechamente relacionada con el tamaño del cristal. El segundo estadio es la toma de datos, esta va a depender de la técnica utilizada. En difracción de rayos-X de monocristal existen varias metodologías que permiten la determinación estructural los cuales son: Método de Laue, Precesión, Weissenberg y métodos difractométricos automatizados. Las tres primeras pueden denominarse como métodos clásicos, donde el registro de los datos se realizaba por métodos fotográficos. Estas metodologías comenzaron a declinar en las décadas finales del siglo pasado y fueron desplazadas por los métodos automatizados o difractométricos. En esta última metodología es la que nos enfocaremos en este apartado.

Actualmente, existen dos configuraciones básicas para un difractómetro de monocristal, las cuales se denominan de tres y cuatro círculos. Esta definición es debido al arreglo del sistema mecánico (o goniómetro), que permite realizar los movimientos del cristal y del sistema de detección con el fin de buscar la posición de los máximos de difracción y registrar su intensidad. A manera de ejemplo aquí sólo describiremos el de cuatro círculos. La figura 48 muestra una representación del goniómetro de cuatro círculos.

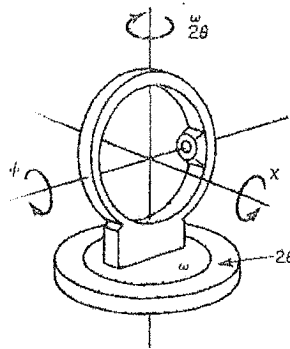


Figura 48. Descripción de un difractómetro de 4 círculos.
Imagen tomada de la referencia 6.

www.bdigital.ula.ve

El sistema goniométrico realiza una serie de movimientos que permiten orientar el cristal y colocarlo posición donde se cumple la condición de difracción. Dos de ellos son concéntricos y están descritos como 2θ y ω , los otros dos movimientos son descritos como ϕ y χ como se muestra en la figura 49.

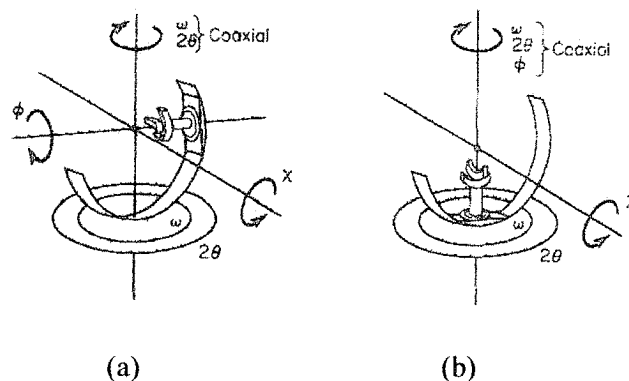


Figura 49. Esquema de un goniómetro de cuatro círculos, (a) cuando $\chi = 90^\circ$, (b) cuando $\chi = 0^\circ$.
Imagen tomada de la referencia 6.

Actualmente los sistemas automatizados permiten explorar sectores del espacio recíproco lo que conduce a la selección de un conjunto de reflexiones que son utilizadas para el indexado o determinación de la celda unidad del cristal y finalmente la determinación estructural. Una de las metodologías utilizadas para las medidas de las diferentes haces difractados es la conocida como técnica de exploración 2θ . Para esto se inicia con una rutina donde el cristal es rotado de manera que cualquier punto del espacio recíproco es colocado sobre la esfera de reflexión en posición ecuatorial del difractómetro, y el sistema de detección debe estar en una posición 2θ adecuada para registrar la reflexión. Entonces la exploración conduce a un conjunto de reflexiones con medidas de χ , ϕ , ω y 2θ específicos para cada reflexión, así como su intensidad. Cabe resaltar que la rutina de búsqueda está preestablecida por el programa que disponen los difractómetros actuales. Con respecto a la intensidad, como hemos mostrados en apartados anteriores es un parámetro clave para la determinación estructural de un material. De manera general existen dos tipos de detectores que permiten registrar la intensidad de un haz difractado. Los detectores puntuales y los detectores de área, los primeros sustituyeron a los métodos de detección fotográficos, mientras los detectores de área han desplazados a los detectores puntuales ya que permiten registrar un número mayor de reflexiones en una sola mediada haciendo el tiempo de registro más corto, entre otras ventajas. Una etapa importante luego del registro de los máximos de difracción es conocida como reducción de datos. Comenzaremos mostrando la relación existente entre la intensidad registrada con el módulo del factor de estructura, elemento esencial para la determinación estructural. De manera general el cuadrado del módulo del factor de estructura es proporcional a la intensidad de haz de difracción y viene dada por la siguiente expresión.

$$|F| \propto \sqrt{I} \quad (44)$$

Son varios los elementos que influyen en la relación entre el módulo del factor de estructura y la intensidad, los cuales se deben a factores físicos de los cristales y

geométricos. Tomando en cuenta estos factores la ecuación 44 se puede reescribir de la siguiente forma:

$$|F_{hkl}| = (KI_{hkl} / Lp)^{1/2} \quad (45)$$

Donde p se conoce como factor de polarización, el cual se expresa por la siguiente expresión:

$$p = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad (46)$$

Este elemento sólo depende de 2θ , según Stout y Jensen⁽⁶⁾ no depende del método de registro de datos. Por su parte L se denomina factor de Lorentz y depende de la geometría de la técnica que se utilice para registrar los datos. Por ejemplo, para un difractómetro de cuatro círculos la expresión utilizada es la siguiente:

$$L = \frac{1}{\text{sen } 2\theta} \quad (47)$$

Por último, el término K depende del tamaño del cristal, la intensidad de haz incidente y otras constantes.⁽⁶⁾ Otros factores que se toman en cuenta en la reducción de datos por ejemplo la absorción, extinción, descomposición por efecto de la radiación entre otros, que no serán discutidos en este apartado.

El tercer estadio es la resolución de la estructura, como ya hemos mencionado la determinación estructural pasa por la calcular tanto la amplitud de los diferentes frentes de onda producidos por el fenómeno de difracción como el ángulo de fase relativa de cada de cada uno de ellos, combinando esta información se genera el mapa de densidad electrónica del material. Para esto se han desarrollado un conjunto de herramientas matemáticas que

permiten realizar esta tarea. Según Glusker⁽⁵⁾ existe tres métodos para la determinación del ángulo de fase los cuales son: Método de restricciones o Métodos Directos, Método de interpretación de vectores interatómicos o Método de Patterson y comparación de cristales isoestructurales o Método de reemplazamiento isomórfico. Uno de los más utilizados es el método directo, según Stout y Jensen⁽⁶⁾ esta metodología es la que ha sido utilizada para resolver las estructuras de entre el 80 al 90 por ciento de los compuestos de pequeñas moléculas, por lo tanto es el que describiremos brevemente a continuación. Los métodos directos es un procedimiento estadístico que parte de que los ángulos de fase se pueden calcular a partir de algunas relaciones entre índices de Miller de las reflexiones más intensas, así como de la magnitud de módulo del factor de estructura.⁽⁵⁾ El método se fundamentan en dos elementos básicos, el primero es que la densidad electrónica no puede ser negativa y el segundo que las posiciones atómicas se presentan como picos bien definidos. Este método ha sido desarrollado por un conjunto de autores, comenzando con David Harker y John Kasper que utilizaron las desigualdades de Cauchy, Schwarz y Buniakowsky para derivar las relaciones entre los factores de estructura, (Harker, D.; Kasper, J. S.; Phases of Fourier coefficients directly from Crystal diffraction data. *Acta Cryst.* 1948, 1, 70-75.; citado por Stout y Jensen⁽⁶⁾). Gillis, J en 1948 presenta dos artículos donde continúa las ideas propuestas por Harker y Kasper, (Gillis, J.; Structure-factor relations and phase determination. *Acta Cryst.* 1948, 1, 76-80.; y Gillis, J.; The application of the Harker-Kasper method of phase determination. *Acta Cryst.* 1948, 1, 174-179). Por otra parte, Karle y Hauptman en 1950 presentaron un artículo donde continúan el estudio sobre las relaciones entre los factores de estructura y la forma más adecuada para su uso en la determinación estructural. (Karle, J.; Hauptman, H.; The Phases and Magnitudes of the Structure Factors. *Acta Cryst.* 1950, 3, 181-187, citado por Stout y Jensen⁽⁶⁾).

En 1950 Kasper y colaboradores* presenta un artículo donde determinaron la estructura del decaborano, para esto utilizaron el factor de estructura unitario ($U_{(hkl)}$) el cual se expresa da la siguiente forma:

$$U(hkl) = |F(hkl)| / (\sum_j f_j(hkl) \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2)) \quad (48)$$

Donde la contribución del tamaño atómico no fue considerado, y aplicando el factor de estructura unitario en las desigualdades presentaron la siguiente expresión:

$$U^2(hkl) - 1/2 \leq 1/2 [U(2h, 2k, 2l)] \quad (49)$$

(* Kasper, J. S.; Lucht, C. M.; Harker, D.; The cristal structure of decaborane, B₁₀H₁₄. *Acta Cryst.* 1950, 3, 436-455, citado por Glusker y colaboradores⁽⁵⁾).

En 1956 Karle y Hauptman* sustituyen en los métodos directos los factores de estructura (F_{hkl}), por el factor de estructura normalizado (E_{hkl}), esto se debe fundamentalmente a que el factor de estructura normalizado elimina la contribución del tamaño del cristal y de los movimientos térmicos sobre la intensidad del máximo de difracción. La expresión actualmente más utilizada para el factor de estructura normalizado es:

$$|E(hkl)| = \frac{|F(hkl)|}{[\varepsilon \sum f_j^2(hkl)]^{1/2}} \quad (50)$$

Donde ε , se conoce como factor épsilon y normalmente es igual a la unidad. El valor del cuadrado para el promedio de E de todos los datos registrados es igual a la unidad, por eso el termino E se conoce como factor de estructura normalizado.⁽⁶⁾

(* Karle, J.; Hauptman, G.; A Theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P22, 3P₁2, 4P₂2. *Acta Cryst.* 1956, 9, 635-631, citado por Stout y Jensen⁽⁶⁾). Entonces, el centro de la metodología para la determinación de los ángulos de fase relativo parte de que ciertas combinaciones lineales de fases relativas son únicas y determinadas por la estructura del cristal y son independientes del origen.⁽⁶⁾ Estas combinaciones se conocen como **estructuras invariantes**. Glusker y colaboradores⁽⁶⁾

describen estas combinaciones lineales por un conjunto de tres reflexiones denominadas tripletes, los cuales se expresan como: $h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, h_3k_3l_3$. Donde $h_1+h_2+h_3 = k_1+k_2+k_3 = l_1+l_2+l_3 = 0$. Que de manera más compacta se puede reescribir de la siguiente forma $\mathbf{h} = h_1k_1l_1$, la cual corresponde a los índice de la primera reflexión, $\mathbf{h}' = h_2k_2l_2$, corresponde a los índice de la segunda reflexión, la tercera reflexión se calcula de la manera siguiente $-(\mathbf{h} + \mathbf{h}') = -(h_1 + h_2), -(k_1 + k_2), -(l_1 + l_2)$. Por otra parte, existen otros conjuntos de combinaciones de fases relativas cuyos valores no son asignados cuando se cambia el origen, la asignación se debe efectos de la simetría del grupo espacial del material, a este tipo de combinaciones se les denomina *estructuras seminvariantes*. A medida que se ha desarrollado la metodología de los métodos directos se ha incorporado elementos probabilísticos que permiten conocer o estimar la fase, donde resalta la fórmula llamada Σ_2 la cual se expresa de la siguiente forma:

$$\Sigma_2 \text{ formula} = S(\mathbf{h}) \times S(\mathbf{h}') \times S(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \approx + \quad (51)$$

Donde, $S(h)$ mide el signo de la reflexión hkl para una estructura centrosimétrica (el signo + se asocia 0° y el signo - se asocia con 180°). Para un caso de una estructura centrosimétrica la probabilidad que un triplete sea positivo se expresa de la siguiente forma:

$$P[\mathbf{h}, \mathbf{h}', \mathbf{h} - \mathbf{h}'] = 0,5 + 0,5 \tan \left[(N^{-1/2}) |E(\mathbf{h}) E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \right] \quad (52)$$

Donde N es el número de átomos en la celda unidad. Una metodología ampliamente utilizada en los métodos directos es el método de adición simbólica. Esta metodología fue desarrollada por varios autores, entre los cuales destaca Zachariasen, Sayre, Cochran, Karle J y Karle I. L.⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ La metodología parte definiendo el origen se algunas fases, las fases adicionales son identificadas por símbolos por ejemplo a, b, c, \dots , hasta obtener un

conjunto de fases iniciales. El resto de las fases son derivadas a partir de este conjunto de fases iniciales utilizando la ecuación 51 ó en sus variantes la cual se expresa como:

$$S(\mathbf{h}) = \sum_{\mathbf{h}'} S(\mathbf{h}') \times S(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \quad (53)$$

La versión utilizada para materiales no centrosimétricos se expresa de la siguiente forma:

$$\alpha(\mathbf{h}) \approx \langle \alpha(\mathbf{h}') + \alpha(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \rangle_{\mathbf{h}'} \quad (54)$$

La probabilidad de que cada producto triple sea positivo y que cada valor de E será positivo se presenta por la siguiente ecuación:

$$\tan [\alpha(\mathbf{h})] \approx \frac{\sum_{\mathbf{h}'} |E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \text{sen} [\alpha_{\mathbf{h}} + \alpha_{(\mathbf{h}-\mathbf{h}')}]}{\sum_{\mathbf{h}'} |E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')| \text{cos} [\alpha_{\mathbf{h}} + \alpha_{(\mathbf{h}-\mathbf{h}')}]} \quad (55)$$

Una vez establecidas las diferentes fases relativas se calcula el mapa de densidad electrónica del material. Esto nos produce un modelo estructural general el cual debe ser ajustado, lo que nos conduce al último estadio o el refinamiento de la estructura. La metodología utilizada para el refinamiento estructural es la de mínimos cuadrados. El método de mínimos cuadrados fue desarrollado de manera independiente por Adrien-Marie Legendré y Carl Friedrich Gauss. Según de Glusker y colaboradores⁽⁵⁾ es un método estadístico para obtener el mejor ajuste de un número grande de observaciones para una ecuación dada. Esto se consigue por minimización de la suma de los cuadrados de la diferencia entre la medida experimental del observable y su la medida calculada. Esta

metodología fue introducida al estudio estructural por Hughes, E. W en 1941 en el estudio estructural de la melanina (Hughes, E. W.; The cristal structure of melanine. *J. Amer. Chem. Soc.* 1941, **63**, 1737-1752) citado por Glusker y colaboradores.⁽⁵⁾ En la determinación estructural la ecuación de los mínimos cuadrados viene dada por la siguiente expresión:

$$D = \sum_{h,k,l} w_{hkl} (F_o - F_c)^2 \quad (56)$$

Donde w_{hkl} es el peso estadístico viene dado por la siguiente ecuación:

$$w_{hkl} = \frac{1}{\sigma^2 [F(hkl)_o]} \quad (57)$$

Donde σ desviación estándar de la medida. La evaluación del proceso de refinamiento se realiza por medio de un conjunto de indicadores llamados factores R , los cuales se describen a continuación:

www.bdigital.ula.ve

$$R_1 = \sum_{hkl} \left| \frac{|F(hkl)_o| - |F(hkl)_c|}{\sum |F(hkl)_o|} \right| \quad (58)$$

$$\omega R_2 = \left\{ \frac{[\omega (F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [\omega (F_o^2)^2]} \right\}^{1/2} \quad (59)$$

Actualmente se acepta que el valore de R_1 debe encontrarse entre 0,06 y 0,02 y ωR_2 normalmente debe ser de 2 a 3 veces el valor de R_1 . Otro factor de calidad es el conocido como bondad de ajuste (*Goodness of fit*) y se expresa de la siguiente forma:

$$S = GOF = \left[\frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2}{n - m} \right]^{1/2} \quad (60)$$

Donde n es el número de máximos de difracción registrados y m es el número de parámetros refinados. El valor de S debe encontrarse alrededor de la unidad. A manera de ejemplo mostraremos los resultados de la determinación estructural del isonicotinato de estroncio hexahidratado.⁽¹⁻²⁾ Los parámetros cristalográficos reportados para el isonicotinato de estroncio hexahidratado se presentan en la tabla 15.

Tabla 15. Parámetros cristalográficos reportados para el isonicotinato de estroncio hexahidratado.

Compuesto	Reportado por Chen y colaboradores (2)	Documentado por León, L. (2)
Fórmula Empírica	$C_{12}H_{20}SrN_2O_{10}$	$C_{12}H_{20}SrN_2O_{10}$
Peso Molecular g/mol	439,92	439,92
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	6,1149(9)	6,1403(6)
b (Å)	43,827(6)	43,976(4)
c (Å)	7,1914(8)	7,2170(7)
β (°)	118,620(9)	118,72(1)
V (Å ³)	1691,8(4)	1708,97(7)
Z	4	4
D_{cal} g/mL	1,727	1,710
R_1	0,0664	0,0847
wR_2	0,2156	0,1430
S		1,388

El análisis estructural muestra que el átomo de estroncio se encuentra coordinado por ocho átomos de oxígeno, seis provenientes de moléculas de agua y dos provenientes de iones isonicotinatos (ver figura 50 (a)). Esta coordinación describe un dodecaedro distorsionado alrededor del átomo de estroncio como se muestra en la figura 49 (b). La figura 50 muestra una representación de la estructura del isonicotinato de estroncio hexahidratado a lo largo del eje c . Donde se puede apreciar que iones isonicotinatos coordinan a átomos de estroncio generando cadenas o cintas paralelas al eje b . Por otra parte, se observan ligandos isonicotinatos formando enlaces tipo puente de hidrógeno con moléculas de agua coordinadas a los átomos de estroncio.

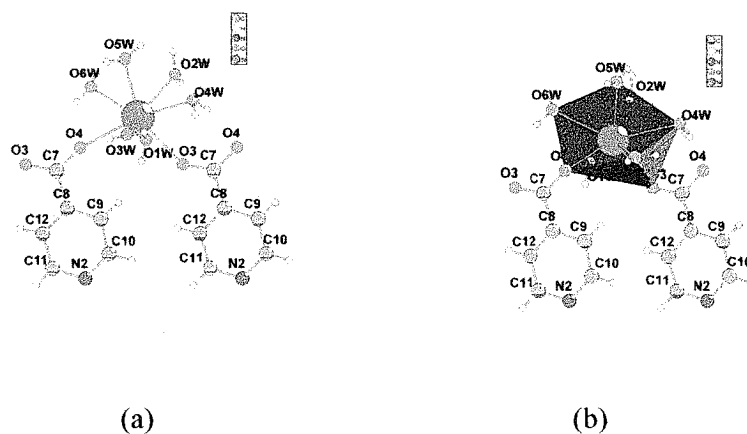


Figura 50. (a) Coordinación alrededor del átomo de estroncio, (b) poliedro de coordinación. Imágenes tomadas de la referencia 58.

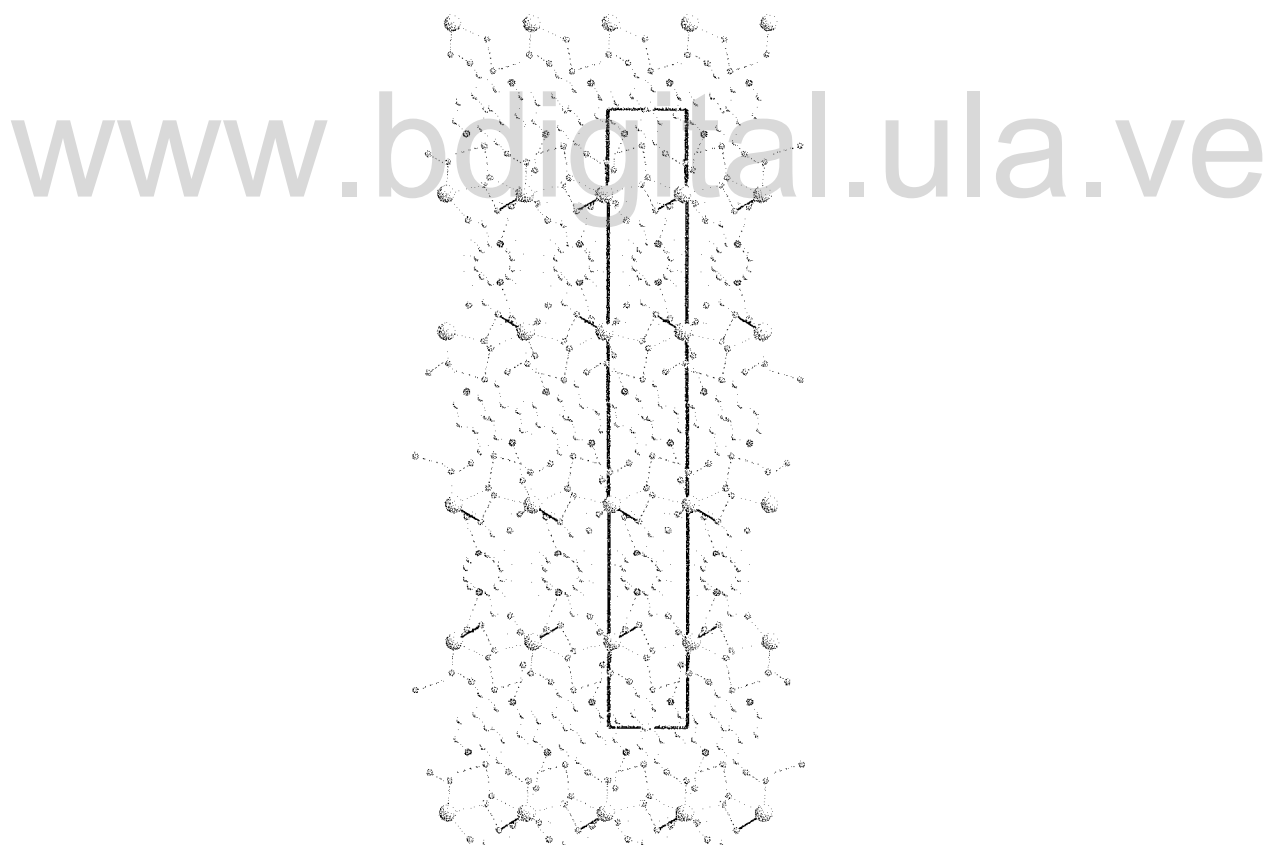


Figura 51. Vista a lo largo del eje c del isonicotinato de estroncio hexahidratado. Imagen tomada de la referencia 1.

La figura 52 muestra la comparación entre los patrones de polvo registrado y calculado documentado por León, L⁽¹⁾ y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal reportados por Chen y colaboradores.⁽²⁾ La inspección de la imagen evidencia claramente la similitud en la posición de los máximos de difracción lo corrobora la concordancia entre los reportes de complejo.

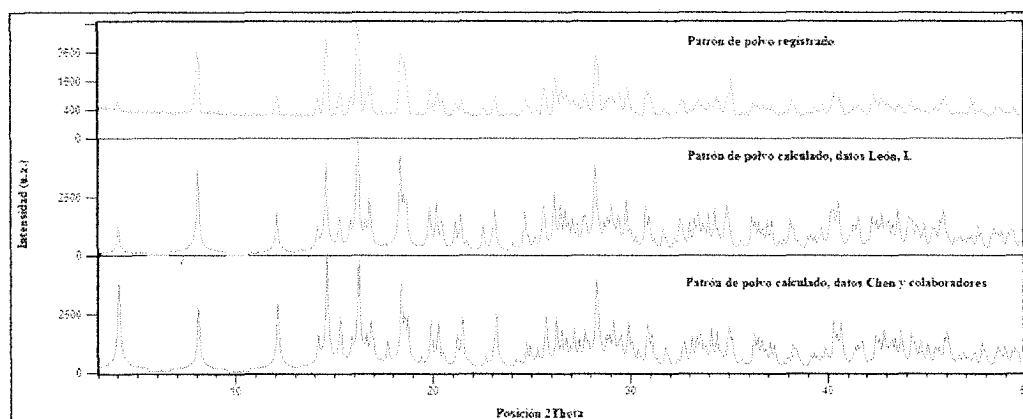


Figura 52. Comparación entre los patrones de difracción de polvo registrado, calculado (datos León, L (1)) y calculado reportado por Chen y colaboradores (2).

4.5. Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales sólidos. De manera general esta técnica se utiliza para la obtención de imágenes (que permiten evaluar la forma, dimensión y superficie del material), además de realizar tanto análisis cualitativo (el tipo de átomos que constituyen la muestra), como análisis cuantitativo (permite evaluar la cantidad de cada componente en la muestra), entre otras facilidades. En el presente apartado mostraremos algunos elementos básicos de la metodología. Comenzaremos con la descripción general del microscopio electrónico, que en principio tiene dos componentes: (a) la columna de electrones y (b) la consola de

control.⁽⁷²⁾ En este presente texto sólo nos enfocaremos en la columna de electrones, la figura 53 muestra un diagrama de una columna de electrones.

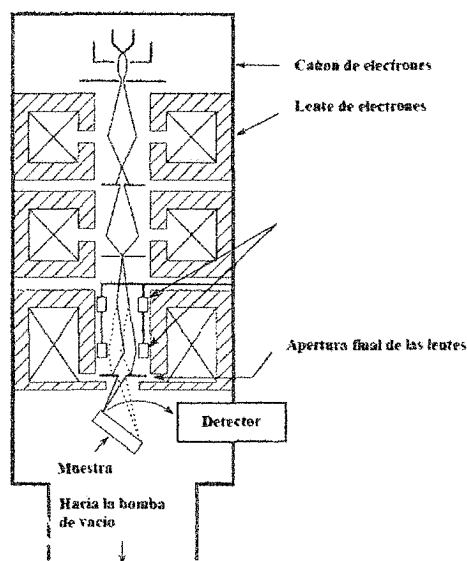


Figura 53. Descripción de los elementos básicos de una columna de electrones.
Imagen tomada de la referencia 15.

www.bdigital.ula.ve

La inspección de la figura 53 indica que la columna de electrones está constituida por tres componentes básicos, los cuales son: (a) cañón de electrones, (b) lentes electrónicas, (c) detector de electrones. Según Goldstein⁽¹⁵⁾ el propósito del cañón de electrones es proveer haz de electrones estable y de energía ajustable. Existen varios tipos de cañones de electrones los cuales dependen de los diferentes tipos de microscopios que hay en el mercado. En general, un cañón de electrones está constituido por un filamento o fuente de emisión, una tapa mejor conocida como cilindro de Wehnelt, y un ánodo. Entre los filamentos utilizados para este fin encontramos: de Tungsteno y Hexaborato de Lantano (LaB_6), además de otras fuentes de emisión.⁽¹⁵⁾ El filamento de Tungsteno es utilizado en estudios de baja magnificación y en microanálisis de rayos-X (una característica interesante del filamento de Tungsteno es el bajo costo, poseer una respuesta bien conocida y fiable).⁽¹⁵⁾ Por su parte, el cañón de electrones equipado con un material emisor de LaB_6 posee algunas ventajas sobre el filamento de Tungsteno entre las cuales encontramos:

mayor brillo o intensidad y mayor tiempo de vida (para el filamento de tungsteno está en el orden de 40-100 horas y para el LaB₆ es entre 200-1000 horas de uso).⁽¹⁵⁾ Por su parte, el cilindro de Wehnet tiene como finalidad focalizar los electrones y controlar la emisión de los mismos. Por último, el ánodo permite que una fracción de los electrones (que han sido emitidos y acelerados por la diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo), se dirijan hacia las lentes electrónicas. En microscopía electrónica el haz de electrones es focalizado y dirigido por lentes electromagnéticas. En general se utilizan dos tipos de lentes, condensadoras y objetivas. Las primeras se encargan de disminuir el tamaño del haz de electrones o desmagnificación. La desmagnificación del haz de electrones se puede describir de manera análoga a las lentes convencionales, por medio de las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \quad (61)$$

$$\text{Desmagnificación} = m = p/q \quad (62)$$

Donde p es la distancia desde el objeto al centro del lente y q es la distancia desde el centro del lente hasta la imagen formada. La figura 54 muestra un esquema del proceso de desmagnificación.

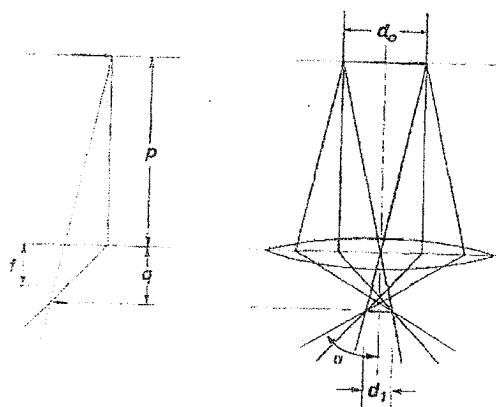


Figura 54. Diagrama de la desmagnificación del haz de electrones.
Imagen tomada de la referencia 15.

Según Goldstein en microscopía electrónica se requieren de una a tres lentes magnéticas para desmagnificar el haz de electrones.⁽¹⁵⁾ Por otra parte, las lentes objetivas se encuentran al final de la columna y normalmente son de mayor energía que las lentes condensadoras, tienen entre otras funciones controlar algunos parámetros de haz de electrones como: intensidad, magnificación, entre otras. El último elemento de la columna que consideraremos es el sistema de detección, según Goldstein⁽¹⁵⁾ un detector es un dispositivo empleado para coleccionar y convertir la radiación de interés que proviene de la muestra en una señal eléctrica, la cual pueda ser manipulada por un dispositivo electrónico con la finalidad de formar una imagen SEM. El sistema de detección de electrones más utilizado es detector combinado Everhart-Thornley (detector, E-T), el cual posee la capacidad de procesar los dos tipos de electrones (retrodispersados (B) y secundarios (SE)), que emite la muestra al ser impactada por haz de electrones de alta intensidad (en el orden KeV). La figura 55 muestra un esquema básico de un detector E-T.

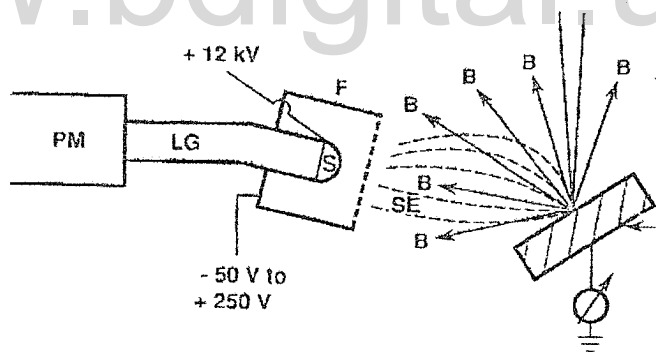


Figura 55. Representación de un detector E-T.
Imagen tomada de la referencia 15.

En general, el detector E-T está constituido por un material capaz de convertir el impacto de un electrón en un haz de luz (es un detector conocido como detector de centelleo). Se han desarrollado varios materiales capaces de hacer esa función, por ejemplo cristales de CaF_2 al cual se le ha adicionado pequeñas cantidades (dopado) de Europio, entre otros

materiales.⁽¹⁵⁾ Es haz de luz es conducido por medio de un proceso de reflexión hasta llegar a un fotomultiplicador, donde el haz de luz es nuevamente transformado en electrones. La figura 54 muestra un haz de electrones impactando sobre una muestra, de la cual se emiten dos tipos de electrones (secundarios (SE), y retrodispersados (B)), los mismos son captados por el sistema de detección E-T. Un dispositivo denominado jaula de Faraday permite seleccionar el tipo de electrones que llegaran al detector.

La formación de una imagen o micrografía SEM se logra midiendo la intensidad de los electrones emitidos por la muestra al ser sometida a un haz de electrones de alta energía en puntos o sitios seleccionados con el haz de electrones. Según Goldstein⁽¹⁵⁾ existen dos elementos fundamentales para la interpretación de una imagen SEM, los cuales son: (a) el origen del mecanismo de contraste y (b) la relación del tamaño del haz con la interacción emisión-síñal/volumen en la región explorada con el tamaño del elemento de registro. En el presente texto sólo nos enfocaremos en el contraste. El contraste está definido por la siguiente ecuación:

$$C = (S_2 - S_1) / S_2 \quad (63)$$

Donde S_1 y S_2 son las señales de dos puntos en la muestra, que por lo general es un sitio seleccionado y un punto alrededor. El valor del contraste C siempre es positivo (S_2 es mayor que S_1), y se encuentra entre $(0 \leq C \leq 1)$.⁽¹⁵⁾ Existen varios elementos que pueden influir en el contraste, entre los cuales se encuentran: característica o propiedades de la muestra, la posición y el tamaño, así como la respuesta del detector, entre otras. Normalmente se consideran dos tipos de contraste, el composicional y el topográfico. El composicional como su nombre lo describe depende de la composición química en el sitio evaluado, y la presupuesta instrumental registrada normalmente es de electrones retrodispersados. Goldstein⁽¹⁵⁾ describe el contraste composicional de la siguiente manera: considerando dos escenarios diferentes, los cuales se presentan en la figura 55, en el primero el material es un elemento puro, entonces tanto los electrones retrodispersados como los secundarios son emitidos a partir de la interacción del haz de electrones con el

elemento, donde no se observa ninguna diferencia entre la respuesta instrumental en los dos puntos evaluados (no se observa contraste). En el segundo escenario los puntos evaluados están constituidos por elementos de diferente número atómico. En ese caso, el número de electrones retrodispersados registrados cambia según la diferencia del número atómico (debido a la interacción haz de electrones y la materia), pero el número de electrones secundarios no cambia tan apreciablemente y se asume que la cantidad de los electrones secundarios es similar en los dos elementos. Como resultado se observa un contraste entre los dos puntos o regiones.

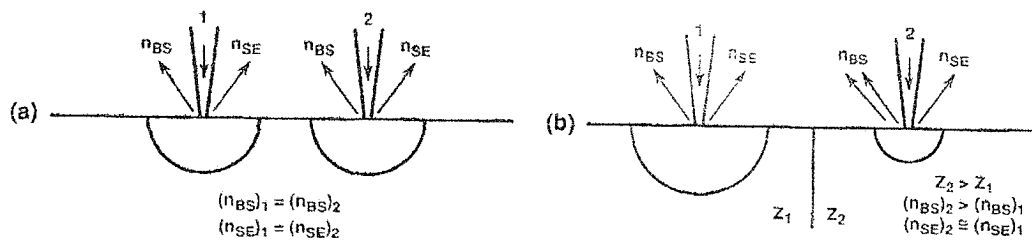


Figura 56. Esquema de la emisión de electrones (retrodispersados y secundarios) bajo dos condiciones diferentes. Imagen tomada de la referencia 15.

Según Goldstein⁽¹⁵⁾ el contraste composicional posee las siguientes características: (a) El número de electrones registrados o coeficiente de retrodispersión (n) se incrementa con el aumento del número atómico en el punto del material evaluado, entonces las regiones con alto número atómico promedio presentarán más brillo con respecto a la zona de número atómico más bajo. (b) La magnitud del contraste composicional puede ser predicho, partiendo de que la señal del detector es proporcional al número de electrones registrados (coeficiente de retrodispersión, n), esto se describe con la siguiente ecuación.

$$S_{\text{detector}} = \epsilon_{BS} n \quad (64)$$

Donde ϵ_{BS} es la eficiencia con la cual los electrones (retrodispersados) son registrados. La eficiencia depende de varios factores como: respuesta del detector, el tamaño del detector,

entre otras. Por medio de la sustitución de la ecuación 64 en la 63 podemos calcular el contraste composicional por medio de la siguiente ecuación:

$$C_z = (S_2 - S_1) / S_2 = (\epsilon_{BS} n_2 - \epsilon_{BS} n_1) / \epsilon_{BS} n_2 \quad (65)$$

La eficiencia del detector ϵ_{BS} puede considerarse constante (sí el número atómico de los sitios evaluados es similar), pero sí el número atómico (promedio) de los sitios evaluados son marcadamente diferentes ϵ_{BS} no es constante. Por su parte, el contraste topográfico se debe a varios factores asociados tanto a los electrones retrodispersados como de los secundarios. Uno de esos factores es el ángulo de incidencia entre el haz de electrones y la superficie de la muestra evaluada. La variación del ángulo de incidencia del haz de electrones con la muestra se puede conseguir sólo variando la inclinación de la muestra. Entonces, en cada punto que el haz de electrones impacta sobre la muestra los electrones (retrodispersados y secundarios) dan información sobre la inclinación y la posición de la misma al detector. Goldstein⁽¹⁵⁾ describe un conjunto de efectos que contribuyen a la formación del contraste topográfico, los cuales se presentan a continuación. El primer elemento es que el coeficiente de retrodispersión se incrementa en función de la inclinación de la muestra. Esto se debe a que la distribución angular de los electrones retrodispersados depende de la inclinación de la superficie local. La figura 57 muestra un esquema de la colección tanto de los electrones retrodispersados como de los secundarios.

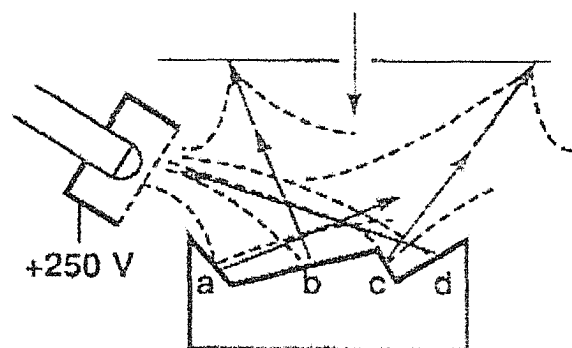


Figura 57. Colecta de electrones secundarios (líneas discontinuas) y retrodispersados (líneas sólidas) a partir de una superficie irregular. Imagen tomada de la referencia 15.

Por su parte, la cantidad de electrones secundarios capturados (coeficiente para los electrones secundarios), también presentan variaciones en función de la variación en la superficie de la muestra. Según Goldstein⁽¹⁵⁾ esta variación presenta un comportamiento aproximado a una función secante. El contraste a partir de electrones secundarios es producido por el número efectivo de electrones captados, es definido de la manera siguiente:

$$\delta = \delta_0 \sec \theta \quad (66)$$

Donde δ_0 es el coeficiente de electrones secundarios a una inclinación de 0° . La diferencia entre las señales entre dos superficies $d\delta$ con una diferencia en la inclinación de $d\theta$ se expresa por la siguiente ecuación:

$$d\delta = \delta_0 \sec \theta \tan \theta d\theta \quad (67)$$

En conclusión el contraste se expresa por la razón entre la ecuación 67 y 66, quedando de la siguiente forma:

$$C \sim d\delta/\delta = \delta_0 \sec \theta \tan \theta d\theta / \delta_0 \sec \theta = \tan \theta d\theta \quad (68)$$

Existen otros tipos de electrones (electrones indirectos), que pueden influir en la imagen SEM, pero, no son presentados en este texto debido a que los más importantes son los secundarios y los retrodispersados. Hasta aquí presentaremos elementos asociados a la formación de imágenes por SEM.

Ahora continuaremos presentando algunos elementos básicos tanto del análisis cualitativo como cuantitativo por medio de esta técnica. El análisis de la composición (cualitativo y cuantitativo), por microscopía electrónica de barrido se realiza registrando tanto la energía

como la distribución de la intensidad de los rayos-X producidos por la interacción del haz de electrones en la muestra. Entonces para comenzar con este punto es interesante mostrar brevemente la generación de rayos-X cuando una muestra es sometida a un haz de electrones de alta energía. El impacto del haz de electrones con la muestra no sólo produce la salida de electrones, si no que se manifiesta un proceso de emisión de fotones. De ésta emisión de fotones se producen los rayos-X continuos y los rayos-X característicos, los cuales son las señales utilizadas para el análisis de la composición por SEM. Los rayos-X continuos se deben a la desaceleración de los electrones del haz incidente debido al campo Coulómbico que generan los átomos de la muestra, un esquema de este fenómeno se describe en la figura 58.

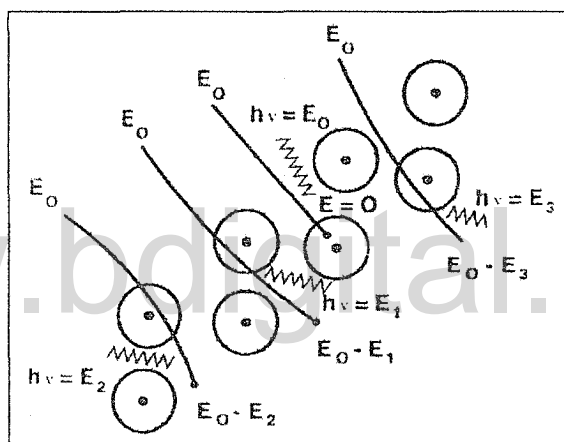


Figura 58. Descripción del origen de los rayos-X continuos.
Imagen tomada de la referencia 15.

Por su parte, los rayos-X característicos se generan cuando el haz de electrones impacta sobre la muestra extrayendo un electrón de las capas internas de algún átomo, conduciendo a que el átomo se encuentre en un estado de mayor energía (estado excitado). Durante el proceso de relajación se produce la emisión de fotones con una energía propia de la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado específico. La figura 59 muestra un esquema que describe la emisión de los rayos-X característicos y la emisión de electrones Auger.

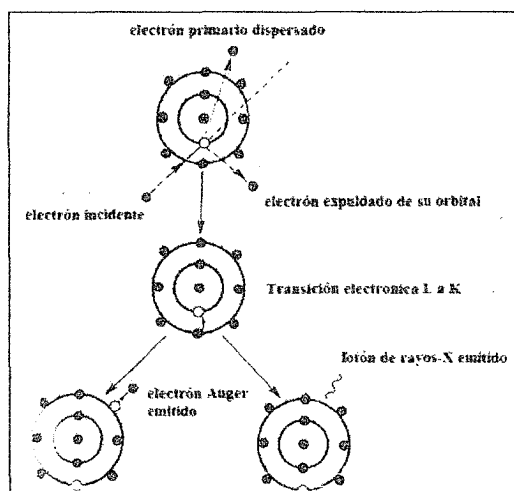


Figura 59. Esquema de la producción de rayos-X característicos y electrones Auger. Imagen tomada de la referencia 15.

La figura 60 muestra una descripción del espectro de rayos-X para el cobre, donde se presenta la respuesta instrumental de un estudio de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), para los rayos-X continuos y característicos (señales para los niveles K_{α} , K_{β} y L_{α})

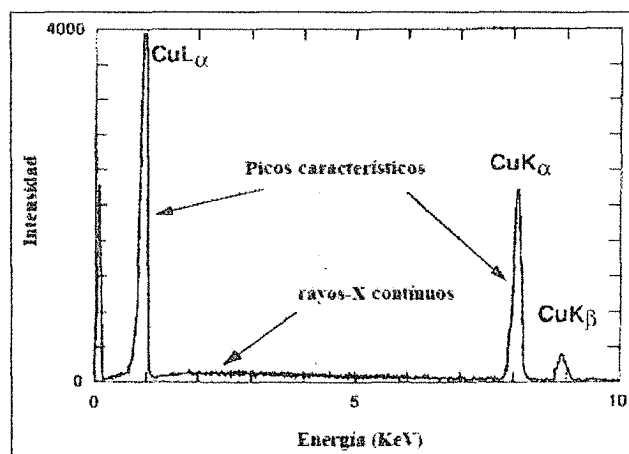


Figura 60. Espectro de rayos-X para el Cobre. Imagen tomada de la referencia 15.

Ahora nos enfocaremos en las metodologías que permiten coleccionar y registrar los rayos-X con la finalidad de usarlas en el análisis cualitativo y cuantitativo. En general los

microscopios electrónicos pueden presentar dos tipos de sistemas de detección de los fotones emitidos, los cuales permiten realizar las medidas espectrales de rayos-X. Dependiendo del sistema de detección el microscopio se denomina Espectrometro de Rayos-X de Energía Dispersiva (Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS) o Espectrometro de Longitud de Onda Dispersiva (Wavelength-Dispersive Spectrometer, WDS). En este apartado sólo mostraremos algunos elementos básicos del EDS para el análisis cualitativo y cuantitativo. Para comenzar, los espectrómetros de rayos-X de energía dispersiva normalmente registran los rayos-X por medio de dos tipos de detectores, los cuales son: (a) detector de Silicio dopado con Litio Si(Li) y (b) detector de Germanio altamente puro Ge (HPGe). El análisis cualitativo por medio de ésta técnica es una herramienta muy utilizada ya permite identificar gran variedad de elementos de manera muy rápida, un espectro EDS normalmente se realiza en un barrido de energía que va desde 0,1 a 20 KeV en un tiempo bastante corto (de 10 a 100 s).⁽¹⁵⁾ La identificación de un elemento en la muestra se debe a la aparición del conjunto de señales características K, L y M en posiciones específicas del espectro. Por su parte, el análisis cuantitativo por medio SEM y en particular EDS presenta algunas características interesantes, las cuales son: (a) poca cantidad de muestra para realizar el análisis (según Goldstein⁽¹⁵⁾ para una superficie plana y pulida de la muestra, dependiendo de la energía inicial del haz de electrones y el número atómico, a partir de volúmenes de dimensiones lineales tan pequeñas como 1 μm , se pueden analizar muestras con volúmenes del orden de 10^{-12} cm^3), (b) el análisis no es destructivo, es decir no se pierde la muestra al realizar el estudio y puede ser utilizada en otros análisis, (c) la técnica presenta niveles de precisión y exactitud del orden del 1 al 2 %. De manera general, Goldstein⁽¹⁵⁾ describe algunos pasos que normalmente se deben realizar para un análisis cuantitativo. (a) Para comenzar, es necesario definir claramente que información se desea obtener del análisis, así como el conocimiento que se tenga de la muestra. Este paso es clave, debido a que a partir de allí se definen parámetros instrumentales claves para el análisis como potencia del haz de electrones, tiempo de análisis, entre otros. (b) Realizar un análisis cualitativo para identificar los componentes de la muestra. (c) Otro paso es seleccionar tanto la muestra como el material de referencia adecuado. Para este paso la muestra y el material de referencia deben presentar algunas características básicas como: ser estables bajo las condiciones del haz de electrones (si la

muestra no es estable, se debe acondicionar para poder hacer el análisis), además de esto es necesario adicionar tanto a la muestra como al material de referencia un material conductor (por ejemplo, carbón), que permita eliminar el efecto de carga (este efecto puede influir en las medidas de intensidad de los rayos-X, entre otros inconvenientes). (d) La preparación de la muestra y del material de referencia también es un factor importante, éstas deben estar libre de impurezas que puedan interferir con el análisis. (e) Por último, la medición de las intensidades de rayos-X para el análisis. Esta etapa consta de dos pasos: (1) la obtención del espectro de rayos-X de la muestra y del material de referencia bajo condiciones específicas, las cuales deben ser reproducibles. (2) La remoción tanto del espectro de la muestra como del material de referencia la radiación de fondo o Background. La cuantificación se realiza por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = \frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i \quad (69)$$

Esta ecuación se conoce como la primera aproximación al análisis cualitativo de Castaing (Castaing, R. (1951). Ph.D. Thesis, University of Paris, Paris), donde C_i y $C_{(i)}$ son la concentración (en masa) del elemento i en la muestra desconocida y en el material de referencia respectivamente. La relación entre las intensidades medidas de la muestra y el material de referencia luego de la remoción de la radiación de fondo es expresada por la “razón k ”. La ecuación 69 es muy general y no toma en cuenta factores importantes como pérdidas de energía por absorción, la densidad, entre otros. Esto hace que sea necesario realizar correcciones de esos factores, para esto ha incluido en la ecuación de Castaing esos elementos (conocidos como efecto de matriz) quedando de la siguiente forma:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [ZAF]_i \cdot \frac{I_i}{I_{(i)}} = [ZAF]_i \cdot k_i \quad (70)$$

Donde los términos Z , A y F denotan los efectos de número atómico, efectos de absorción y fluorescencia respectivamente. Estos efectos no son discutidos en el presente texto. Es

importante mencionar que esta ecuación debe ser utilizada para cada elemento de la muestra. Hasta aquí presentamos algunos elementos básicos de la microscopía electrónica de barrido y finalizamos el capítulo de técnicas de caracterización estructural.

4.6. Bibliografía.

1. León L, Luis E.; Trabajo Especial de Grado. "Síntesis a Temperatura Ambiente y en Condiciones Hidrotérmicas y Caracterización por Difracción de Rayos-X de Derivados Metálicos de los ácidos *cis*-metilbutenodioico y piridin-4-carboxílico". Universidad de Los Andes, 2006.
2. Chen, You-Cun.; Wang, Kuai-Bing.; Wang, Y.; Syntheses, characterization, and luminescent properties of four alkaline earth metal-organioc frameworks based on two similar N-containing carboxylates. *Polyhedron*. 2010, **29**, 669-674.
3. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds". 1978, 3ª Edición. Wiley – Intersciences. USA.
4. Haines, P.; "Principles of Thermal Analysis and Calorimetry". Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House. Science Park, Milton Road, Cambridge, UK 2002.
5. Glusker, J.; Lewis, M.; Rossi, M.; "Crystal structure Analysis for Chemists and Biologists". VCH. Publishers, inc. New York, 1994.
6. Stout, G.; Jensen, L.; "X-Ray Structure Determination". The Macmillan Company. New York, 1968.
7. Gallego, R.; "La difracción de los Rayos X". Editorial Alhambra. Madrid, 1982.
8. Jenkins.R.; Snyder, R.; "Introduction to X-ray powder diffractometry". Wiley Interscience. New York, 1996.
9. Wilson, A. J. C.; ed. International Tables for Crystallography, Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
10. Zachariesen, W. H.; A new analytical method for solving complex crystals structures. *Acta Cryst.* 1952, **5**, 68-73
11. Sayre, D.; The Squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.* 1952, **5**, 60-65
12. Cochran, W.; A relation between the signs of structure factors. *Acta Cryst.* 1952, **5**, 65-67
13. Karle, I. L.; Karle, J.; An application of the symbolic addition method to the structure of L-arginine dihydrate. *Acta Cryst.* 1964, **17**, 835-841
14. Karle, J.; Karle, I. L.; The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals. *Acta Cryst.* 1966, **21**, 849-859
15. Goldstein, J. I.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Third Edition. Springer Science + Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, USA. 2007.

Capítulo 5

Propuesta de trabajo y objetivos

www.bdigital.ula.ve

5. Propuesta de trabajo y objetivos.

La evaluación de los capítulos anteriores permite conocer características interesantes de los carboxilatos metálicos, las metodologías de síntesis comunes (métodos en solución como: reflujo, síntesis hidro y solvotérmicas, evaporación lenta del solvente, entre otros) y metodologías como las reacciones por vía de molienda y molienda asistida por solvente que, aunque se conocen desde hace mucho tiempo su uso para las síntesis complejos metal orgánicos ha sido hasta la fecha limitado. Por medio de los ejemplos presentados se reconoce la potencialidad y las limitaciones que presentan algunas de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de materiales (Espectroscopia Infrarroja, Análisis Termogravimétricos, Resonancia Magnética, entre otras) y de determinación estructural (Estudios por Difracción de Rayos-X en monocristal y muestra policristalina) para el estudio de los materiales obtenidos por vía molienda y molienda asistida por solvente. Además de éstos elementos (métodos de síntesis, técnicas de caracterización y determinación estructural), la evaluación del contenido de los capítulos anteriores nos permite introducirnos en un elemento muy importante en la ejecución de cualquier trabajo científico, el planteamiento de la hipótesis (de manera muy amplia una hipótesis es una propuesta que permite dar explicación a un hecho específico). Tomando en cuenta la revisión bibliográfica podemos reconocer que ya la mayoría de los factores que podrían influir en las reacciones vía molienda y molienda asistida por solvente han sido estudiados. Por lo tanto, creemos conveniente que en lugar de proponer una hipótesis es más adecuado presentar una “Propuesta de Trabajo” y un conjunto de objetivos que nos permitan llevar a cabo la misma.

5.1. Propuesta de trabajo.

Las síntesis por vía de molienda y molienda asistida por solvente de complejos metal-orgánicos a partir de ácidos carboxílicos pudieran conducir a la obtención de materiales bajo condiciones más sencillas que las requeridas para la síntesis de los mismos obtenidos en solución. Así, de poder conducir a materiales estructuralmente diferentes a los obtenidos por

vía de reacciones en solución. Lo que pudieran conferirles propiedades y comportamientos en el estado sólido interesantes y de posible aplicación en variados procesos.

Por lo tanto, se plantea:

- * Sintetizar y caracterizar complejos metal-orgánicos a partir de ácidos carboxílicos. Utilizando como rutas de síntesis la molienda, molienda asistidas con solvente y evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente.

5.2. Objetivos.

- * Sintetizar derivados de metálicos a partir ácidos carboxílicos con metales alcalino-térreos, de transición, por vía molienda, molienda asistida por solvente y por evaporación lenta del solvente a temperatura ambiente.
- * Caracterizar por métodos espectroscópicos (FT-IR), métodos térmicos (TGA, DSC) y microanálisis (SEM), los materiales obtenidos.
- * De ser posible indexar los patrones de polvo de los materiales sintetizados.
- * Determinar la estructura cristalina de los materiales que se obtengan como monocristales utilizando la técnica de difracción de rayos X de cristal único.
- * Estudiar el efecto del solvente en la síntesis de materiales por vía molienda asistida por solvente.

Capítulo 6

Resultados, discusión y conclusiones

www.bdigital.ula.ve

6.1. Síntesis de los complejos de níquel, cobalto por vía molienda y de los complejos de cobre y cinc por vía molienda asistida por solvente del ácido 4-piridincarboxílico.

Tomando como referencia al complejo de cobre del ácido 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico) reportado por James y colaboradores^(a), (a, referencia 3 del capítulo 2), se presentan algunos resultados preliminares de los complejos de cobalto, níquel, cobre y cinc de éste ácido sintetizados vía molienda manual y por molienda asistida con gotas de solvente.

Infraestructura utilizada en ésta experiencia.

Estudio por Espectroscopía Infrarroja

Los espectros infrarrojos se realizaron por medio de un espectrofotómetro Perkin-Elmer RX I en pastillas de KBr.

Estudio por Difracción de rayos-X en muestra policristalina.

Para realizar los estudios los materiales se pulverizaron en un mortero de ágata y esparcido en un portamuestra. El portamuestra se llevó a un difractómetro equipado con un goniómetro PHILLIPS PW 1050/25 automatizado por *Crystal Logic Inc.* Este equipo posee una configuración θ - 2θ , operado a una potencia de 40 KV y 30 mA usando radiación de CuK_α ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$). El difractómetro posee un monocromador de grafito y un detector de centelleo. Los datos fueron tomados de 5° a 70° en 2θ , a una razón de 10 s cada $0,02^\circ$.

Los patrones de polvo calculados a partir de los datos de monocristal y las representaciones de las estructuras de los complejos de cobalto y níquel se realizaron por medio del programa *Mercury* (versión 1.4.1, CCDC, Cambridge, UK) La comparación de los patrones de polvo calculados con los realizados en esta experiencia se realizó por medio del programa *X'Pert Highscore* (versión 1.0f, PANalytical B.V., Almelo, Netherlands).

Estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los estudios se realizaron por medio de un equipo Scanning Electrón Microscopy (SEM), marca HITACHI S-2500, equipado con un software Noran System Six. Las micrografías se realizaron recubriendo las muestras con una película de plata. Las micrografías se realizaron bajo un voltaje de aceleración de 20 Kv y a diferentes grados de magnificación (500X, 2500X y 15000X).

Síntesis por vía molienda del complejo $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (i): introducción

La revisión bibliográfica realizada en la base de datos Cambridge Structural Data Base CSD⁽²⁾ evidenció la presencia de algunos reportes de complejos de níquel del ácido isonicotínico. Los cuales fueron reportados por Batten y colaboradores⁽¹⁾ (CSD REFCODE = XAVVOF), Min y colaboradores⁽²⁾ (CSD REFCODE = XAVVOF01), ambos en el 2001, Tian-Hui y colaboradores⁽³⁾ (CSD REFCODE = XAVVOF02) y Xiang-Ru y colaboradores⁽⁴⁾ (CSD REFCODE = XAVVOF03), en el 2003. Todos estos reportes exhiben el mismo tipo de estructura. En todos los casos, la estructura es la *trans*-tetraacuabis(N-4-piridincarboxilato). La tabla 16 muestra los parámetros cristalográficos de los complejos citados.

Tabla 16. Parámetros de celda de los complejos reportados *trans*-tetraacuabis (N-4-piridincarboxilato) níquel(ii).

Referencia	1	2	3	4
CSD REFCODE	XAVVOF	XAVVOF01	XAVVOF02	XAVVOF03
<i>a</i> (Å)	6,2862(3)	6,299(1)	6,302(1)	6,923(0)
<i>b</i> (Å)	6,8598(2)	6,913(0)	6,904(1)	9,666(1)
<i>c</i> (Å)	9,2394(4)	9,256(0)	9,225(1)	6,322(1)
α (°)	96,511(3)	96,45(0)	96,46(3)	96,86(3)
β (°)	104,929(2)	105,14(0)	104,98(3)	113,33(3)
γ (°)	113,692(3)	113,38(0)	113,33(3)	110,35(3)
V(Å ³)	341,77(2)	346,321	354,414	347,595
λ	0,7106	0,7106	0,7106	0,7106
D _{calc}	1,822	1,798	1,803	1,791
Z	1	1	1	1
Grupo Espacial	P-1	P1	P-1	P-1
R (%)	2,5	1,85	4,74	4,44

Adicionalmente, existe en la base de datos de muestra policristalina (PDF-2)⁽⁵⁾ un reporte del complejo tetraacuabis(4-piridincarboxilato) de níquel(ii), realizado por Anagnostopoulos y colaboradores⁽⁶⁾ el cual se publicó en 1972. Este muestra sólo la lista de picos de los máximos de difracción sin hacer referencia a ningún parámetro de celda PDF-2 No. 26-1958.

Síntesis del complejo $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (i)

Los complejos se sintetizaron por medio de la molienda manual en un mortero de cerámica. La tabla 17 muestra las condiciones de las transiciones mecanoquímicas del complejo de níquel.

Tabla 17. Condiciones de las moliendas para la síntesis del complejo *trans*-tetraacuabis (N-4-piridincarboxilato) níquel(ii)

g / mmol ácido isonicotínico	g / mmol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tiempo de molienda (min)
0,1011 / 0,8123	0,1031 / 0,4062	1
0,1011 / 0,8123	0,1030 / 0,4062	5
0,1010 / 0,8123	0,1031 / 0,4062	10

Síntesis por vía molienda del complejo $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ii): introducción

La revisión en la base de datos CSD⁽²⁾ muestra que hasta el momento existen tres reportes de complejos de cobalto del ácido isonicotínico realizados por Waizump y colaboradores⁽⁷⁾ (CSD REFCODE = XAXFIL), Jia y colaboradores⁽⁸⁾ (CSD REFCODE = XAXFIL01) y Yan⁽⁹⁾ (CSD REFCODE = IRONUUY). En el último reporte, este compuesto fue sintetizado bajo condiciones hidrotérmicas. La búsqueda en la base de datos de polvo PDF-2 del ICDD⁽⁵⁾ muestra un reporte hecho por Anagnostopoulos y colaboradores⁽⁶⁾ (PDF-2 No. 26-1657, cuyo patrón no se encuentra indexado. El material preparado en condiciones

hidrotérmicas muestra una estructura distinta a los otros dos reportes. La tabla 18 muestra los parámetros cristalográficos reportados para los complejos citados.

Tabla 18. Reportes en el CSD de complejos de cobalto del ácido isonicotínico.

<i>Referencia</i>	6	8	9
CSD REFCODE	XAXFIL	XAXFIL01	IRONUY
<i>a</i> (Å)	9,777(3)	6,358(1)	6,3367(8)
<i>b</i> (Å)	6,348(4)	6,913(1)	6,8936(9)
<i>c</i> (Å)	6,888(3)	9,233(1)	9,1801(12)
α (°)	113,10(6)	96,21(3)	99,396(2)
β (°)	110,55(3)	104,71(3)	105,286(2)
γ (°)	97,61(5)	113,00(3)	108,178(2)
$V(\text{Å}^3)$	349,620	351,032	354,09(8)
λ	0,71069	0,71069	0,71069
D_{calc}	1,782	1,775	1,760
<i>Z</i>	1	1	1
Grupo Espacial	P-1	P-1	P-1
<i>R</i> (%)	5,40	4,40	4,40

Síntesis del complejo $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ii)

Los complejos de cobalto se sintetizaron de la misma manera que para el complejo de níquel. La tabla 19 muestra las condiciones de reacción.

Tabla 19. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo de cobalto del ácido isonicotínico.

g / mmol ácido isonicotínico	g. / mmol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tiempo de molienda (min)
0,1011 / 0,8123	0,1023 / 0,4062	1
0,1012 / 0,8123	0,1022 / 0,4062	5
0,1011 / 0,8123	0,1026 / 0,4062	10

Resultados y Discusiones

La primera evidencia del avance de las reacciones tanto para el complejo de níquel como para el complejo de cobalto es la presencia del olor característico del ácido acético. El complejo de níquel presenta un cambio de color gradual de verde claro hasta azul claro, durante un tiempo de 6 horas luego de la molienda, por su parte el complejo de cobalto no presenta cambio de color apreciable. Tanto los patrones de difracción de muestra policristalina como los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron una semana después de haber realizado las síntesis, esto con la finalidad de evitar la presencia de concentraciones altas de ácido acético durante los análisis. Los estudios por DRX muestran la formación de los complejos de cobalto y níquel debido a la presencia de los máximos de difracción característicos de estos materiales. La comparación de los patrones de difracción del complejo de níquel obtenidos a diferentes tiempos de molienda (ver material suplementario A, figura A2, página 209), evidencia que el tiempo de molienda influye en los productos obtenidos. El patrón de difracción del complejo de níquel obtenido a 1 minuto de molienda presenta máximos de difracción característicos tanto del acetato de níquel tetrahidratado como del ácido isonicotínico. Estos máximos comienzan a disminuir su intensidad relativa a medida que se aumenta el tiempo de molienda (ver comparación en el material suplementario A, figura A2, página 215). La figura 61 muestra la comparación del complejo de níquel sintetizado a un tiempo de molienda de 10 min con el patrón de polvo calculado a partir de los datos reportados por Batten y Harris⁽¹⁾. En esta comparación se observan los tres máximos de difracción asociados a impurezas en la muestra en $(12,951; 20,933; 22,398^\circ$ en $2\theta^\circ$, marcados con rombos). Los análisis por

espectrofotometría infrarroja (ver material suplementario A, figuras A3.1-A3.5, página 216-217) corroboran la formación del complejo de níquel. En particular el espectro infrarrojo del material obtenido a una molienda de 1 minuto presenta una banda de absorción en 1704 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia del ácido que posiblemente provenga de ácido acético, debido a que la banda del grupo ácido para el ácido isonicotínico se encuentra en 1718 cm^{-1} . Esta banda no se observa en los espectros de los materiales obtenidos a 5 y 10 minutos respectivamente.

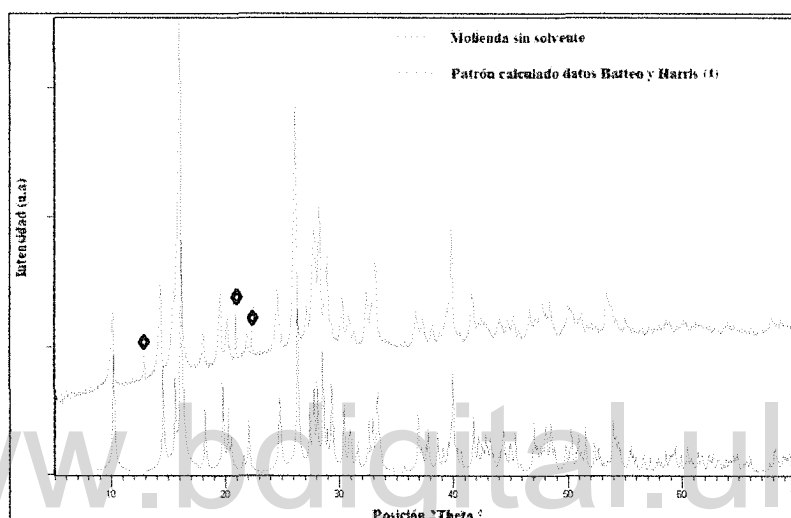


Figura 61. Comparación de los patrones de difracción del complejo obtenido por medio de 10 minutos de molienda y el patrón de polvo calculado a partir de los datos reportados por Batten y colaboradores. Máximos de difracción marcados corresponden a impurezas del material.

La figura 62 muestra la estructura del complejo de níquel reportado por Batten y Harris.⁽¹⁾

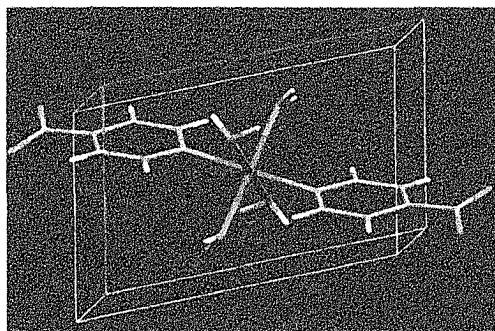


Figura 62. Representación de la estructura del complejo de níquel del ácido isonicotínico.

Esto solamente se puede obtener por la adición de las gotas de agua ya que sólo partiendo del acetato de cobre monohidratado no es posible formar una material tetrahidratado. Es interesante mencionar que este complejo presenta la particularidad de no ser isoestructural con los complejos de cobalto, níquel y cinc, es decir, este complejo es el único de la serie mencionada que cristaliza en el sistema triclinico con grupo espacial P-1 y los complejos de cobalto, níquel y cinc cristalizan en un sistema monoclinico con grupo espacial C2/m.

Síntesis por vía molienda asistida con solvente del complejo $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (viii): introducción

La estructura del complejo trans-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii) ha sido reportada en varias oportunidades, las cuales son en realidad re-determinaciones de la estructura del material. La tabla 30 muestra los parámetros cristalográficos reportados en la literatura y que se encuentran en la base de datos CSD. Por otra parte la revisión en la base de datos de polvo PDF-2 mostró un reporte realizado por Broderick⁽³⁵⁾, donde reportaron que el material cristaliza en el sistema monoclinico con el grupo espacial C2.

Tabla 30. Parámetros cristalográficos reportados para el complejo trans-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii)

Referencia	33	34	35	36	37	31	38	39
CSD REFCODE	NICAZN	NICAZN01	NICAZN02	NICAZN03	NICAZN04	NICAZN05	NICAZN06	NICAZN07
<i>a</i> (Å)	14,16(3)	14,160(4)	14,195(2)	14,169(2)	14,221(5)	14,1670(5)	14,200(3)	14,22(3)
<i>b</i> (Å)	6,88(1)	6,813(3)	6,900(1)	6,8880(7)	6,915(2)	6,8240(2)	6,9030(14)	6,890(12)
<i>c</i> (Å)	8,45(2)	8,464(4)	8,482(1)	8,4639(9)	8,499(3)	8,4630(3)	8,4744(17)	8,437(15)
α (°)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
β (°)	118,4(4)	117,97(2)	118,192(4)	118,192(8)	118,15(3)	117,995(2)	118,24(3)	117,93
γ (°)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
V(Å ³)	724,132	721,162	732,219	728,049	736,17	722,431	731,809	730,337
Z	2	2	2	2	2	2	2	2
Grupo Espacial	C2/m	C2/m	C2	C2/m	C2	C2/m	C2	C2/m
R (%)	8,4	2,2	2,94	2,29	3,90	1,87	2,97	5,93

Síntesis del complejo $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (viii)

La molienda con gota de solvente se realizó partiendo de (0,1004 g / 0,8123 mmol) de ácido nicotínico y (0,0900 g / 0,4062 mmol) de acetato de cinc dihidratado. Los reactivos se mezclaron en un mortero de cerámica por un tiempo de un minuto con la finalidad de tener una mezcla homogénea, luego se adicionaron 2 gotas de agua por medio de una pipeta Pasteur formándose una mezcla con consistencia pastosa que a medida que se realizaba la molienda se pulverizó nuevamente. La molienda se realizó por un tiempo de 30 minutos.

Estudio por Difracción de rayos-X en muestra policristalina.

Los patrones de difracción se realizaron en un rango de barrido de 5 a 70 en $2\theta^\circ$, usando un tiempo de conteo de 10 segundos cada $0,02^\circ$ en $2\theta^\circ$. La figura 84 muestra la comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida, el producto obtenido luego de la transformación y el patrón de polvo calculado a partir de los datos de difracción de monocristal reportados por Vargová⁽³¹⁾ y colaboradores.

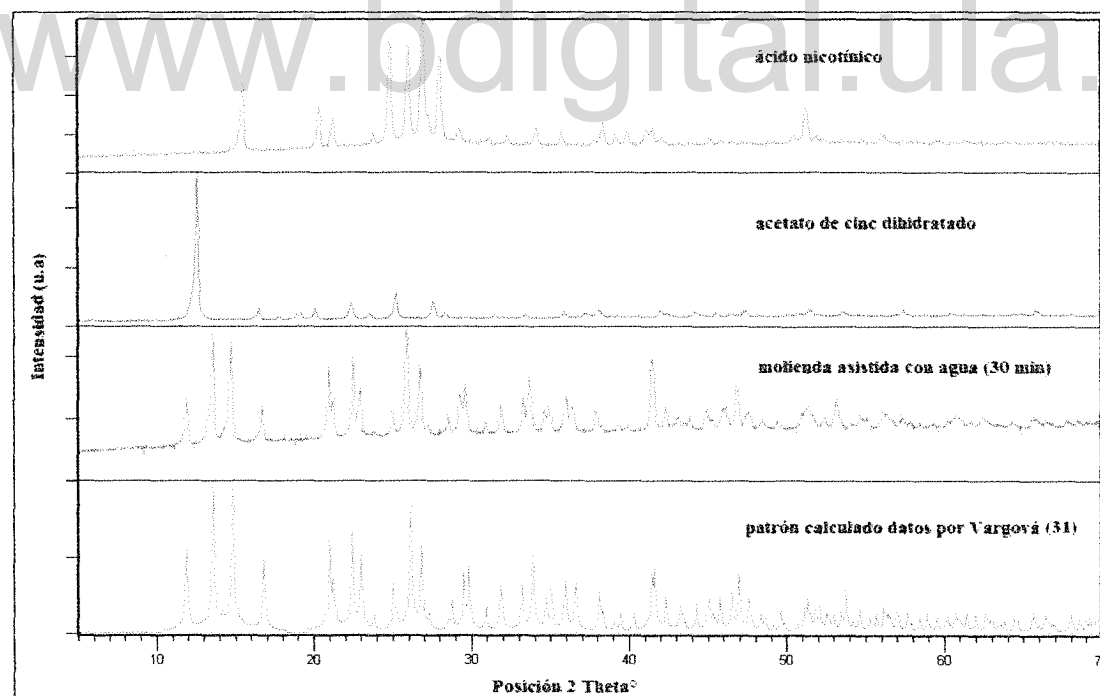


Figura 84. Comparación entre los reactivos de partida, el material obtenido y el patrón de polvo calculado. De arriba hacia abajo: ácido nicotínico, acetato de cinc dihidratado, complejo obtenido, patrón de polvo calculado.

Discusión.

La inspección de los patrones de difracción que se muestran en la figura 49 evidencia la formación del complejo trans-tetracuobis(nicotinato) de cinc (ii). No se observa la presencia de impurezas en el patrón de difracción del complejo obtenido, la transformación se realiza de manera rápida y sencilla, además la cantidad de solvente utilizados es muy pequeña lo que demuestra la eficiencia de este tipo de metodología para la obtención de este material. Las figuras 85 y 86 muestran una representación del complejo de cinc y de su celda unidad respectivamente.

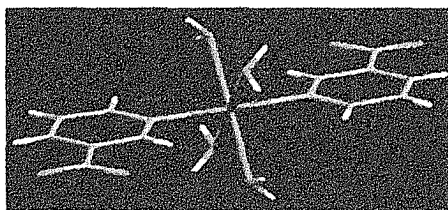


Figura 85. Diagrama del complejo de cinc del ácido nicotínico.

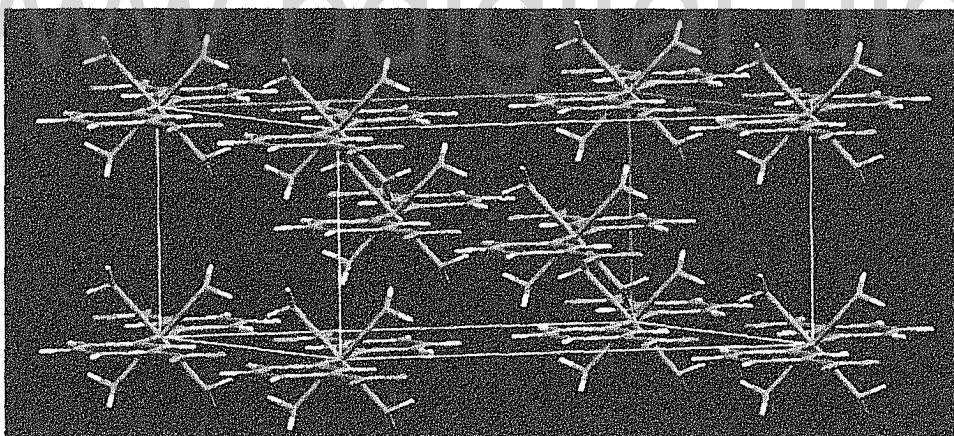


Figura 86. Diagrama de la celda unidad del complejo de cinc del ácido nicotínico.

La consistencia pastosa que presentó la mezcla luego de adicionar las gotas de agua sugiere que la reacción procedió en fase sólida como lo definió Rothenberg^(g) y colaboradores (g, corresponde a la referencia 24 del capítulo 3.

6.3. Síntesis por vía molienda sin solvente y asistidas con gotas de solvente del polímero de coordinación [Zn(iso)(nic)]_n.

Síntesis por vía molienda asistida con solvente del polímero de coordinación [Zn(iso)(nic)]_n (ix): introducción

La revisión realizada en la literatura condujo a dos reportes del polímero de coordinación [Zn(iso)(nic)]_n, realizados por Yao Kang y colaboradores^(h) y Feng Li y colaboradores⁽ⁱ⁾. (*h* e *i*, corresponden a las referencia 7 y 10 del capítulo 1). La inspección detallada de los reportes evidencia que se trata de la misma estructura. La tabla 31 muestra los parámetros cristalográficos reportados en la CCDC⁽⁴⁰⁾.

Tabla 31. Parámetros cristalográficos reportados para el compuesto [Zn(iso)(nic)]_n

<i>Referencia</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
# CCDC	602563	636592
Refcode	YEVWIG	YEVWIG01
<i>a</i> (Å)	11,1070(1)	11,1202(15)
<i>b</i> (Å)	14,3017(1)	14,308(2)
<i>c</i> (Å)	7,6164(6)	7,6232(11)
β(°)	105,593(2)	105,398(2)
V(Å ³)	1165,33(2)	1167,37
Z	4	4
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
R(%)	4,92	3,01
S	1,08	1,058

Síntesis del complejo [Zn(iso)(nic)]_n.

La combinación partió de la mezcla de los ácidos 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico Hiso), 3-piridincarboxílico (ácido nicotínico Hnic,) y del acetato de cinc dihidrato. La molienda sin solvente se realizó moliendo los reactivos por un lapso de 30 minutos. Por su parte, las moliendas asistidas con gotas de solventes los reactivos se mezclaron por un tiempo de 1 minuto con la finalidad homogenizar la misma. Luego se adicionaron las gotas de solvente por medio de una pipeta Pasteur y se amasó por un tiempo de 30 minutos. La tabla 32 muestra las cantidades de reactivos utilizados para cada experiencia.

Tabla 32. Cantidades de reactivos utilizadas en las experiencias realizadas.

Ácido isonicotínico (g / mmol)	Ácido nicotínico (g / mmol)	Acetato de cinc dihidratado (g / mmol)	Solvente	Gotas de solvente	Tiempo de molienda (min)
0,1008/ 0,81235	0,1007/ 0,81235	0,1802/0,81235	-----	-----	30
0,0505 / 0,40617	0,0505 / 0,40617	0,0900/0,40617	Agua	3	30
0,1011/0,81235	0,1012/0,81235	0,1803/0,81235	Etanol	6	30
0,1010/0,81235	0,1010/0,81235	0,1803/ ,81234	<i>n</i> -heptano	6	30

Resultados y discusión.

La revisión bibliográfica evidencia que la ruta de síntesis de materiales híbridos normalmente se realiza por medio de reacciones en solución, donde una de las técnicas más utilizadas es las reacciones bajo condiciones hidrotérmicas. Para este caso el polímero de coordinación [Zn(iso)(nic)]_n presenta dos reportes estructurales realizados por Yao Kang y colaboradores^(h) y Feng Li y colaboradores⁽ⁱ⁾, en ambos casos las reacciones se realizaron vía hidrotérmica. El primero de ellos la reacción se realizó a 160 °C por un lapso de 60 horas, luego se redujo la temperatura a 80 °C y se mantuvo por 60 horas y por último se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente. El segundo reporte el material se sintetizó a 160 °C en un lapso de tres días, el enfriamiento se realizó a una razón de 10,8 °C/h. El

presente material muestra un conjunto de experiencias que permiten evidenciar que por medio de una molienda sin solvente y de su variante asistida con gotas de solvente (agua, etanol, *n*-heptano), se obtiene de una manera rápida y sencilla el polímero de coordinación [Zn(iso)(nic)]_n. Para cada una de las experiencias la primera evidencia de reacción fue la presencia del olor característico a ácido acético. Los patrones de difracción de rayos-X en muestra policristalina evidencian que en todas reacciones se obtiene el mismo compuesto. La figura 87 muestra la comparación entre los patrones de difracción de rayos-X en muestra policristalina de las experiencias realizadas.

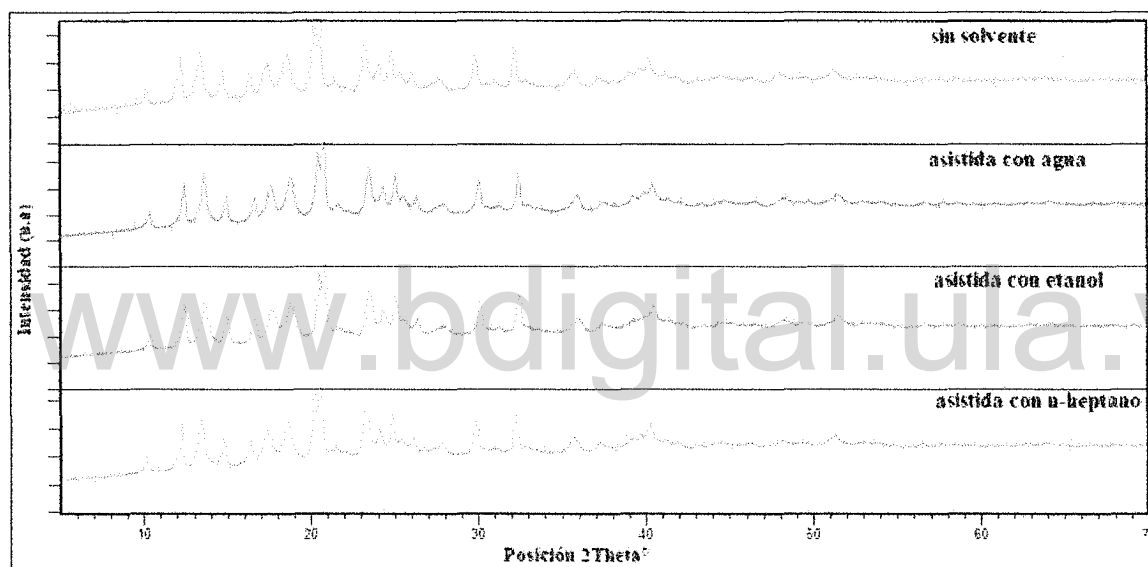


Figura 87. Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de las experiencias realizadas. De arriba hacia abajo: sin solvente, usando agua, usando etanol, usando *n*-heptano

Una observación interesante es que de las tres síntesis asistidas con solventes sólo a la que se adicionó gotas de agua, presentó una consistencia pastosa durante la primera parte de la molienda, luego de algunos minutos se volvió nuevamente en forma de polvo. La figura 88 muestra una secuencia de como se realizó la molienda usando gotas de agua.

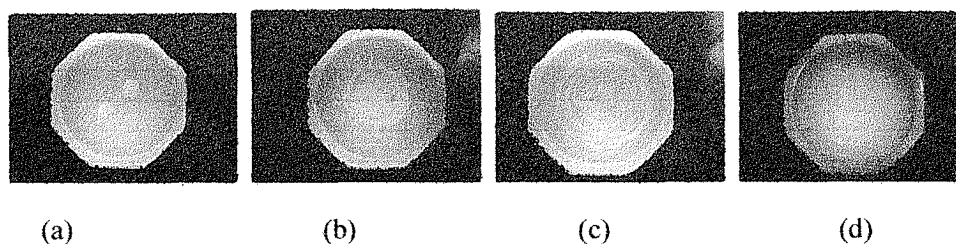


Figura 88. (a) Reactivos de partida, (b) mezcla luego de 1 minuto de molienda, (c) mezcla luego de adición de gotas de agua y amasado (3 min. Aprox.), (d) material luego de 30 minutos de molienda.

El estudio por difracción de rayos-X en muestra policristalina no muestra evidencia de la presencia de los reactivos de partida (al menos en fase cristalina) como se presenta en la figura 89.

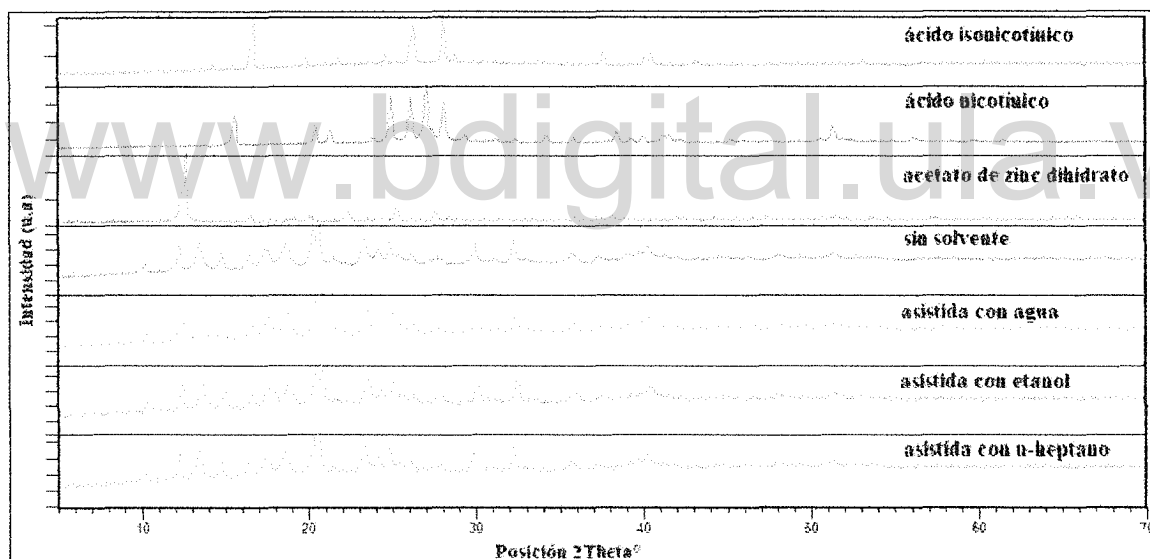


Figura 89. Comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida y los materiales obtenidos por vía molienda y molienda asistida con solvente. De arriba hacia abajo: ácido isonicotínico, ácido nicotínico, acetato de zinc dihidrato, compuesto obtenido vía molienda, compuesto obtenido vía molienda usando gotas de agua, compuesto obtenido vía molienda usando gotas de etanol, compuesto obtenido vía molienda usando gotas de *n*-heptano.

Análisis por espectrofotometría infrarroja de los materiales obtenidos muestran la formación del complejo, debido a la desaparición de la banda de absorción de los ácidos carboxílicos las cuales se encuentran entre $1730-1690\text{ cm}^{-1(41)}$. Adicionalmente, los análisis

IR indican que los materiales presentan dos modos de coordinación del ión carboxilato con los átomos de cinc. Esto se evidencia por los dos conjuntos de estiramientos asimétricos y simétricos de los iones carboxilato, los cuales indican que uno puede estar coordinado en forma unidentada y el otro en forma bidentada. Esto se confirma por los resultados de los análisis estructurales realizados por difracción de rayos-X de monocristal citados anteriormente. Otra información que se extrae de los estudios por IR es la presencia de agua, la cual se manifiesta por la presencia de bandas intensas en la región entre 3450 y 3400 cm^{-1} . Estas moléculas de agua pueden estar asociadas a humedad adsorbida por el material. Los espectros infrarrojos registrados para los materiales obtenidos luego de las transformaciones mecanoquímicas y sus asignaciones se muestran en el material suplementario A12.1-A12.7, páginas 226-229. Utilizando la metodología de indirecta para conocer la estructura del material se comparó los patrones de difracción calculados a partir de los datos de monocristal reportados por Yao Kang^(h) y por Feng Li⁽ⁱ⁾ con los patrones registrados del material sintetizado como se muestra en la figura 90. La comparación entre los patrones de difracción registrados con los calculados a partir de los datos de difracción de rayos-X de monocristal muestra que el material es el polímero de coordinación $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$.

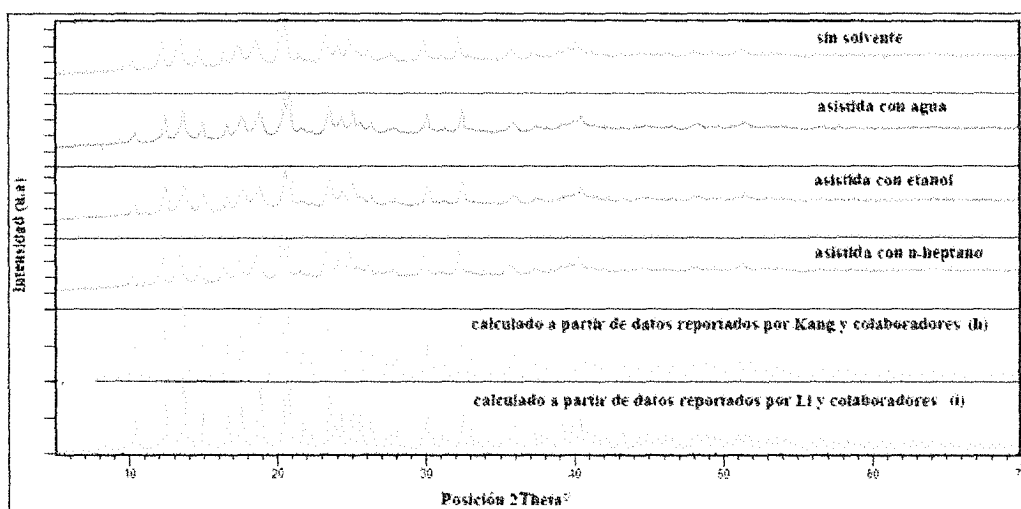


Figura 90. Comparación entre los patrones de difracción registrados y reportados. De arriba hacia abajo: Patrón de la reacción sin solvente, con agua, con etanol, con *n*-heptano, patrón calculado a partir de datos reportados por Yao Kang y colaboradores^(h), Patrón calculado a partir de datos reportados por Feng Li y colaboradores.⁽ⁱ⁾

De la inspección de la figura anterior resalta que los máximos de difracción registrados para las diferentes experiencias son más anchos que los presentados por los patrones de polvo calculados a partir de los datos de monocristal. Esto es normal en los patrones de difracción de los materiales sintetizados por esta vía debido a la disminución del tamaño de partícula. Si el tamaño de partícula se hace menor de los 10.000 Å (1 μm) se observa un ensanchamiento de los máximos de difracción por encima del ensanchamiento instrumental⁽⁸⁾. Como puede observarse en la micrografía realizada a la muestra obtenida por molienda con gotas de agua, el tamaño de partícula esta por debajo de 1 μm (ver figura A13, página 230). Los análisis por difracción de rayos-X en monocristal muestra que el centro metálico se encuentra penta-coordinado, por dos átomos de nitrógeno (uno proveniente del ligando isonicotinato y el otro del ligando nicotinato) y a tres átomos de oxígenos donde uno proviene del ligando isonicotinato (coordinado unidentado) y los dos restantes provenientes del ligando nicotinato (coordinado bidentado quelato), lo cual conduce a que el centro metálico presenta un poliedro de coordinación con geometría pirámide de base cuadrada distorsionada^(h). La figura 91 muestra la esfera de coordinación alrededor del centro metálico.

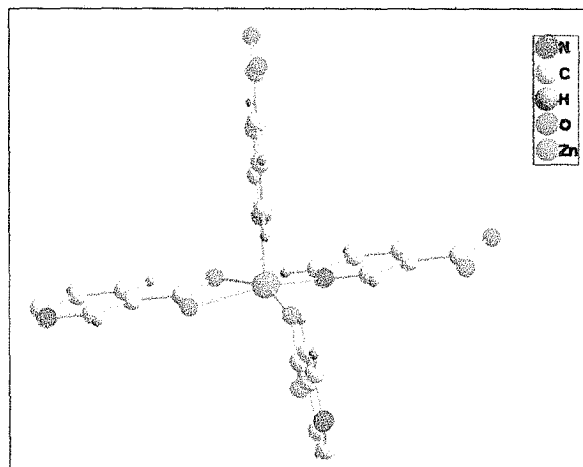


Figura 91. Esfera de coordinación alrededor del átomo de cinc.

La figura 92 muestra el poliedro de coordinación alrededor del centro metálico.

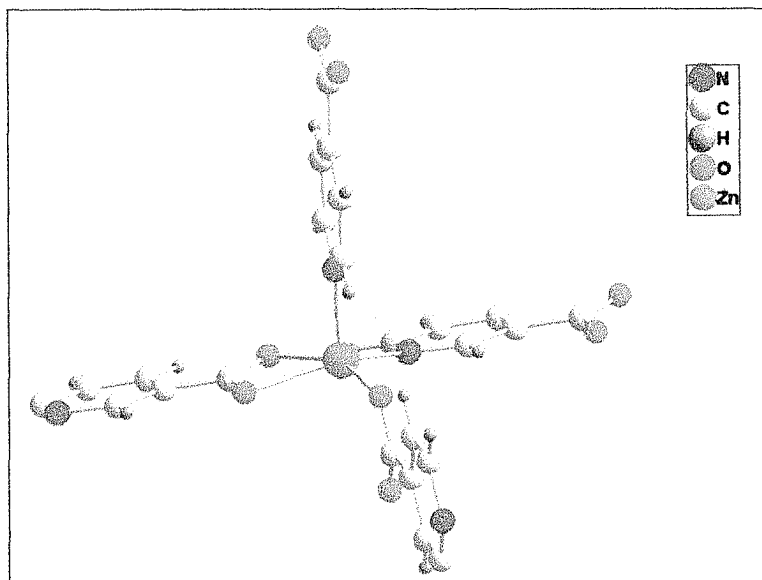


Figura 92. Poliedro de coordinación

La evaluación de la estructura reportada por Kang y colaboradores^(h) indica que el polímero de coordinación se extiende en láminas con topología (4,4) como se muestra en la figura 93.

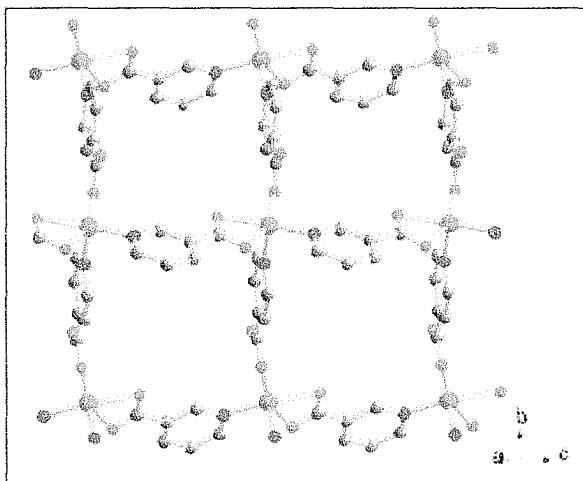


Figura 93. Representación de la lámina del tipo (4,4). Figura tomada de la referencia *h*.

Los resultados de los análisis por difracción de rayos-X en monocristal reportados para este material indican que la estructura presenta dos redes bidimensionales interpenetradas de forma paralela. La figura 94 muestra una representación de dos redes interpenetradas de forma paralela.

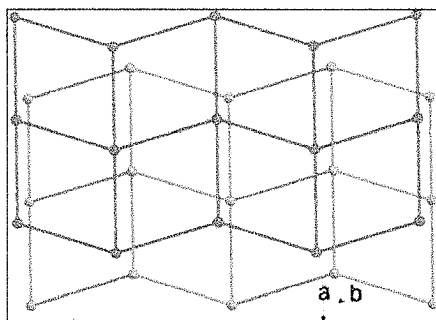


Figura 94. Representación de dos redes interpenetradas de forma paralela.
Figura tomad de la referencia *h*.

La figura 95 muestra una vista del entramado del polímero de coordinación $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$.

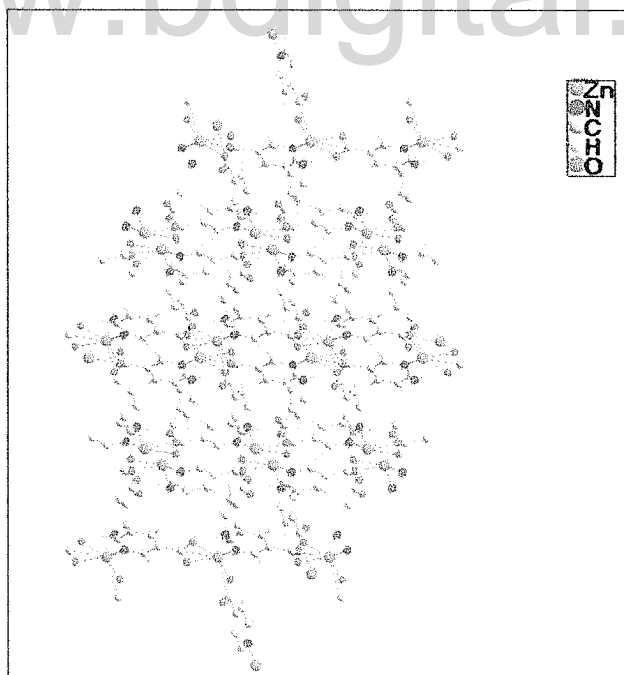


Figura 95. Vista del entramado del polímero de coordinación $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$.

6.4. Síntesis de complejos metálicos por vía molienda y molienda asistida con solvente a partir de los ácidos 3-piridincarboxílico, 4-piridincarboxílico, 1,3,5-bencenotricarboxílico y óxido de cinc.

Hasta el momento sólo hemos presentado resultados de síntesis de algunos complejos metal-orgánicos a partir de los ácidos carboxílicos (ácidos 3-piridincarboxílico (ácido nicotínico (HNA)), 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico (HINA)) y acetatos de cobalto, níquel, cobre y cinc con diferentes grados de hidratación. Los cuales se realizaron por medio de molienda y molienda asistida con solvente. En el presente apartado nos enfocaremos en la síntesis de complejos metal-orgánicos a partir de los ácidos 3-piridincarboxílico (ácido nicotínico (HNA)), 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico (HINA)), 1,3,5-bencenotricarboxílico (ácido trimésico (H₃BTC)) y óxido de cinc. Para caracterización de los compuestos sintetizados nos apoyamos en la siguiente infraestructura: Los espectros infrarrojos se realizaron un Espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo RX-I. Perteneciente al Laboratorio de Química Orgánica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de La Universidad de Los Andes. Los análisis se realizaron en pastillas de KBr, en la región del infrarrojo medio (entre 4000-600 cm⁻¹). Los análisis térmicos (TGA/DSC) se realizaron por medio analizador térmico, SDT Q-600, perteneciente al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. En general los análisis térmicos se realizaron en un rango de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 600 °C, a una razón de calentamiento de 10 °C por minuto bajo atmosfera de nitrógeno a una razón de 100 mL/min. Los análisis por difracción de rayos-X en muestra policristalina se realizaron por medio Difractómetro de Rayos-X de muestras policristalina marca Bruker modelo D8 Focus, equipado con un detector LynxEye. Operando con radiación de cobre ($\lambda = 1,54055 \text{ \AA}$), en un rango de barrido de 2θ de 5-50° y un tiempo de conteo de 0,4 s cada 0,02°. Perteneciente al Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X, de la Unidad de Caracterización y Estructura de Materiales, del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT).

Síntesis por vía de molienda asistida por solvente del *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii) $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$.

En el presente apartado describimos la síntesis del *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii) $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ por vía molienda asistida por solvente. Evaluaremos el comportamiento de la reacción bajo molienda sin solvente y al adicionar solventes de diferentes polaridad, en particular agua, etanol y *n*-heptano. Las moliendas se realizaron de forma manual en un mortero, partiendo del óxido de cinc (Sigma 99 %) y ácido nicotínico (Sigma 99 %). La adición del solvente se realizó por medio de una pipeta Pasteur. La tabla 33 muestra las cantidades de reactivos utilizados y las condiciones de molienda para cada experiencia.

Tabla 33. Cantidades de reactivos utilizadas y condiciones de reacción *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii)

	Óxido de Cinc (g / mmol)	Ácido Nicotínico (g / mmol)	Gotas de solvente	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0167 / 0,205	0,0507 / 0,410	-----	20
Molienda / Agua	0,0169 / 0,205	0,0505 / 0,410	2	20
Molienda / Etanol	0,0165 / 0,205	0,0504 / 0,410	6	20
Molienda / <i>n</i> -heptano	0,0167 / 0,205	0,0504 / 0,410	6	20

Una vez realizadas las moliendas se procedió a caracterizar los materiales obtenidos por medio de espectroscopia infrarroja (IR), análisis térmicos (TGA/DSC), y difracción de rayos-X en muestra policristalina (PRXD). La figura 96 muestra la comparación entre los espectros IR de las diferentes moliendas y el espectro del ácido nicotínico. La inspección de la figura 96 muestra que las moliendas sin solvente y las que se adicionaron etanol y *n*-heptano no presentan indicios de reacción, debido a que las bandas de absorción presentes son atribuibles al ácido nicotínico. Cabe mencionar que el óxido de cinc no absorbe en la región del infrarrojo medio. Por otra parte, el espectro de la molienda a la cual se le adicionó agua, no muestra la banda característica de estiramiento C-O del grupo ácido carboxílico (la cual para el ácido nicotínico se encuentra en 1704 cm^{-1} , el espectros IR del ácido nicotínico puede verse en detalles en la figura A12.1, página 226 del material

suplementario). Observándose las bandas de estiramiento asimétrico y simétrico del ión carboxilato, las cuales se encuentran en COO_{asi} 1614 cm^{-1} y COO_{si} 1394 cm^{-1} respectivamente. Otra información interesante que se extrae del espectro IR es la presencia de moléculas de agua en el material sintetizado.

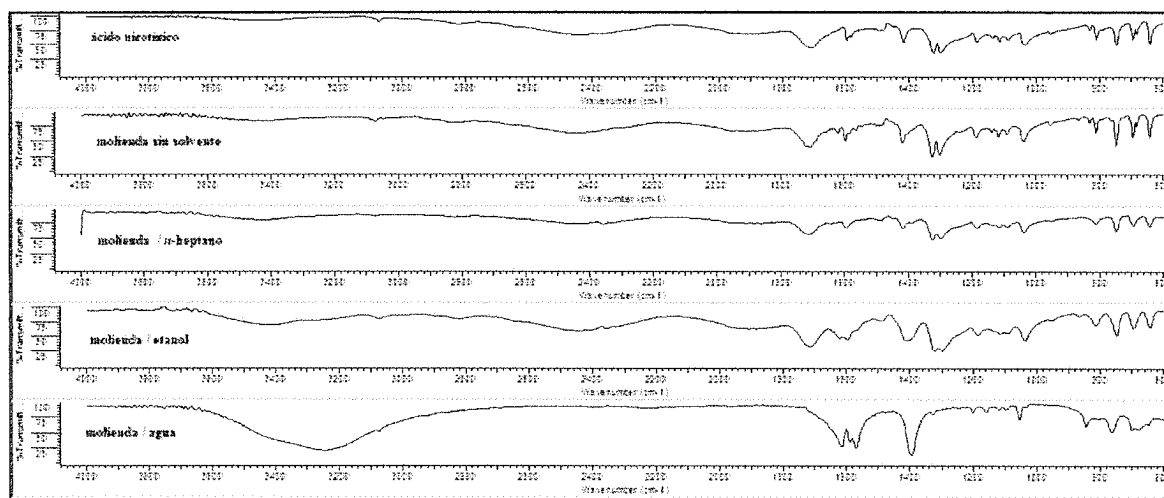


Figura 96. Comparación entre el espectro infrarrojo del ácido nicotínico y los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos luego de la molienda sin solvente y la molienda con diferentes solventes.

La tabla 34 muestra las bandas de absorción en el infrarrojo del material sintetizado por vía molienda con agua y las bandas de absorción del complejo *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii), $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reportadas por Vargová y colaboradores.⁽³¹⁾

Tabla 34. Bandas de absorción características del complejo *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc.

	$\nu_{\text{agua}} \text{O-H}$	=CH	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_s \text{COO}$	$\nu \text{C}=\text{C}$	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu_s \text{COO}$	$\delta \text{C-H}$ en el plano	$\delta \text{C-H}$ fuera del plano
Ref. (31)	3300		1630	1580	1600	1520	1400	1055	769
TMQ agua	3246	3074		1614	1588	1570	1394	1054	764

Tomando en cuenta la correlaciones hechas por Nakamoto^(f) sobre las posiciones de las bandas de absorción del ión carboxilato (en función de acetatos metálicos), y la mostrada por Vargová⁽³¹⁾ las diferencias de los estiramientos del ión carboxilato son: monodentado > ión libre o iónico, bidentado tipo puente > bidentado (forma de quelato). A manera de ejemplo presentamos las frecuencias de estiramiento del grupo carboxilato de algunos complejos recopilados por Nakamoto^(f) los cuales mostramos en la siguiente tabla.

Tabla 35. Frecuencias de estiramientos del grupo carboxílico de algunos acetatos metálicos.

Compuesto	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	Δ	Modo del ión carboxilato	Referencia
CH_3COO^- (ace)	1560	1416	144	ión libre	-----
$\text{Rh}(\text{ace})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1604	1376	228	unidentado	a
$\text{Rh}(\text{ace})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	1613	1315	289	unidentado	a
$\text{Rh}(\text{Cl})(\text{ace})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1507	1465	42	bidentado	a
$\text{RuH}(\text{ace})(\text{PPh}_3)_2$	1526	1449	77	bidentado	a
$[\text{Pd}(\text{ace})_2(\text{PPh}_3)_2]$	1629	1314	315	unidentado,	b
	1580	1411	169	bidentado tipo puente	b
$\text{Rh}_2(\text{ace})_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)$	1580	1440	140	bidentado tipo puente	c

Los datos presentados en la tabla 35 son tomados por Nakamoto^(f) de las siguientes referencias ((a), Schäfel, L.; Brunvoll, J.; Cyvin, S. J.; Symmetry coordinates, harmonic force field, and mean amplitudes for light and heavy ferrocene. *J. Mol. Struct.* 1972, **11**, 459-474. (b) Adams, J.; Fernando, W. S.; The vibrational of Ruthenoceno. *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* 1972, 2507-2511. (c) Brunvoll, J.; Cyvin, S. J.; Schäfer, L.; Mean amplitudes of vibration of ruthenocene. *Chem. Phys. Lett.* 1972, **13**, 286-288.) Tomando como referencia las diferencias de los modos vibracionales del ión carboxilato mostrados en la tabla 35, la diferencia para el nicotinato de cinc sintetizado en este estudio la diferencia es $\Delta\nu_{\text{asi}}-\nu_{\text{sim}}=1614-1398=216 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que el ión carboxilato puede ser unidentado. Es importante tener en cuenta que la evaluación de las señales del ión carboxilato es en muchos casos son imprecisa, debido que las éstas bandas de absorción están influenciadas

por el entorno en que se encuentre el ión carboxilato. Con la finalidad de identificar cual fase o compuesto de cinc formado se realizaron estudios de difracción de rayos-X en muestra policristalina al producto de cada una de las experiencias. La figura 97 muestra la comparación de los patrones de difracción de rayos-X en muestra policristalina de los reactivos de partida y de los materiales obtenidos en cada experiencia.

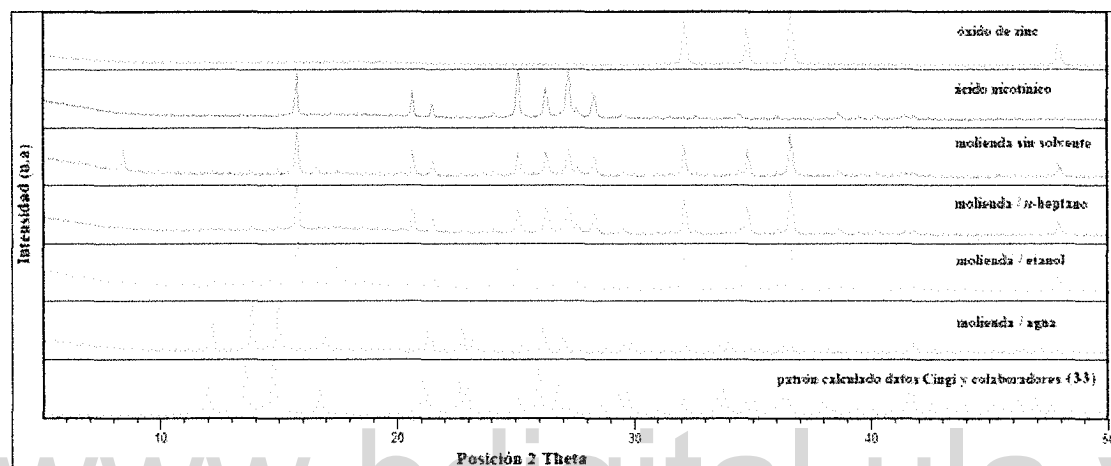


Figura 97. Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de cada molienda y el patrón de difracción calculado a partir de datos de monocristal del complejo *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii).

La inspección de la figura 97 muestra que el patrón de difracción del material obtenido luego de la molienda sin solvente presenta máximos de difracción propios de los reactivos de partida más algunos máximos de difracción no identificados. Este comportamiento es similar para los patrones de difracción de las materiales obtenidos por molienda adicionando *n*-heptano y etanol. Por otra parte, el patrón de difracción del material obtenido luego de la molienda asistida con agua no presenta máximos de difracción asociados al ácido nicotínico. La revisión realizada en la PDF-2⁽⁵⁾ condujo a que el material sintetizado es el *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii) (PDF-2 # 00-038-1889). La estructura de este material ha sido previamente determinada por difracción de rayos-X de monocristal como se mostró en la sección 6.2, páginas 153-155. El resultado de la experiencia muestra un claro efecto de la polaridad del solvente sobre la reactividad de este

sistema. Lo que indica que la reacción está estrechamente relacionada con la solubilidad de los reactivos de partida en los diferentes solventes evaluados. Tomando en cuenta que el ácido nicotínico presenta solubilidad parcial tanto en agua como en alcohol a temperatura ambiente, las cuales aumentan a temperaturas de ebullición respectivas (según Merck Index^(j), apartado 6343, página 847, (j) representa la referencia 36 del capítulo 3), podríamos inferir que los solventes polares (etanol y agua) están actuando sobre el ácido. Adicionalmente la disminución del tamaño de partícula aumenta el grado de solubilidad del compuesto en el solvente utilizado. Efecto que puede estar influyendo en la solubilidad del ácido nicotínico. Por otra parte, el óxido de cinc es insoluble en agua, pero según Cotton y Wilkinson,⁽²⁷⁾ el óxido de cinc posee un comportamiento anfótero (es decir, dependiendo del sistema puede presentar comportamiento tanto de ácido como de base según el caso). En este caso en particular, en un sistema ácido el óxido de cinc se comporta como una base, el cual puede expresarse por medio de la siguiente ecuación: $ZnO + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{+2} + 2H_2O$. El efecto de la disminución de la partícula sobre la solubilidad del óxido de cinc no parece ser apreciable como se muestra la figura 116. Con la finalidad de evaluar el comportamiento térmico del complejo *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii) sintetizado a por medio de la molienda asistida con agua realizamos simultáneamente análisis de termogravimetría (TG) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). La figura 98 muestra el resultado de los análisis térmicos (TGA/DSC) realizado a la muestra sintetizada adicionando agua.

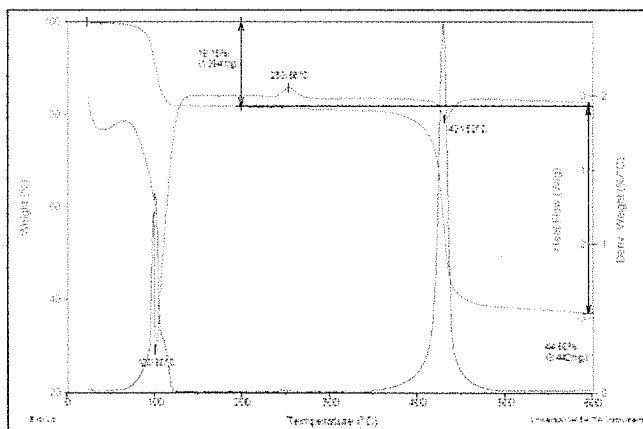


Figura 98. Análisis térmicos (TGA/DSC) realizado al compuesto obtenido luego de la molienda asistida con agua.

La inspección de la figura 98 nos permite identificar de modo general dos transiciones, la primera ocurre entre 80 y 120 °C aproximadamente, asociada a la pérdida de moléculas de agua, la cual tiene asociada una señal de un evento endotérmico (señal propia de un proceso de deshidratación, entre otros). La segunda se asocia a la descomposición del material anhidro hasta la formación del carbonato de cinc. Si nos enfocamos en la primera transición, observamos que la pérdida de masa es de 18,15 % de la masa inicial del compuesto. Para poder calcular el porcentaje de pérdida de masa teórico debemos suponer que partimos de un compuesto con formula conocida. Si partimos del complejo tetrahidratado tenemos:



PM $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 381,64 \text{ g/mol}$

% de pérdida de masa = $18(\text{g/mol}) \times 4 / 381,64 (\text{g/mol}) \times 100 = 18,87$

Este resultado es superior al porcentaje de pérdida observado (18,15 % de pérdida de masa), lo que sugiere la presencia de reactivos de partida sin reaccionar. Tomando en cuenta tanto el espectro IR (no se observan bandas de absorción de ácido nicotínico), como el propio termograma suponemos que el material sin reaccionar puede ser óxido de cinc. La siguiente experiencia nos permite evaluar la cantidad necesaria de agua para la obtención del *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc. La tabla 36 muestra las cantidades de reactivos usados en cada experiencia y algunos parámetros de reacción.

Tabla 36. Condiciones de reacción para la síntesis del $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	Óxido de Cinc (g / mmol)	Ácido Nicotínico (g / mmol)	Cantidad de solvente (μL)	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0413 / 0,5	0,1240 / 1,0	-----	15
Molienda / Agua	0,0410 / 0,5	0,1241 / 1,0	20	15
	0,0412 / 0,5	0,1240 / 1,0	36	15
	0,0411 / 0,5	0,1243 / 1,0	54	15
	0,0412 / 0,5	0,1240 / 1,0	72	15
	0,0410 / 0,5	0,1241 / 1,0	90	15
	0,0412 / 0,5	0,1240 / 1,0	108	15

La evaluación de cada una de las moliendas se realizaron por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina. La figura 99 muestra la comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida como los patrones de difracción de los materiales luego de las moliendas. La inspección de la figura 99 muestra que a medida que se incrementa la cantidad de solvente adicionado es mayor la proporción de complejo formado. En resumen, las experiencias realizadas, tanto en el apartado 6.2, páginas 153-156, como en el presente que el solvente tiene una influencia definitiva en la síntesis de este material.

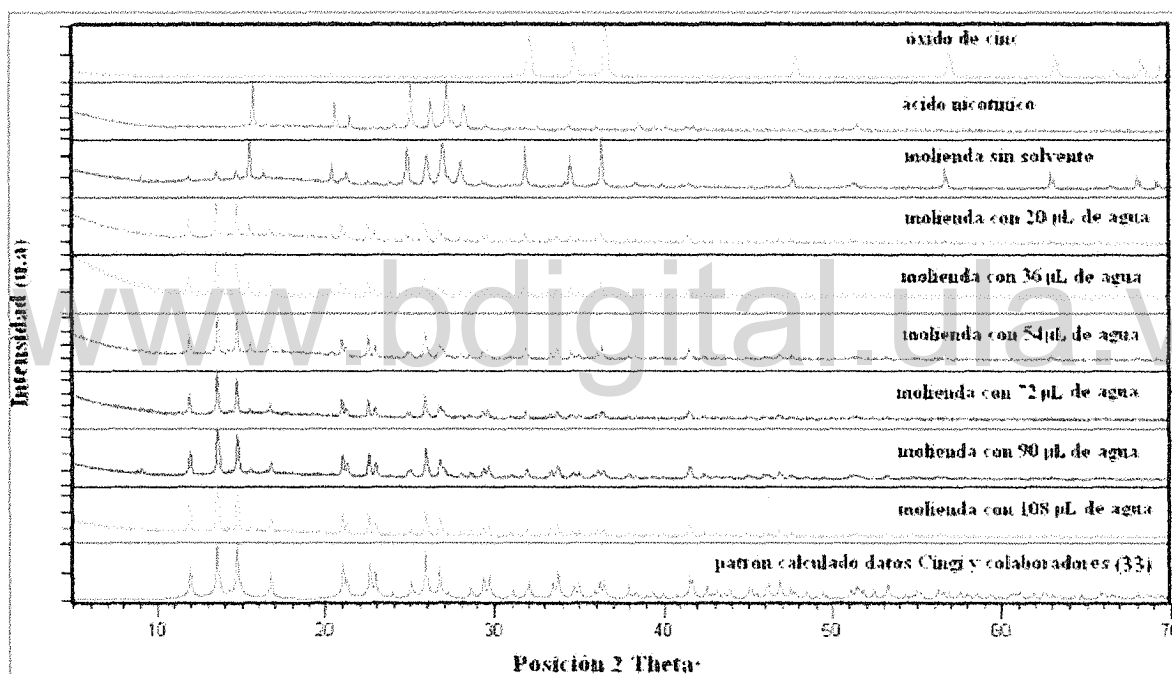


Figura 99. Evaluación de la síntesis de complejo $Zn(\text{nicotic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina.

Síntesis por vía de molienda asistida por solvente del *trans*-tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii) $Zn(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La revisión bibliográfica realizada para esta experiencia se encuentra registrada en el apartado 6.1, páginas 137-139. Los derivados de cinc reportados describen varias

estructuras diferentes que pasan desde el complejo anhidro, pasando por un complejo dihidratado hasta el complejo tetrahidratado. En esta experiencia realizamos un conjunto de moliendas, las cuales parten desde la molienda sin solvente, moliendas con diferentes solventes agua, etanol, *n*-heptano. La tabla 37 muestra las condiciones de reacción para las diferentes síntesis.

Tabla 37. Cantidades utilizadas para las síntesis del complejo *trans*-tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii)

	Óxido de Cinc (g / mmol)	Ácido Isonicotínico (g / mmol)	Gotas de solvente	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0167 / 0,205	0,0505 / 0,410	-----	20
Molienda / Agua	0,0167 / 0,205	0,0505 / 0,410	2	20
Molienda / Etanol	0,0166 / 0,205	0,0505 / 0,410	6	20
Molienda / <i>n</i> -heptano	0,0167 / 0,205	0,0506 / 0,410	6	20

La caracterización de los materiales luego de la molienda comenzó por los análisis de espectrofotometría infrarroja. La figura 100 muestra la comparación entre los espectros infrarrojos del ácido isonicotínico y los espectros de los materiales obtenidos luego de cada molienda.

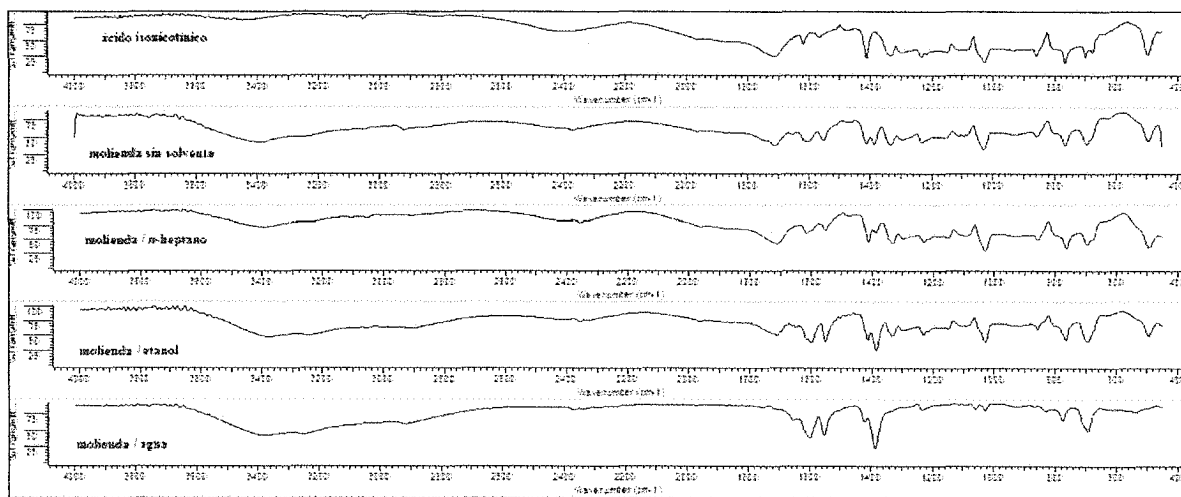


Figura 100. Comparación entre los espectros infrarrojos del ácido isonicotínico y los complejos sintetizados por medio de molienda con diferentes solvente.

La inspección de la figura 100 muestra que las combinaciones sin solvente, con etanol y *n*-heptano presentan bandas de absorción del ácido isonicotínico, lo que indica que la reacción puede ser parcial o simplemente no se observa indicios de reacción. Por su parte, la combinación realizada con agua se observa que la banda asociada al grupo ácido carboxílico no se manifiesta, lo que indica la posible formación del complejo. La tabla 38 muestra las señales de absorción en el infrarrojo del material obtenido de la molienda asistida con agua.

Tabla 38. Bandas de absorción en el infrarrojo del compuesto sintetizado por molienda asistida con agua.

	v OH agua	=CH	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	vCOO asi	vC=C	vCOO sim	$\delta\text{C-H}$ en el plano	$\delta\text{C-H}$ fuera del plano
TMQ agua	3246	2920	1654	1598	1552	1420	1058	830

El espectro infrarrojo del material sintetizado por la molienda asistida con agua indica que el material está hidratado (cabe mencionar que en muchos casos al agua ambiental puede manifestarse en los espectros infrarrojos), no se observa la banda asociada al estiramiento del grupo OH del ácido carboxílico. Por otra parte se observan dos bandas de absorción las cuales son atribuibles a la formación del ión carboxilato. Una de ellas asociada al estiramiento asimétrico del ión en 1598 cm^{-1} y la otra asociada al estiramiento simétrico del ión en 1420 cm^{-1} . La diferencia entre la posición de estas bandas de absorción es de $\Delta = 178\text{ cm}^{-1}$, tomando en cuenta los datos mostrados por Nakamoto^(f) el complejo sintetizado puede presentar coordinación de forma del ión libre o coordinado bidentado. La caracterización de cada una de las experiencias se evaluaron por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina. La figura 101 muestra los patrones de difracción tanto de los reactivos de partida como de los productos obtenidos luego de las diferentes moliendas.

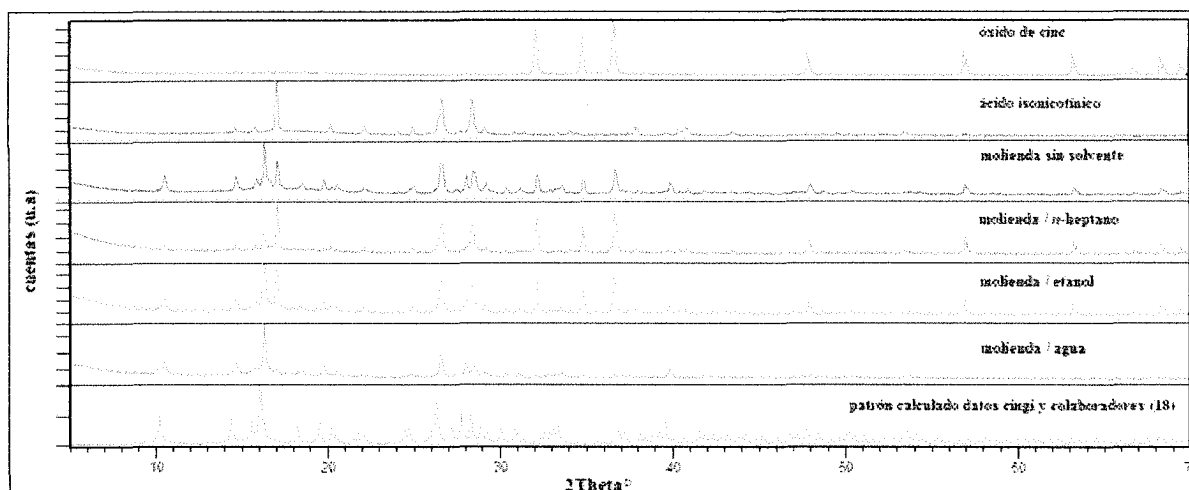


Figura 101. Comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida y los productos obtenidos luego de las moliendas.

La evaluación de la figura 101 evidencia que los patrones de difracción de las moliendas sin solvente, y las moliendas adicionando etanol y *n*-heptano presentan indicios de reactividad, debido a la presencia tanto de máximos de difracción que no son propios de los reactivos de partida, como la presencia de máximos de difracción del ácido isonicotínico y óxido de cinc. Por su parte, la combinación realizada adicionando agua produjo un material cuyo patrón de difracción muestra máximos de difracción que coinciden con los máximos de difracción propios del *trans*-tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii). La evaluación del comportamiento térmico del material obtenido luego de la molienda asistida con agua presenta un comportamiento interesante, en particular en la zona entre 80 °C y 260 °C aproximadamente. La figura 102 muestra los análisis térmicos (TGA/DSC) realizado al material obtenido luego de la molienda asistida con agua. El termograma muestra claramente tres transiciones, donde esperamos observar sólo dos transiciones para el complejo sintetizado. La primera transición ocurre en la región entre 80 °C y 100 °C, la cual es característica de una deshidratación del complejo, pero la segunda transición se observa entre 150 °C y 210 °C aproximadamente. Esta segunda transición se podría atribuir a diferentes casos, uno de ellos sería la presencia del ácido isonicotínico sin reaccionar, lo que se descarta, debido a que el ácido isonicotínico no se observa en el

espectro infrarrojo. Cabe mencionar que en la literatura, en particular The Merck Index^(j) indica que el ácido isonicotínico sublima a 15 mmHg, el análisis térmico del ácido isonicotínico se encuentra en el material suplementario A, figura A14, página 231, donde se observa el proceso de sublimación a 269 °C. Este fenómeno no se manifiesta en el termograma del material obtenido en la síntesis por vía molienda asistida con agua (ver figura 102). Donde esperaríamos ver una señal de pérdida de masa en esa región si existiera ácido sin reaccionar. Otra posible interpretación de la segunda transición es la posible formación de un complejo intermedio entre la fase tetrahidratada y la fase anhidra del isonicotinato de cinc, la cual se deshidrata a esa temperatura.

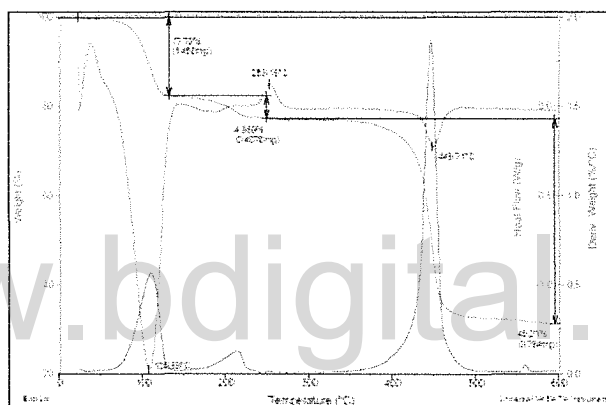


Figura 102. Termograma del compuesto formado luego de la molienda con agua del ácido isonicotínico y el óxido de cinc.

Esta síntesis fue recientemente publicada (2012) por Wang y colaboradores^(k) (*k* corresponde a la referencia 22 de capítulo 3), donde describen entre otras, la obtención del *trans*-tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii) por medio de la molienda del ácido isonicotínico y el óxido de cinc adicionando 100 μ L de agua. La molienda la realizaron en un molino de bolas modelo XQM-0.4L. Donde los reactivos se colocaron en envases de acero inoxidable de 50 mL de capacidad con 15 bolas de acero inoxidable de 5 mm de diámetro cada una. El sistema fue colocado a operar en un rango en 650 revoluciones por minuto por un tiempo de 30 minutos. El análisis térmico lo realizaron en un analizador térmico TA Q600, usando entre 10 y 25 mg de muestra, las cuales se colocaron en una

cápsula abierta de aluminio en atmósfera de aire en un barrido de 5 °C por minuto. La figura 103 muestra el termograma para la descomposición del $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ a $Zn(C_6H_4NO_2)$ (primera transición), la segunda transición podría ser la descomposición hasta la formación del carbonato de cinc, reportado por Wang y colaboradores.^(k)

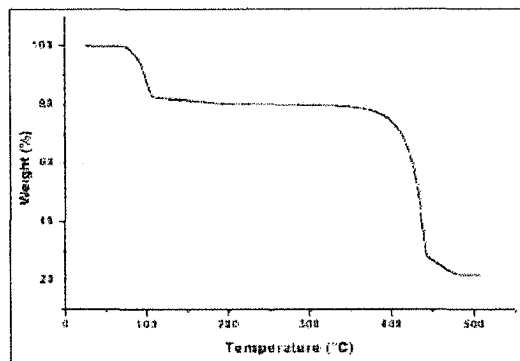


Figura 103. Termograma para la descomposición del $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ a $Zn(C_6H_4NO_2)$. Imagen tomada de la referencia *k*.

La inspección del termograma muestra de manera general dos transiciones, asociadas a la deshidratación del complejo (entre 80 y 100 °C) y la descomposición hasta la formación del óxido (entre 390 hasta 450 C aproximadamente). Este termograma presenta un comportamiento similar al termograma del *trans*-tetraacuobis(nicotinato) de cinc (ii) (ver figura 98, página 169). La siguiente experiencia nos permite evaluar el efecto de la cantidad de agua en la síntesis del *trans*-tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii). La tabla 39 muestra las cantidades de reactivos utilizados y las condiciones de reacción.

Tabla 39. Condiciones de reacción para la síntesis del $Zn(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 4H_2O$.

	Óxido de Cinc (g / mmol)	Ácido Isonicotínico (g / mmol)	Cantidad de solvente (µL)	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0410 / 0,5	0,1241 / 1,0	-----	15
Molienda / Agua	0,0412 / 0,5	0,1240 / 1,0	20	15
	0,0413 / 0,5	0,1241 / 1,0	36	15
	0,0410 / 0,5	0,1240 / 1,0	54	15
	0,0411 / 0,5	0,1243 / 1,0	72	15
	0,0412 / 0,5	0,1241 / 1,0	90	15
	0,0410 / 0,5	0,1242 / 1,0	108	15

Las reacciones se evaluaron por medio difracción de rayos-X en muestra policristalina, la figura 104 muestra los patrones de difracción de los reactivos de partida y los patrones de las diferentes combinaciones.

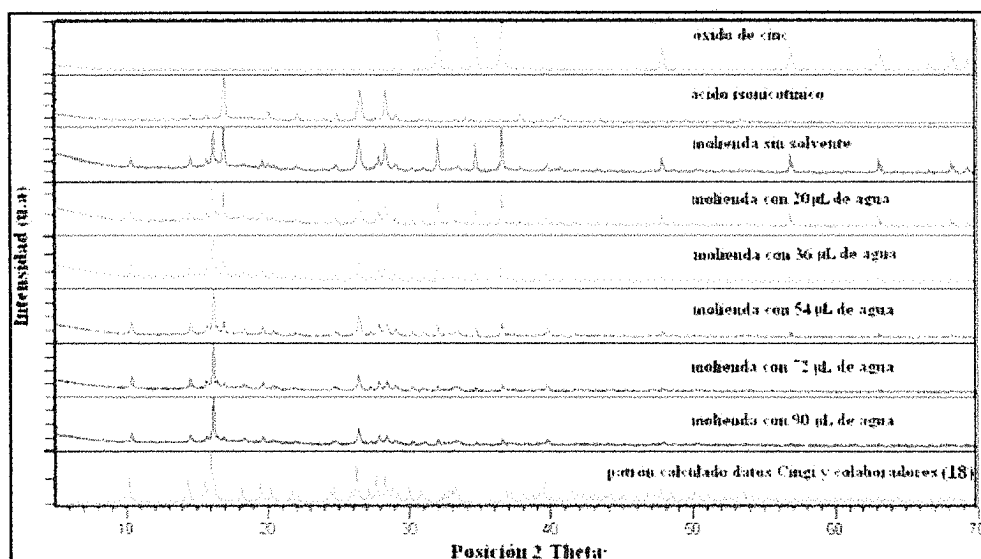


Figura 104. Evaluación de la síntesis de complejo $Zn(Isonic)_2 \cdot 4H_2O$ por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina.

De manera similar a las moliendas realizadas a partir del ácido nicotínico, a medida que aumenta la cantidad de solvente los patrones de difracción presentan mayor evidencia de la formación del complejo del *trans*-tetraacuobis(isonicotinato) de cinc (ii).

Síntesis por vía molienda sin solvente y asistidas con gotas de solvente del polímero de coordinación $[Zn(iso)(nic)]_n$.

La revisión bibliográfica hecha para esta experiencia se encuentra bien documentada en el apartado 6.3, página 156. Donde se realizaron diferentes la reacciones a partir de los ácidos nicotínico, isonicotínico y el acetato de cinc dihidrato, por molienda sin solvente y por molienda asistida con solventes. Para esta experiencia las reacciones se plantearon de

manera similar, solo con la diferencia que usamos óxido de cinc. La tabla 40 muestra las condiciones de reacción para cada una de éstas experiencias.

Tabla 40. Cantidades de reactivos utilizadas y condiciones de reacción para la síntesis del complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$.

Ácido isonicotínico (g / mmol)	Ácido nicotínico (g / mmol)	Óxido de cinc (g / mmol)	Solvente	Gotas de solvente	Tiempo de molienda (min)
0,1009/ 0,81235	0,1008/ 0,81235	0,0667/0,81235	-----	-----	20
0,1009 / 0,8135	0,1008 / 0,8135	0,0669/0,81235	Agua	3	20
0,1010/0,81235	0,1011/0,81235	0,0666/0,81235	Etanol	12	20
0,1010/0,81235	0,1008/0,81235	0,0668/0,81234	<i>n</i> -heptano	12	20

Una vez realizadas las diferentes moliendas se procedió a la caracterización de cada una de ellas por espectrofotometría infrarroja. La figura 105 muestra la comparación entre los espectros de los ácidos de partida y los espectros de las diferentes moliendas realizadas.

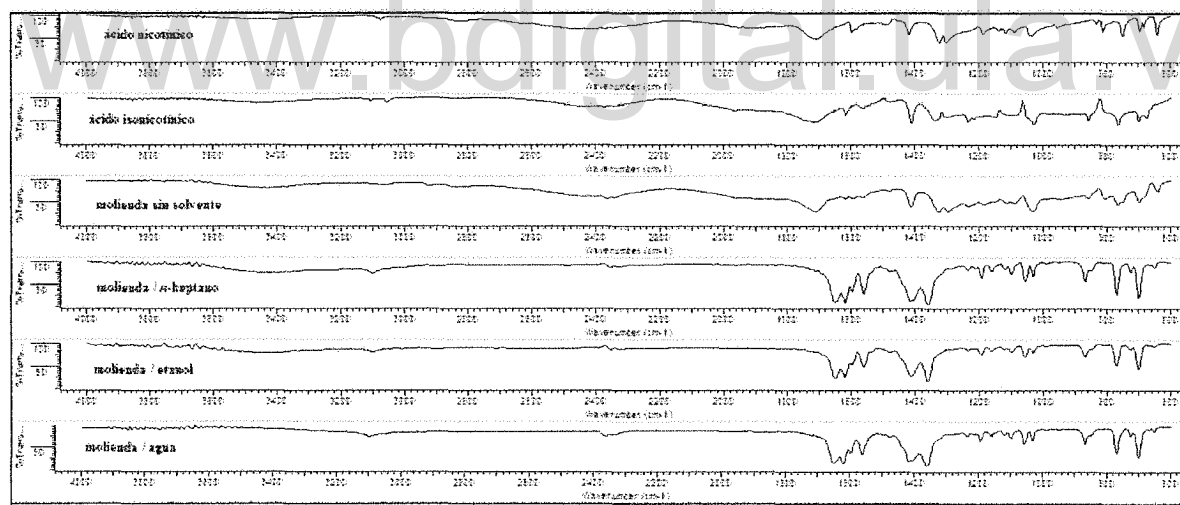


Figura 105. Espectros infrarrojos de los ácidos nicotínico, isonicotínico, y de los materiales obtenidos luego de cada molienda.

La inspección de la figura 105 evidencia que la molienda sin solvente presenta la banda característica del grupo ácido carboxílico en 1712 cm^{-1} , lo que sugiere que la reacción pudo

ser incompleta o no hay indicios de reacción. Por otra parte, los espectros de las moliendas realizadas con *n*-heptano, etanol y agua presentan bandas de absorción semejantes lo que sugiere que en todos los casos se obtiene el mismo material. La evaluación de los espectros de los materiales sintetizados con diferentes condiciones de molienda indica que no hay presencia de los ácidos de partida, debido a que no se observa la banda característica del grupo ácido, pero se observan un conjunto de bandas asociadas a los estiramientos asimétrico y simétrico del ión carboxilato, los cuales se presentan en la tabla 38. Adicionalmente en la tabla 41, se presentan las bandas de absorción reportadas para el complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$ (*h*, *i*), y las bandas de absorción para cada material sintetizado en las moliendas asistidas con diferentes solventes. La evaluación de la tabla 41 permite suponer que el material sintetizado por medio de las diferentes moliendas asistidas con solvente es el $[Zn(iso)(nic)]_n$. La inspección en los espectros y la evaluación de la tabla 41 muestra que los complejos presenta una banda asociada a la presencia de agua (también documentada en los reportes para el complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$), excepto en el espectro de la molienda asistida con agua, esto sugiere que se podría estar registrando en los espectros agua ambiental en el momento de la toma de los mismos, otra posibilidad es la presencia de agua adsorbida o absorbida por los materiales.

Tabla 41. Bandas de absorción del complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$.

	OH agua	=CH	COO asi (iso)	COO asi (nic)	C=C	C=N	COO sim (nic)	COO sim (iso)	δC-H en el plano	δC-H en el plano	δC-H fuera del plano	δC-H fuera del plano
Ref. (<i>h</i>)	3434	3126	1645	1618	1597	1560	1401	1359	1191	1055	869	769
Ref. (<i>i</i>)	3422		1651	1619	1597	1561	1417	1359				
MAS agua		3100	1652	1620	1598	1562	1414	1362	1192	1058	870	768
MAS etanol	3438	3100	1650	1620	1598	1562	1414	1362	1192	1058	870	768
MAS heptano	3438	3100	1652	1620	1598	1562	1416	1360	1192	1056	870	768

La evaluación por difracción de rayos-X en muestra policristalina de las diferentes moliendas se muestra en la figura 106. Donde podemos observar que el material obtenido luego de la molienda sólo presenta máximos de difracción asociados de los reactivos de partida, lo que concuerda con el resultado mostrado por el espectro infrarrojo para este

material. Por otra parte, las moliendas asistidas con solvente presentan máximos de difracción que concuerdan con los máximos de difracción propios para el complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$.

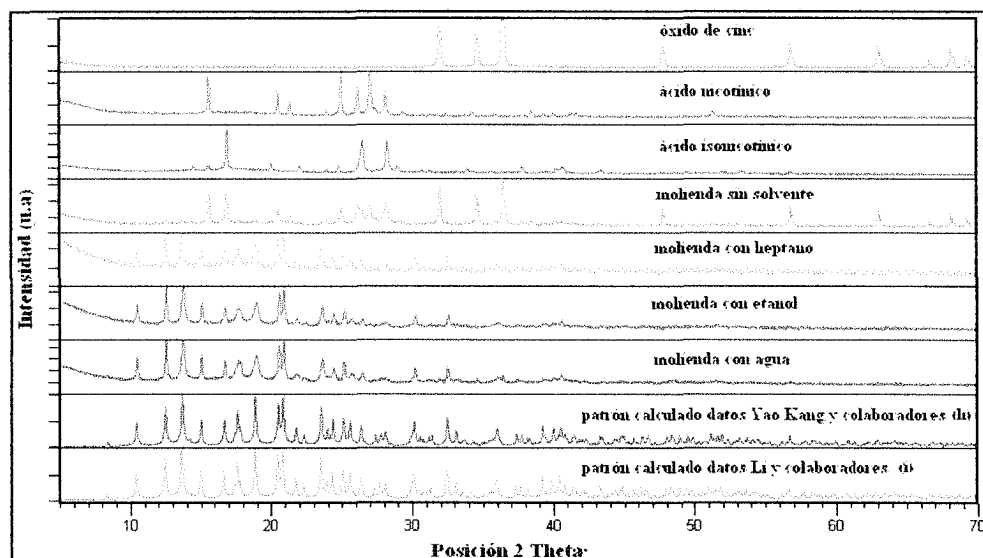


Figura 106. Patrones de difracción de los reactivos de partida y de los materiales obtenidos en las diferentes moliendas.

El comportamiento térmico del material obtenido luego de la molienda asistida con agua se evaluó por medio de análisis por termogravimetría (TG) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). La figura 107 muestra el comportamiento térmico del complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$.

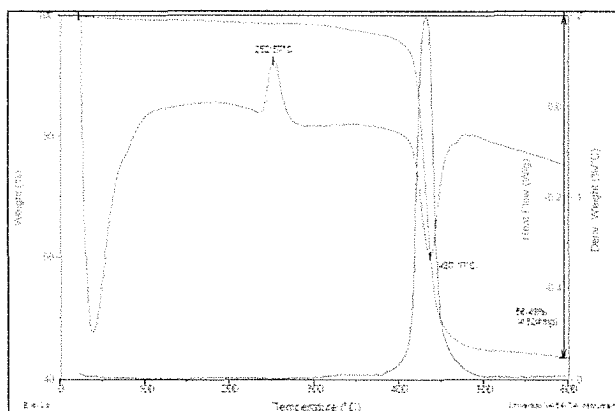


Figura 107. Comportamiento térmico del $[Zn(iso)(nic)]_n$.

La inspección del termograma muestra una transición asociada a la descomposición del complejo $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$ hasta la formación del óxido de cinc. Pero, en la región entre la temperatura ambiente y los cuatrocientos grados centígrados aproximadamente se observa una ligera inclinación del termograma, lo cual hace pensar en una posible presencia de material sin reaccionar. Para conocer todos los productos de descomposición se debería evaluar el material que se volatiliza, por medio del acople al analizador térmico a un dispositivo de análisis complementario, por ejemplo cromatografía de gases. Una inspección más detallada del patrón del material obtenido luego de la molienda asistida con agua, muestra claramente máximos de difracción propios del óxido de cinc. Cabe señalar que los máximos asociados al óxido son de intensidad baja con respecto a los máximos de difracción del complejo $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$. La figura 108 muestra la comparación entre el patrón de difracción del complejo $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$ el patrón del óxido de cinc.

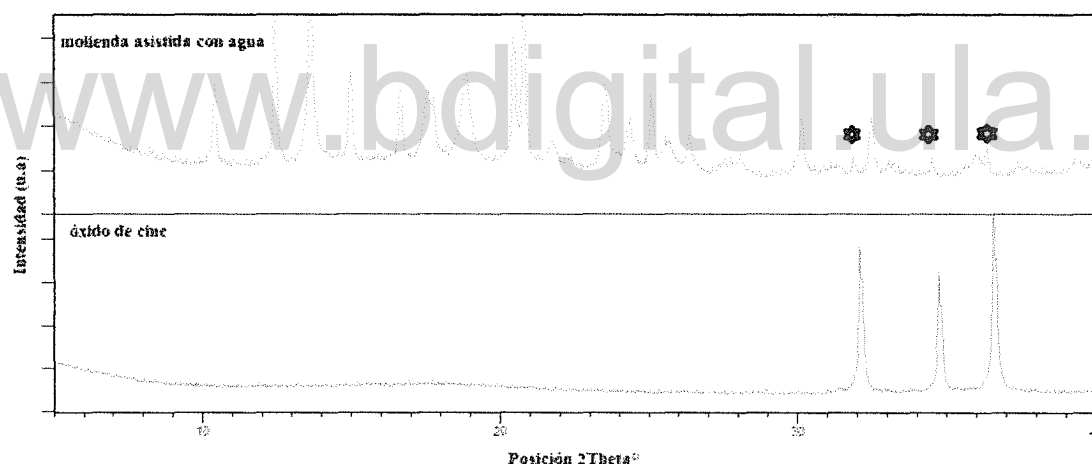


Figura 108. Comparación entre el patrón del $[\text{Zn}(\text{iso})(\text{nic})]_n$ y el patrón del ZnO .

Síntesis por vía de molienda asistida por solvente del complejo $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Las moliendas se realizaron de forma manual en un mortero, partiendo del óxido de cinc (Sigma 99 %) y ácido 1,3,5-benceno tricarbóxico o ácido trimésico (Aldrich 95 %). La

adición del solvente se realizó por medio de una pipeta Pasteur. De manera análoga a la experiencia anterior evaluaremos el comportamiento de la reacción bajo molienda sin solvente y al adicionar solventes de diferente polaridad. La revisión bibliográfica realizada mostró varios reportes cuyos parámetros cristalográficos se muestran en la tabla 42.

Tabla 42. Parámetros cristalográficos reportados para el complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$.

<i>Referencia</i>	42	43
<i>CSD REFCODE</i>	EXOKOR	EXOKOR01
<i>a</i> (Å)	17,215(4)	17,413(5)
<i>b</i> (Å)	12,936(3)	12,944(5)
<i>c</i> (Å)	6,5839(13)	6,585(5)
α (°)	-----	-----
β (°)	111,891(5)	111,891(5)
γ (°)	-----	-----
<i>V</i> (Å ³)	1376,19	1377,19
<i>Z</i>	2	2
Grupo Espacial	C2	C2
<i>R</i> (%)	4,18	3,62

La tabla 43 muestra las cantidades de reactivos utilizados y las condiciones de molienda para cada experiencia.

Tabla 43. Cantidades de reactivos utilizadas y condiciones de reacción.

	Óxido de Zinc (g / mmol)	Ácido Trimésico (g / mmol)	Gotas de solvente	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0293 / 0,357	0,0524 / 0,238	-----	20
Molienda / Agua	0,0293 / 0,357	0,0526 / 0,238	2	20
Molienda / Etanol	0,0293 / 0,357	0,0527 / 0,238	6	20
Molienda / <i>n</i> -heptano	0,0292 / 0,357	0,0526 / 0,238	6	20

Luego de las diferentes moliendas se procedió a caracterizar cada uno de ellas por medio de espectrofotometría infrarroja. La figura 109 muestra la comparación entre el espectro infrarrojo del ácido trimésico y los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos luego de cada molienda.

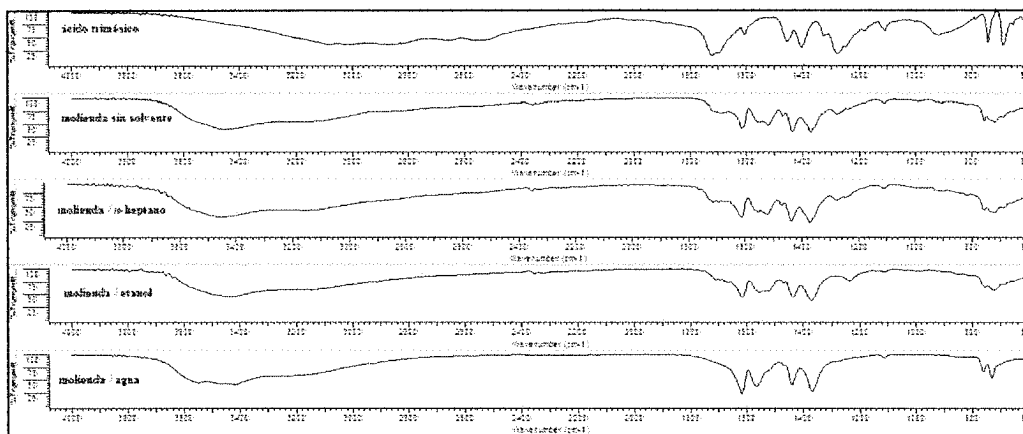


Figura 109. Comparación entre el espectro infrarrojo del ácido trimésico y los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos luego de la molienda sin y con diferentes solventes.

La evaluación de la figura 109 evidencia que tanto en la molienda sin solvente, como las moliendas asistidas con *n*-heptano y etanol se observa la presencia de la banda asociada al grupo ácido carboxílico del ácido trimésico (banda se observa en 1720 cm^{-1}). Adicionalmente se observan bandas que no corresponden ácido trimésico, si no, a la formación del ión carboxilato lo que indica reactividad en los sistemas evaluados. Por otra parte, el material obtenido luego de la molienda asistida con agua presenta un espectro infrarrojo donde no se observa la banda de estiramiento C-O asociada al grupo ácido carboxílico. Este es una observación interesante ya que sugiere que los tres grupos ácidos del ácido trimésico reaccionaron. Esto se corrobora por la aparición de las bandas asociadas a la formación del ión carboxilato, las cuales para este caso se observan en 1618 y 1368 cm^{-1} . La tabla 44 muestra las bandas de absorción en el infrarrojo del complejo obtenido luego de la molienda asistida con agua y las bandas de absorción del complejo $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ reportadas por Krishnamurthy y Murugavel⁽⁴²⁾ (REFCODE: EXOKOR).

Tabla 44. Bandas de absorción en el infrarrojo para el complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$.

	vOH agua	=CH	$\delta(H_2O)$	vCOO asi	vC=C	vCOO sim	$\delta C-H$ en el plano	$\delta C-H$ fuera del plano
Ref. (43)	3451		1617	1560		1438	1109	758
TMQ agua	3478	3236		1618	1568	1440	1112	762

La evaluación por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de las moliendas corroboran la reactividad en las diferentes combinaciones. La revisión realizada en la CSD muestra varios reportes asociados a complejos de cinc a partir del ácido trimésico. Donde pudimos identificar que el material obtenido por medio de molienda asistida con agua produce un patrón de difracción propio del complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ cuya estructura fue reportada por Krishnamurthy y Murugavel⁽⁴²⁾ (REFCODE: EXOKOR). La figura 110 muestra la comparación entre los patrones de difracción de los reactivos de partida, patrones de difracción de las diferentes moliendas y el patrón de difracción del complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$.

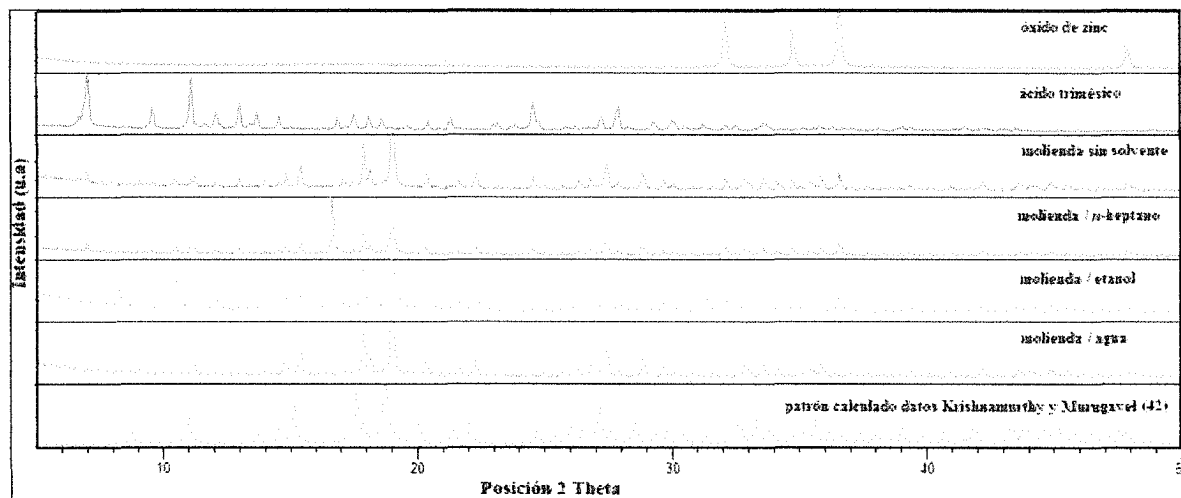


Figura 110. Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de cada molienda y el patrón de difracción calculado a partir de datos de monocristal del complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$.

La figura 111 muestra una vista del complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$.

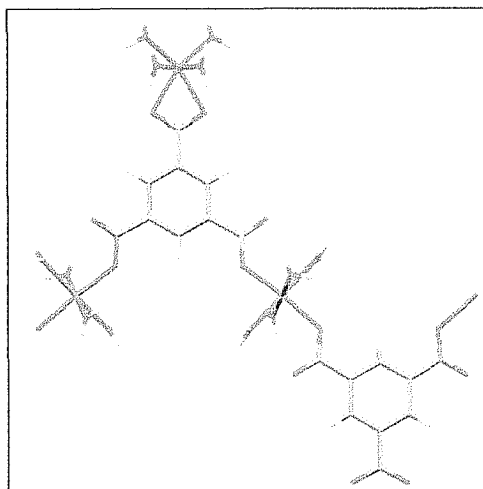


Figura 111. Diagrama alrededor del centro metálico para el complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$

El análisis térmico del material obtenido luego de la molienda asistida con agua muestra dos transiciones comunes en derivados metálicos de ácidos carboxílicos hidratados. La primera asociada a la pérdida de masa asociada a la deshidratación del complejo y la segunda asociada normalmente a la descomposición del complejo hasta la formación del carbonato metálico respectivo. La figura 112 muestra el análisis térmico realizado al material obtenido luego de la molienda asistida con agua.

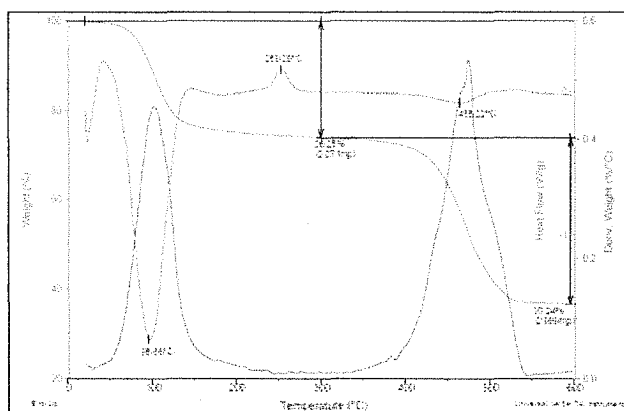


Figura 112. Análisis térmicos (TGA/DSC) realizado al compuesto obtenido luego de la molienda asistida con agua.

Partiendo que el material sintetizado tiene la su fórmula $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$, el porcentaje de pérdida de masa asociado a la deshidratación es:

$$PM Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O = 826,53 \text{ g/mol}$$

$$\% \text{ de pérdida} = (18 \text{ g/mol} \times 12 / 826,53 \text{ g/mol}) \times 100 = 26,13 \%$$

El porcentaje de pérdida de masa teórico es cercano al porcentaje de pérdida de masa observado (26,25 % de la masa inicial), durante el análisis térmico para la primera transición. Ahora, si comparamos los análisis térmicos para los complejos $Zn(\text{Nicotinato})_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(\text{Isonicotinato})_2 \cdot 4H_2O$, $[Zn(\text{iso})(\text{nic})]_n$ y $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ (figuras 98, 102, 107 y 112 respectivamente), podemos identificar que se presenta en cada uno de los análisis una transición (exotérmica) en 253 °C aproximadamente. Esta transición debe ser asociada al reactivo común de las reacciones, el cual es el óxido de cinc.

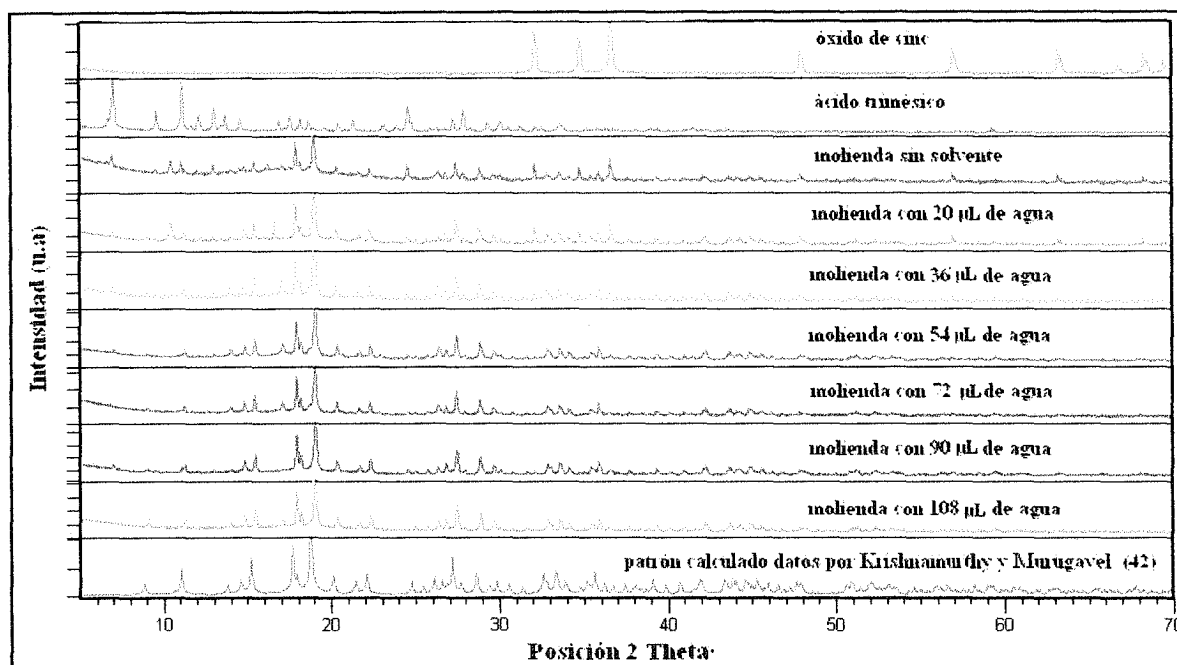
Efecto de la cantidad del solvente (agua) sobre la reactividad del sistema ácido trimésico y óxido de cinc.

Con la finalidad de evaluar la cantidad mínima de agua necesaria para sintetizar el complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ realizó una serie de moliendas variando la cantidad de agua. La tabla 45 muestra las cantidades de reactivos y condiciones de las moliendas.

Tabla 45. Evaluación del efecto de la cantidad de agua sobre la síntesis del complejo $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$

	Óxido de Cinc (g / mmol)	Ácido Trimésico (g / mmol)	Cantidad de solvente (μL)	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0617 / 0,75	0,1104 / 0,5	-----	15
Molienda / Agua	0,0616 / 0,75	0,1107 / 0,5	20	15
	0,0616 / 0,75	0,1107 / 0,5	36	15
	0,0615 / 0,75	0,1105 / 0,5	54	15
	0,0616 / 0,75	0,1106 / 0,5	72	15
	0,0616 / 0,75	0,1105 / 0,5	90	15
	0,0615 / 0,75	0,1106 / 0,5	108	15

La evaluación de cada experiencia se realizó por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina, cuyos resultados se muestran en la figura 113.



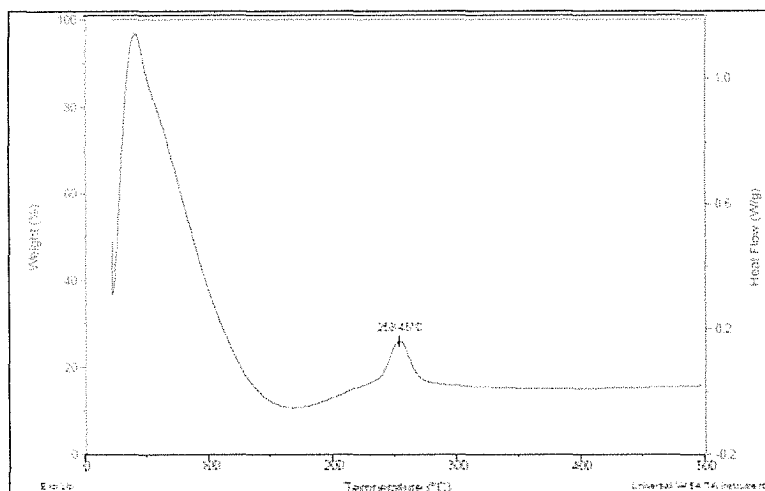


Figura 114. Análisis térmicos TG-DSC para el óxido de cinc.

La inspección de la figura 114 muestra una transición (exotérmica) en 253 °C como lo presentan los análisis térmicos de los complejos sintetizados lo que confirma la presencia de este compuesto en los materiales sintetizados por molienda asistida con agua. Cabe mencionar que esta transición no es común para el óxido de cinc, debido a que aparece a una temperatura relativamente baja. La señal exotérmica se presenta en una región donde no se observa pérdida de masa. Esta señal en principio podría interpretarse como una posible transición de fase, (la revisión bibliográfica no evidencia la existencia de una transición de fase a esa temperatura). Para confirmar si está ocurriendo un cambio de fase se sometió a calentamiento una muestra del óxido de cinc a una temperatura 270 °C por un lapso de una hora en una estufa. La evaluación de esta experiencia se puede apreciar en la figura 115, donde se muestra la comparación entre los patrones de difracción de muestra policristalina del óxido de cinc sin tratamiento previo y el óxido sometido a calentamiento a 270 °C. La inspección de la figura 115 muestra claramente que no ocurre ninguna transición de fase bajo éstas condiciones. Sería interesante evaluar el comportamiento del óxido de cinc bajando la temperatura rápidamente en el momento que se observa esta transición. El resultado de esta experiencia podría aportar elementos sobre la posible transición de fase.

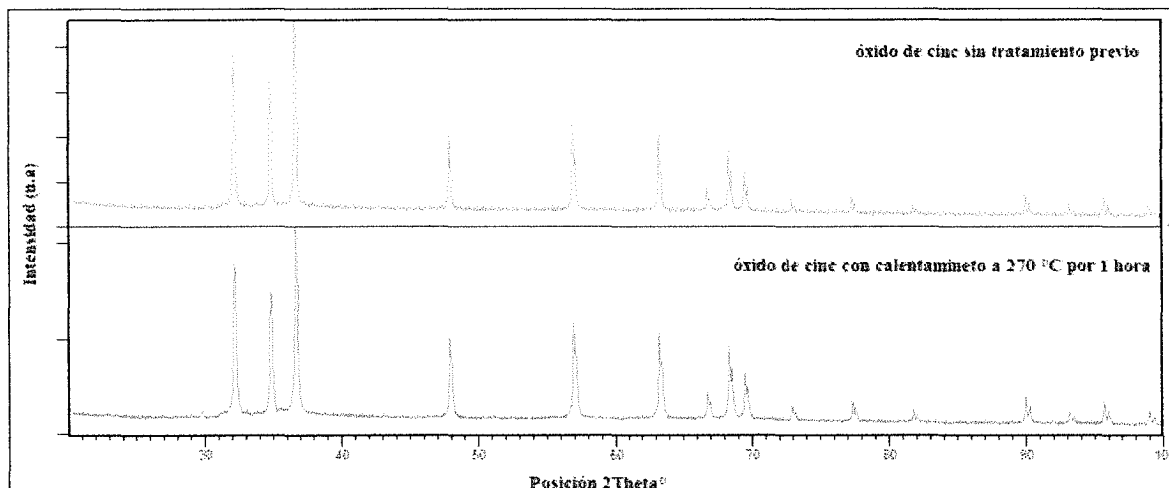
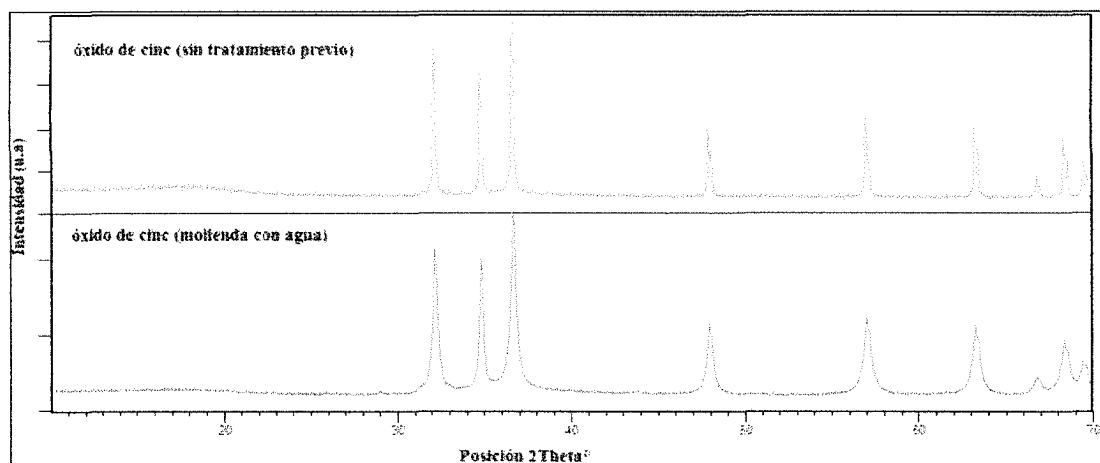


Figura 115. Comparación entre los patrones de difracción de polvo del óxido de cinc sin tratamiento térmico y óxido de cinc sometido a calentamiento a 270 °C.

Por otra parte, uno de los elementos interesantes sobre las reacciones vía molienda y la molienda asistida con solventes es identificar las condiciones en las cuales ocurre la reactividad. Con la finalidad de evaluar si el efecto de la molienda asistida con solvente, en particular en agua, influye sobre la reactividad del óxido de cinc se realizó la molienda partiendo de 100 mg del óxido adicionando 3 gotas de agua. La molienda se realizó por un tiempo de 20 minutos, la experiencia se evaluó por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina. La figura 116 muestra la comparación entre el patrón de difracción del óxido de cinc sin tratamiento previo y el patrón de difracción del óxido de cinc sometido a molienda asistida con agua. La inspección de la figura 116 evidencia que la molienda asistida con agua no induce la formación del hidróxido de cinc. Este resultado refuerza la idea que los solventes usados influyen en la solubilidad de los ácidos carboxílicos utilizados. Por otra parte en la figura 116 se aprecia el efecto que presenta la disminución del tamaño de partícula sobre el ensanchamiento de los máximos de difracción, lo cual es un comportamiento normal en un difractograma de polvo.



116. Efecto de la molienda asistida con solvente sobre la solubilidad del óxido de cinc.

Discusión.

De manera general, los productos de las moliendas sin solvente no presentaron indicios de reactividad bajo las condiciones de síntesis, como lo muestran los diferentes análisis realizados a cada una de las experiencias. Esto indica que algunos efectos asociados a los procesos de molienda como el calor transmitido, disminución del tamaño de partícula, entre otros, en estos casos no fueron determinantes. Por su parte, las moliendas asistidas con solvente evidenciaron el efecto de los mismos sobre la solubilidad de los reactivos de partida, en particular en los ácidos carboxílicos utilizados, ya que como se mostró en el apartado 6.16, el óxido de cinc no presenta reactividad cuando se somete a la molienda adicionando agua. La solubilidad de los ácidos podría estar incrementándose por el efecto de la disminución del tamaño de partícula inducido por la molienda asistida por solvente. Tomado en cuenta algunas características de los ácidos utilizados (ácidos polares, con números de átomos de carbono relativamente bajos entre 6 y 9 átomos de carbono) el solvente más eficiente fue el agua, seguida por el etanol y por último el heptano. Esto concuerda con el comportamiento esperado, tomando en cuenta la polaridad de los solventes usados y su capacidad de solubilizar los ácidos utilizados en las síntesis. Un elemento importante a considerar es la presencia de óxido de cinc sin reaccionar en las moliendas asistidas con agua, (las cuales tomamos como referencia debido a que mostraron

mayor reactividad), el cual se evidencia en los análisis térmicos y en los análisis por difracción de rayos-X en muestra policristalina. La cantidad de óxido sin reaccionar, en principio no parece ser muy elevada, debido a la baja intensidad relativa de los máximos de difracción asociados a esa especie química (en los patrones que se logran identificar, ver figuras 101, 108).

6.5. Síntesis de complejos metálicos por vía molienda y síntesis a temperatura ambiente a partir de los ácidos 4-piridincarboxílico, hexanodióico con Hidróxido de Bario Octahidratado.

Síntesis del Isonicotinato de Bario Hexahidratado {[Ba(iso)(H₂O)₆][iso]}.

La revisión bibliográfica mostro un reporte del complejo de Bario del ácido isonicotínico, el cual fue publicado por Rosado y Ruhlandt-Senge en el 2011.⁽⁴⁴⁾ Además de este reporte, la síntesis del complejo de Bario del ácido isonicotínico fue documentada por León, L en el 2006^(l) (*l* representa la referencia 1 del capítulo 4). En ambos casos el compuesto fue sintetizado por reacciones del ácido isonicotínico con carbonato de Bario en solución acuosa. La determinación estructural fue realizada por difracción de rayos-X de monocristal, la tabla 46 muestra los parámetros cristalográficos documentados para el complejo {[Ba(iso)(H₂O)₆][iso]}.

Tabla 46. Parametros cristalográficos reportados para el complejo {[Ba(in)(H₂O)₆][in]}

Compuesto	Reportado por Rosado y Ruhlandt-Senge (44)	Documentado por León, L. (<i>l</i>)
Fórmula Empírica	C ₁₂ H ₂₀ BaN ₂ O ₁₀	C ₁₂ H ₂₀ BaN ₂ O ₁₀
Peso Molecular g/mol	489,64	489,64
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	6,2592(18)	6,276(2)
<i>b</i> (Å)	44,289(12)	44,334(8)
<i>c</i> (Å)	7,2754(15)	7,345(2)
β (°)	118,890(18)	118,74(2)
<i>V</i> (Å ³)	1765,8(8)	1791,92(8)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> <i>K</i>	103 (2)	298
<i>R</i> ₁	0,0435	0,0630
<i>wR</i> ₂	0,0763	0,2362
<i>S</i>	1,358	1,149

En este apartado se presentarán los resultados de la molienda sin solvente, la tabla 47 muestra las cantidades utilizadas tanto en la molienda, como de las reacciones en solución realizada para esta experiencia y la reportada por Rosado y Ruhlandt-Senge en el 2011.⁽⁴⁴⁾

Tabla 47. Cantidades utilizadas para la síntesis del complejo {[Ba(in)(H₂O)₆][in]}

	Ácido Isonicotínico (g / mmol)	Hidróxido de Bario Octahidratado (g / mmol)	Carbonato de Bario (g / mmol)	Tiempo de molienda (min)
Molienda sin solvente	0,0505 / 0,406	0,0656 / 0,203	-----	10
*Reacción en solución	1,009 / 8,123	-----	0,8097 / 4,06	-----
Reacción en solución (reportada (44))	0,4928 / 4,0		0,4933 / 2,5	----

(*) Reacción en solución hecha durante este estudio.

Una vez realizada la molienda sin solvente del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado se procedió a la caracterización por medio de espectrofotometría infrarroja. La figura 117 muestra el espectro infrarrojo del material obtenido luego de la molienda.

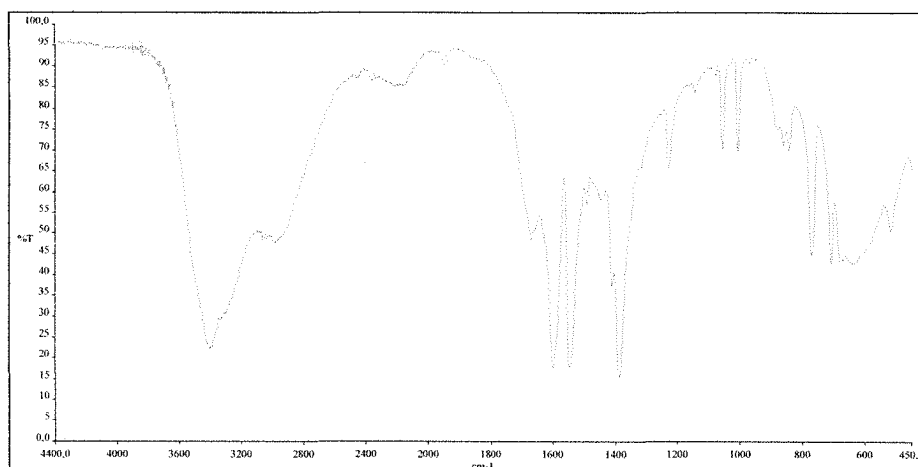


Figura 117. Espectro infrarrojo del material obtenido luego de la molienda del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado.

La tabla 48 muestra las bandas de absorción en el infrarrojo para el material luego de la molienda y las bandas de absorción de las síntesis en solución realizada para este estudio y las documentadas por León, L.⁽¹⁾

Tabla 48. Bandas de absorción en el infrarrojo para el complejo {[Ba(in)(H₂O)₆][in]}

Modo de absorción	Número de onda (cm ⁻¹) (MSS)	Número de onda (cm ⁻¹) Documentada por León L.
Banda de estiramientos asimétricos y simétricos del agua	3404	3414
Banda debido a la flexión o tijereteo (HOH)	1671	-----
Banda de estiramiento asimétrico del ión carboxilato, ν_{as}	1600	1600
Banda debido al estiramiento C-C	1549	1548
Banda debido al estiramiento simétrico del ión carboxilato, ν_s	1413	1412
Bandas debido a la flexión C-H en el plano	1229,1059,1009	1228,1058,1008
Banda debido a la flexión C-H fuera del plano	773	773
Diferencia en las bandas de absorción del ión carboxilato, $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$	187	188

La evaluación de la tabla 48 muestra la similitud de las bandas de absorción lo que sugiere que el material obtenido es el complejo el bario el ácido isonicotínico, esto se corrobora con el estudio de difracción de rayos-X en muestra policristalina. La figura 118 muestra la comparación entre el patrón de difracción en muestra policristalina del material obtenido luego de la molienda y el patrón en muestra policristalina calculado a partir de los datos reportado por Rosado y Ruhlandt-Senge.⁽⁴⁴⁾

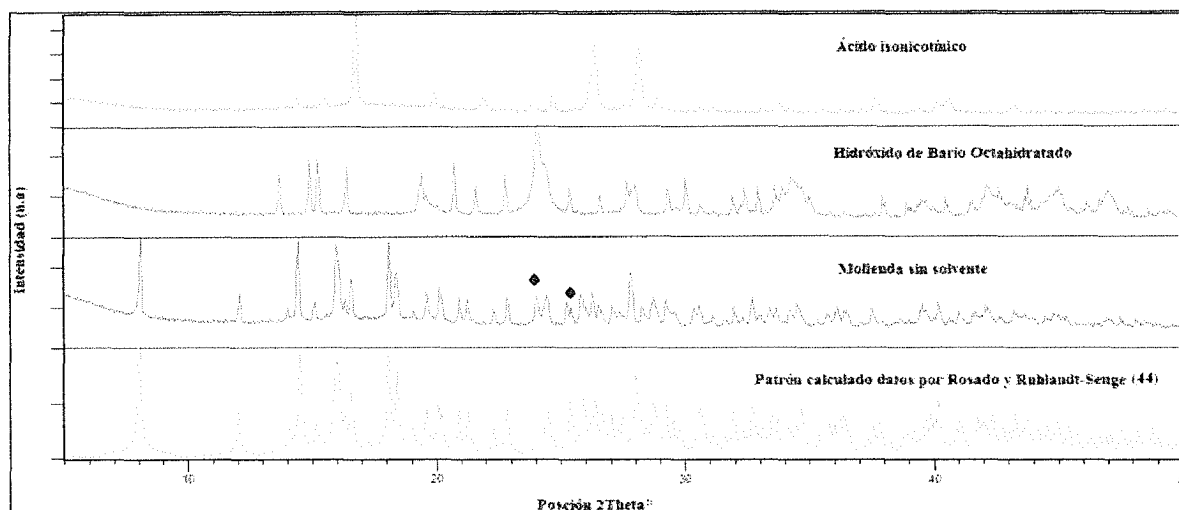


Figura 118. Comparación entre los patrones de difracción del polvo de los reactivos de partida, del material obtenido luego de la molienda y el patrón de polvo calculado a para el complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$ reportado por Rosado y Ruhlandt-Senge.⁽⁴⁴⁾

La evidencia presentada por los análisis realizados muestra que el producto de la molienda del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado es el complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$. Además el patrón de difracción de polvo del material sintetizado por medio de molienda presenta un máximo de difracción que no es propio del complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$ (máximos marcados), lo que hace suponer que el mismo posee algún tipo de impureza, la cual pueden ser de los reactivos de partida (en particular del $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

La determinación estructural del complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$ muestra que los ligandos isonicotinatos presentan dos modos de coordinación. Uno de ellos corresponde a una coordinación tipo puente, el cual une a diferentes átomos de bario formando cadenas como se muestra en la figura 119. El otro ión carboxilato se presenta como un ligando libre, el cual compensa la carga del ión $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6^+$. La figura 119 muestra la esfera de coordinación alrededor del átomo de bario, donde los ligandos isonicotinatos se coordinan a los átomos de bario formando cadenas o cintas.

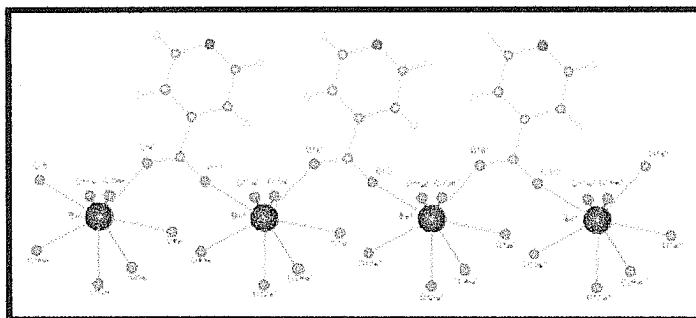


Figura 119. Esfera de coordinación alrededor de los centros metálicos.
Imagen tomada de la referencia 44.

Cada cadena o cinta interacciona por enlaces tipo puente de hidrógeno entre los protones de moléculas de agua y el átomo de nitrógeno de ligandos de cadenas vecinas, formado una especie de doble columna. Estas columnas se conectan entre sí por ligandos isonicotinatos por medio de enlaces del tipo puente de hidrógeno, como se muestra en la figura 120.

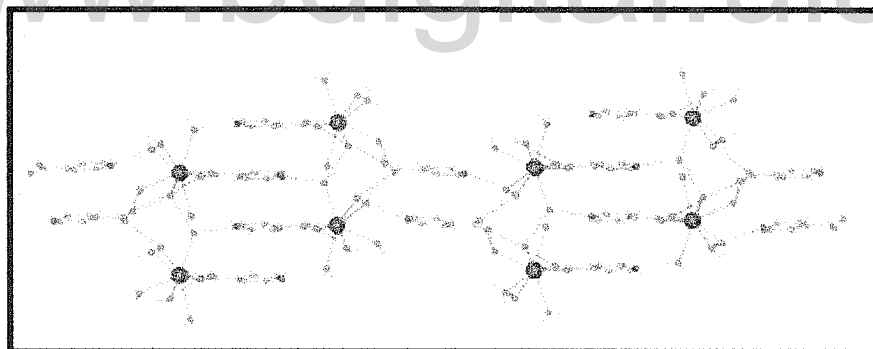


Figura 120. Vista de las dobles columnas unidas por iones isonicotinatos.
Imagen tomada de la referencia 44.

La figura 121 muestra una representación de la estructura del complejo $\{[\text{Ba}(\text{in})(\text{H}_2\text{O})_6][\text{in}]\}$. Cabe mencionar, la similitud estructural entre el derivado de Bario y el derivado de estroncio del ácido isonicotínico (ver apartado 4, páginas 104-106)

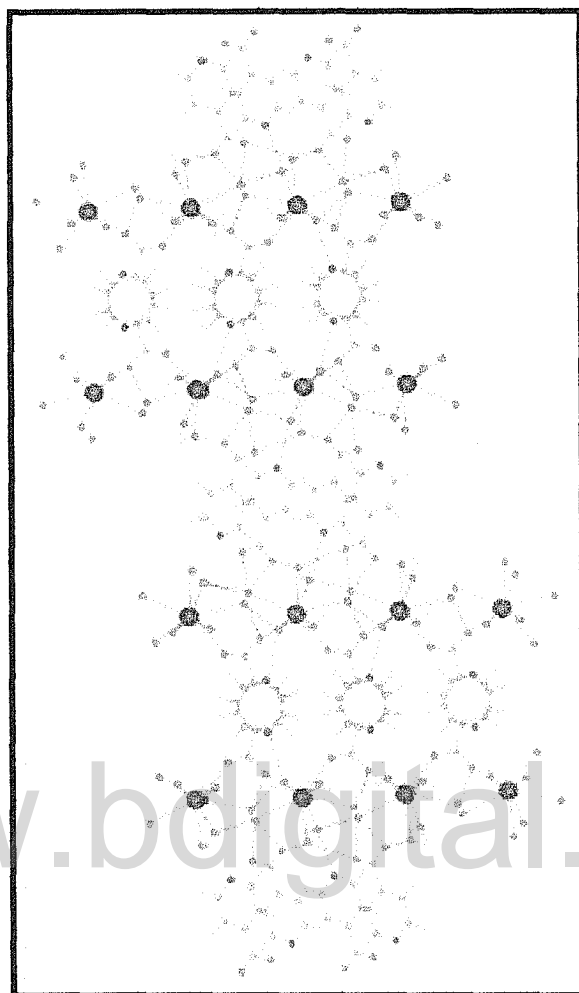


Figura 121. Representación de la estructura del complejo $\{[Ba(in)(H_2O)_6][in]\}$.
Imagen tomada de la referencia 44.

Con la finalidad de conocer si la reacción entre el ácido isonicotínico y el $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ocurre por efecto de la molienda, se procedió a realizar mezclas de los reactivos de partida, donde en una sólo se combinaron los reactivos y en la otra los reactivos se combinaron luego de una molienda previa de cada reactivo. Las condiciones de cada experiencia se presentan en la tabla 49.

Tabla 49. Cantidad de reactivos utilizadas en las mezcla del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado.

	Ácido Isonicotínico (g / mmol)	Hidróxido de Bario Octahidratado (g / mmol)
Mezcla (sin tratamiento previo)	0,0504 / 0,406	0,0654 / 0,203
Mezcla (con molienda previa)	0,0506 / 0,406	0,0651 / 0,203

La reacciones se evaluaron por medio de difracción de rayos-X en muestra policristalina, cuyos resultados se muestran en la figura 122.

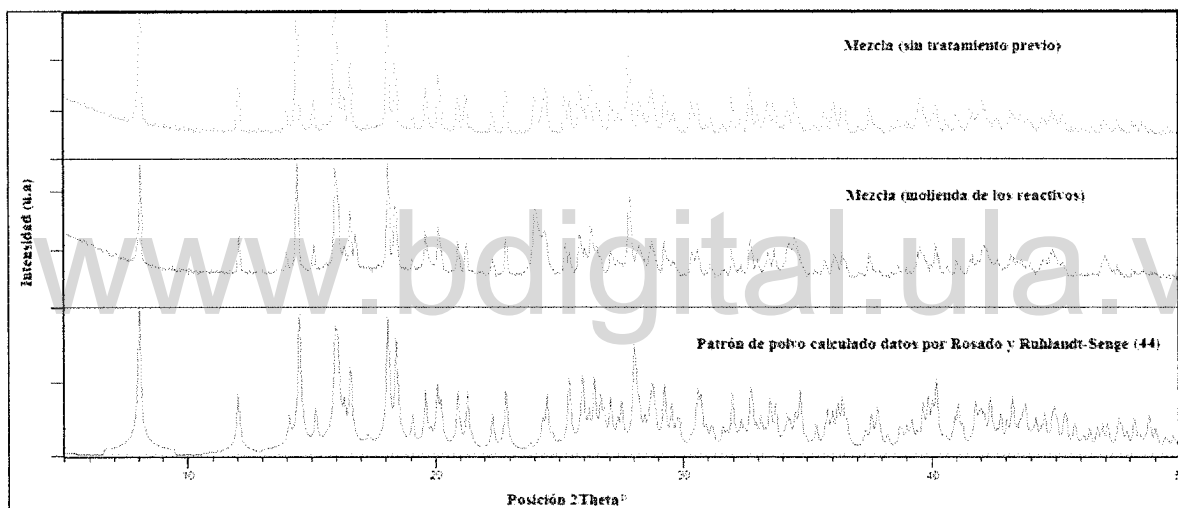


Figura 122. Comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos luego de las mezclas y el patrón de polvo calculado partir de los datos de Rosado y Ruhlandt-Senge.⁽⁴⁴⁾

El resultado de esta experiencia permite indicar que la reacción entre el ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado transcurre sin necesidad de realizar la molienda, es decir, la reacción es autosustentable. El proceso de molienda en principio sólo influiría en proporcionar mayor superficie de contacto entre los reactivos de partida. Por otra parte, el efecto del calor transferido por la fricción durante el proceso de molienda, podría acelerar la reactividad, considerando el comportamiento térmico del hidróxido de bario

octahidratado, el cual es muy sensible a la temperatura como se muestra en el análisis térmico realizado a este compuesto. La figura 123 presenta el análisis térmico del hidróxido de bario octahidratado.

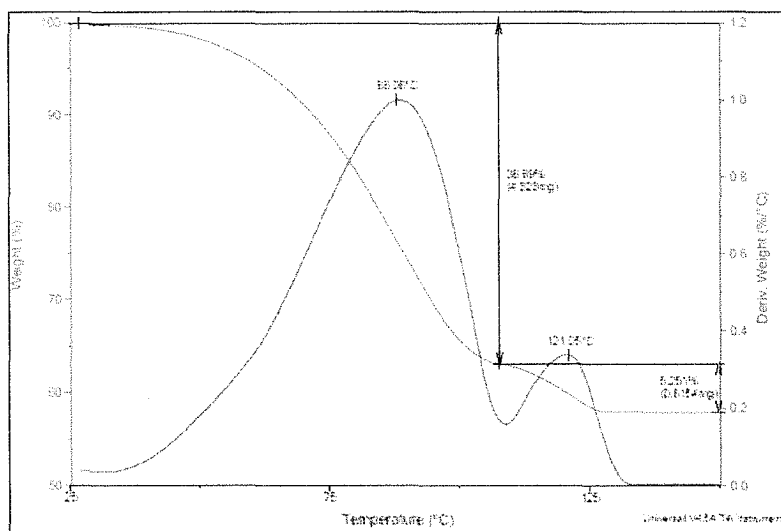


Figura 123. Térmograma del hidróxido de bario octahidratado.

Síntesis del adipato de bario.

La revisión bibliográfica mostró dos reportes del adipato de bario, de los cuales uno describe la síntesis y el indexado de este material, entre otros materiales. Este reporte fue realizado por Grzesiak y colaboradores, en el 2011.⁽⁴⁵⁾ El segundo reporte realizado por Grzesiak y colaboradores en el 2012, donde los autores presentan una estructura del adipato de bario obtenida a partir de datos de difracción de rayos-X en muestra policristalina.⁽⁴⁶⁾ La tabla 50 muestra los parámetros cristalográficos reportados para el complejo de bario del ácido adípico.

Tabla 50. Parámetros cristalográficos reportados para el complejo BaC₆H₈O₄.

Compuesto	Reportado por Grzesiak y colaboradores (45)	Reportado por Grzesiak y colaboradores (46)
Fórmula Empírica	BaC ₆ H ₈ O ₄	BaC ₆ H ₈ O ₄
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	4,5972(9)	4,5948(4)
<i>b</i> (Å)	9,945(2)	9,9464(3)
<i>c</i> (Å)	4,4592(9)	4,4595(3)
α (°)	99,45(2)	99,486(6)
β (°)	97,06(2)	97,037(9)
γ (°)	96,86(2)	96,840(5)
V (Å ³)	197,53(4)	197,53(4)
Z	1	1
FM	67,92	-----
De Wolff	34,31	-----
R _p	-----	4,68
R _{wp}	-----	6,28

En ambos reportes la síntesis del adipato de bario se realizó por medio de reacciones en solución, disolviendo 0,005 moles de carbonato de bario y 0,005 mol del ácido adípico en 50 mL de agua. Las soluciones se calentaron hasta ebullición por un tiempo de 1 hora. Luego las soluciones se filtraron y esperaron la cristalización, lo cual ocurrió luego de 24 horas. El material fue filtrado y lavado con una solución caliente de agua-propanol (1:1). Como parte de nuestro trabajo exploramos la síntesis del adipato de bario por medio de molienda sin solvente y la cristalización en solución, partiendo del ácido adípico y el hidróxido de bario octahidratado. La tabla 51 muestra las condiciones de reacción que utilizamos en las síntesis del adipato de bario. Cabe mencionar que estas experiencias se realizaron antes de la publicación del modelo estructural para este compuesto.

Tabla 51. Condiciones de reacción para la síntesis del adipato de bario por medio de molienda sin solvente y en solución.

	Ácido Adípico (g / mmol)	Hidróxido de Bario Octahidratado (g / mmol)	Volumen de agua (mL)	Tiempo de cristalización (d)	Tiempo de molienda (min)
Reacción en solución*	0,5010 / 3,421	1,1014 / 3,421	10	30	-----
Molienda sin solvente	0,1008 / 0,684	0,2203 / 0,864	-----	-----	20

(*) Reacción en solución hecha durante este estudio.

Para la síntesis en solución del adipato de bario los reactivos se adicionaron a 10 mL de agua, la mezcla se agitó por un tiempo de 24 horas, luego se filtro la solución y ésta se dejó evaporar por 30 días hasta la formación de cristales incoloros. Una vez obtenido cada uno de los materiales (por vía molienda y en solución), se procedió a la caracterización de los mismos. La primera etapa de la caracterización comenzó con la toma de los espectros infrarrojos de los materiales obtenidos por las dos metodologías utilizadas. Las figuras 124 125 muestran espectros infrarrojos de los materiales obtenidos en solución y por vía molienda sin solvente.

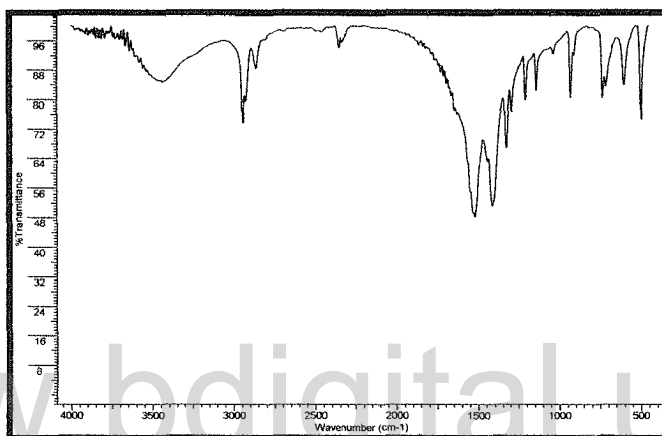


Figura 124. Espectro infrarrojo del material obtenido por medio de reacción en solución.

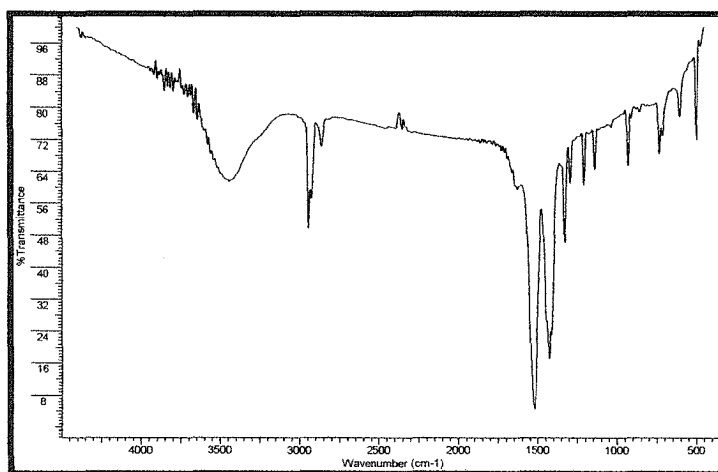


Figura 125. Espectro infrarrojo del material obtenido por medio vía molienda sin solvente.

La tabla 52 muestra las bandas de absorción en el infrarrojo de los materiales obtenidos por vía molienda y por reacción en solución.

Tabla 52. Bandas en el infrarrojo para los materiales sintetizados por vía molienda y en solución.

Modo de absorción	Número de onda (cm ⁻¹) (MSS)	Número de onda (cm ⁻¹) (RS)
Banda de estiramientos asimétricos y simétricos del agua	3440	3448
Banda de estiramiento C-H asimétrico y simétrico (metilenos)	2943, 2861	2943, 2861
Banda debido a la flexión o tijereteo (HOH)	1630	-----
Banda de estiramiento asimétrico del ión carboxilato, ν_{as}	1520	1519
Banda debido a la deformación HCH metileno (tijereteo)	1444	1444
Banda debido al estiramiento simétrico del ión carboxilato, ν_s	1410	1412
Diferencia en las bandas de absorción del ión carboxilato, $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$	110	107

La evaluación de los espectros infrarrojos revelan que la formación de los complejos complejos de bario del ácido adipico, esta afirmación se debe fundamentalmente a que no se observa indicios de el ácido, el cual debe presentar una banda intensa en 1698 cm⁻¹. Además de esto en ambos espectros se presentan las bandas propias de moléculas de agua. Estas podrían estar asociadas a que éstas se encuentran como parte del complejo o como humedad ambiental presente al momento de realizar el análisis. La ultima posibilidad se corrobora al realizar un análisis térmico al material obtenido en solución como se muestra en la figura 126.

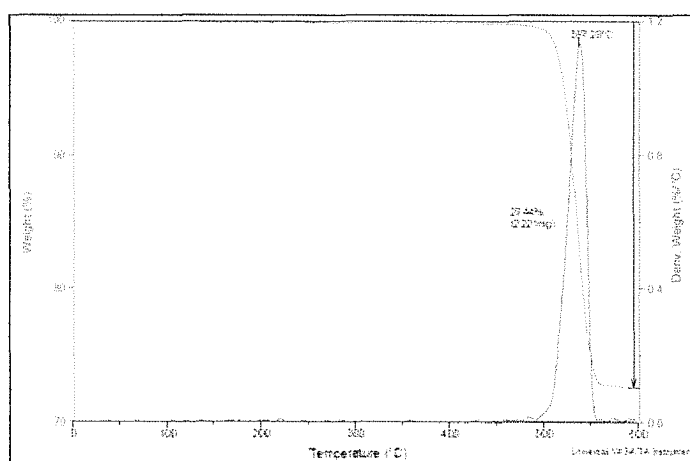


Figura 126. Análisis térmico para el adipato de bario sintetizado por precipitación en solución.

El resultado del análisis térmico se ajusta a la observación hecha por Lasocha y colaboradores, quienes describen que el material es anhidro.⁽⁴⁵⁾ El termograma presenta una sola transición asociada a descomposición del adipato de bario hasta la formación del carbonato de bario.

Tomando en cuenta que el análisis térmico se realizó en atmósfera de N_2 a una velocidad de flujo de 100 mL por minuto, la descomposición térmica no debería ser oxidativa, es decir no hay combustión, lo que hace pensar que la degradación puede ser por vía de radicales libres. Cuyo mecanismo de descomposición no fue determinado, para poder intentar proponer un mecanismo habría que coleccionar los productos gaseosos que se desprenden de la degradación térmica, lo cual se logra acoplado al analizador térmico un cromatógrafo de gases.

La cantidad de $BaC_6H_8O_4$ utilizado para el análisis fue de 8,0920 mg = 0,0080920 g. El número de moles de $BaC_6H_8O_4$ es $n = 0,0080920 \text{ g} / 281,4 \text{ g/mol} = 2,875 \times 10^{-5} \text{ mol}$. En número de moles de $BaCO_3$ formado es igual al número de moles del $BaC_6H_8O_4$, entonces, los gramos del $BaCO_3$ formado es $g = 2,875 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 197,35 \text{ g/mol} = 0,00567 \text{ g}$. Si restamos los gramos del $BaCO_3$ formado a la cantidad del complejo $BaC_6H_8O_4$ nos da la cantidad en gramos que se descompuso, el cual es 0,002422 g que es igual a 2,24 mg. Esta cantidad es muy cercana a la pérdida de masa observada en el termograma (2,221 mg).

Para evaluar desde el punto de vista estructural los materiales obtenidos tanto por la molienda como por cristalización en solución, se realizaron patrones de difracción en muestra policristalina de éstos materiales.

La figura 127 muestra la comparación entre los patrones de difracción en muestra policristalina de los materiales obtenidos por los dos métodos utilizados y el patrón de polvo calculado tomando datos de monocristal reportados por Lasocha y colaboradores.⁽⁴⁶⁾

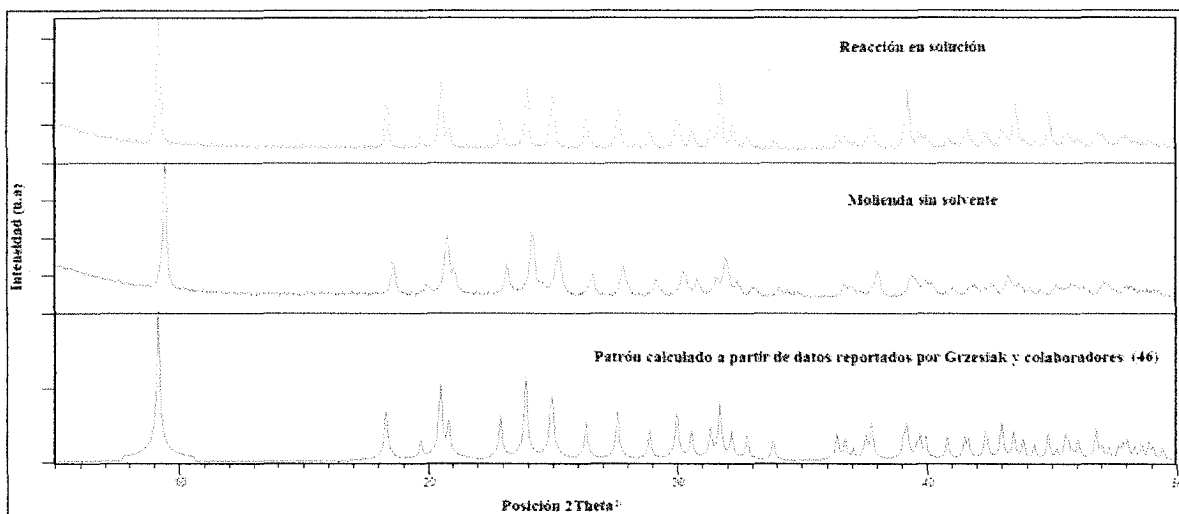


Figura 127. Comparación entre los patrones de difracción de polvo de registrados para los materiales sintetizados por molienda sin solvente y en solución, y el patrón de polvo calculado del adipato de bario reportado por Grzesiak y colaboradores.⁽⁴⁶⁾

La caracterización por difracción de rayos-X en muestra policristalina indica que el material sintetizado por vía molienda y en solución es el adipato de bario, cuya estructura concuerda con la reportada por Lasocha y colaboradores.⁽⁴⁶⁾ La figura 128 muestra una vista a lo largo del eje a de la estructura del adipato de bario.

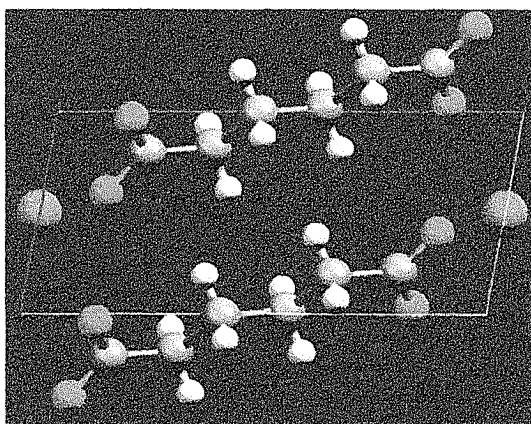


Figura 128. Descripción del empaquetamiento para el adipato de bario.

Los resultados presentados en este apartado muestran que las reacciones por vía molienda bajo condiciones adecuadas pueden ser una metodología síntesis a considerar.

Discusión.

Las reacciones realizadas por molienda sin solvente para la síntesis de los complejos de bario de los ácidos 4-piridincarboxílico y hexanodióico mostraron la efectividad de la técnica como ruta de síntesis. En ambos casos las condiciones de reacción son más simples que las descritas en los reportes para cada material. Por otra parte, las experiencias realizadas en la síntesis del isonicotinato de bario hexahidratado evidencian que la reacción no requiere someter la reacción a molienda para que ésta ocurra de manera espontánea. En principio pareciera que el grado de hidratación del hidróxido de bario octahidratado juegan un papel importante en la reactividad del sistema, ya que permitiría la solubilidad del ácido isonicotínico, además de facilitar la movilidad de las especies químicas que intervienen en la reacción. Además el agua que se genera como subproducto de la reacción pudiera estar facilitando los procesos mencionados. Por otra parte, los resultados de las mezclas permiten indicar que el efecto del calor transmitido que pudiera generarse al realizar la molienda sin solvente no es el elemento iniciador de la reacción.

Discusión y conclusiones generales sobre las reacciones vía molienda sin solvente y molienda asistidas con solventes.

6.6. Discusión.

Hasta el momento ya hemos presentado y discutido algunos resultados de reacciones por vía molienda y molienda asistida con solventes, donde podemos extraer que las reacciones por vía molienda sólo fueron eficientes cuando uno de los reactivos de partida es hidratado. Adicionalmente, en algunos casos (la síntesis del isonicotinato de bario hexahidratado) la

simple mezcla de los reactivos de partida es suficiente para que se inicie la reacción. Lo que indica que este tipo de reacciones están estrechamente condicionadas a fenómenos de solubilidad y movilidad de las especies químicas presentes cuyo mecanismo se cree que es por medio de difusión. Por otra parte, en las reacciones por vía molienda asistida con solventes en muchos casos los fenómenos de solubilidad, movilidad se pueden ver favorecidos debido a la mayor presencia del solvente en el seno de la reacción. Lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción. Mullin describe algunos ejemplos del efecto del tamaño de partícula sobre la solubilidad.^(m) (*m* representa la referencia 46 del capítulo 3). Para esto utilizó la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{c(r)}{C^*} \right] = \frac{2M\gamma}{vRT\rho r} \quad (71)$$

Donde, $c(r)$ es la solubilidad de la partícula de radio r , C^* es la solubilidad normal en el equilibrio de la sustancia, v es el número de moles del ión formado por mol del electrolito, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta, ρ es la densidad, M la masa molar y γ es la tensión interfacial.

Para el sulfato de bario, $M = 233 \text{ Kg/Kmol}$; $v = 2$; $\rho = 4500 \text{ Kgm}^3$; $\gamma = 0,13 \text{ Jm}^{-2}$; $R = 8,3 \times 10^3 \text{ JKmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$, solvente agua.

Para la sacarosa, $M = 342 \text{ Kg/Kmol}$; $v = 1$; $\rho = 1590 \text{ Kgm}^3$; $\gamma = 0,01 \text{ Jm}^{-2}$; $R = 8,3 \times 10^3 \text{ JKmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$, solvente agua.

Tabla 53. Efecto del tamaño de partícula sobre la solubilidad para los compuestos sulfato de bario BaSO_4 y sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Tamaño del cristal μm	BaSO_4 C/C^* - % de aumento de la solubilidad	Sacarosa % de aumento de la solubilidad
1	1,005 - 0,5	0,4
0,1	1,06 - 6,0	4,0
0,01	1,72 - 72,0	40,0

Los resultados presentados en la tabla 53 evidencian que la disminución del tamaño de partícula a partir de 1 μm comienza a influir apreciablemente en la solubilidad de las dos especies químicas evaluadas. Este comportamiento es uno de los factores que podría explicar parte de la reactividad de las reacciones realizadas en nuestro estudio. Queda claro que si se aumenta la temperatura del sistema por medio de la fricción durante el proceso de molienda la solubilidad de las especies químicas se incrementa. Este proceso es sólo una parte de los variados fenómenos que se presentan durante las reacciones vía molienda y molienda asistida con solventes. Otro fenómeno muy importante es el de movilidad de las especies químicas presentes en el sistema. Un ejemplo de esto lo presenta Bowmaker y colaboradores⁽ⁿ⁾ (*n* representa la referencia 41 del capítulo 3), donde describen la transición polimórfica y la reacción de disociación de complejos de tiocianato de cobre. Concluyendo que las experiencias realizadas dependen del proceso de difusión. Para sustentar esta afirmación los autores describen un conjunto de elementos que intervienen en el proceso, los cuales presentamos a continuación: (a) Medio de difusión, donde hacen énfasis en la adición de pequeñas cantidades de solvente donde los reactivos de partida se solubilizan produce un medio para que ocurra la difusión. (b) Área superficial, el proceso de difusión ocurre a partir de la superficie del sólido, donde un incremento en el área superficial conduce a un incremento en la proporción del fenómeno de transporte (en este caso de masa). Donde el área superficial de un sólido en forma de polvo es inversamente proporcional al tamaño de la partícula. Las conclusiones realizadas por Bowmaker y colaboradores⁽ⁿ⁾ describen procesos que evidentemente se podrían estar presentando en las reacciones realizadas en nuestro estudio.

Ahora nos enfocaremos en las metodologías de caracterización utilizadas en este estudio para la evaluación de las reacciones por vía molienda. Comenzaremos este punto evaluando la espectrofotometría infrarroja IR, para nuestros fines la técnica nos permite identificar la formación del complejo, esto se realiza por comparación del espectro infrarrojo del ácido respectivo con el derivado metálico en estudio. La reactividad podría evaluarse por otras metodologías como difracción en muestra policristalina, pero la espectrofotometría infrarroja tiene la ventaja que el análisis puede realizarse en pocos

minutos, además que un espectrofotómetro IR es más accesible que un difractómetro de polvo. Además de esto el espectro infrarrojo podría en algunos casos indicarnos el posible modo de coordinación del ión carboxilato, al considerar la diferencia en el estiramiento del movimiento asimétrico y simétrico del ión. Este punto hay que tratarlo con cierta precaución, debido a que las bandas de absorción están normalmente muy influenciadas con el entorno donde se encuentren, lo que en muchos casos la identificación del modo de coordinación por esta técnica no es acertada. La cual debe realizarse al evaluar la estructura obtenida por estudios de difracción. Otra información que puede ser extraída del análisis por IR es la presencia de moléculas de agua en la estructura del complejo, este punto también hay que tener precaución debido a que durante un registro de un espectro IR la humedad ambiental pudiera ser medida y erróneamente pudiera ser asociada a la estructura del material, como se muestra en la síntesis del adipato de bario, donde el espectro IR del adipato de bario obtenido en solución (figura 124, página 200) muestra presencia de moléculas de agua y el termograma para este material (figura 126, página 201) no la refleja.

Otro método de caracterización muy valioso para nuestro estudio fueron los análisis térmicos, ya que además de proporcionar una descripción del comportamiento térmico de los diferentes complejos sintetizados permitió evidenciar la presencia de óxido de cinc no reactivo.

Las técnicas de caracterización presentadas nos indican la reactividad, el comportamiento térmico y otras características importantes del material, pero la técnica que nos puede dar la mayor información estructural es la difracción de rayos-X en muestra policristalina. Es importante mencionar que la metodología utilizada para identificar la estructura de los materiales obtenidos por vía molienda y molienda asistida con solvente es no es una técnica de determinación estructural, sólo permite hacer una identificación por comparación con patrón calculado de un modelo establecido (verdadera determinación estructural). Un elemento importante a considerar es el efecto que puede ejercer los procesos de presión, fricción en los materiales, en nuestro caso los materiales en forma de polvo. El cual puede producir deformaciones estructurales internas que influyen en el patrón de difracción del compuesto. Por ejemplo, disminuir o aumentar la intensidad de algunos máximos de

difracción, ensanchamiento de los máximos de difracción, entre otras. Cabe señalar, que la caracterización por la “metodología indirecta”, en muchos casos sólo permite tener una idea cercana de la verdadera estructura del material obtenido luego de la molienda. La forma más adecuada sería intentar determinar la estructura a partir del patrón de difracción, pero esta metodología también posee la desventaja que la morfología de la muestra (polvo de tamaño de partícula muy fino) no permite el uso de la misma. Hasta la fecha sólo se encuentran documentados tres reportes de complejos que utilizan esta metodología para la determinación estructural, dos de ellos presenta la estructura del fumarato de cinc^(o,47) y el otro describe la estructura del derivado de magnesio del compuesto farmacéuticamente activo naproceno.^(p) (*o* representa la referencia 2 del capítulo 2 y *p* representa la referencia 14 del capítulo 3).

6.7. Conclusiones generales.

Los resultados presentados muestran que las metodologías de síntesis por vía molienda y molienda asistida con solventes en condiciones adecuadas pueden ser una ruta de síntesis a considerar, debido a su efectividad y rapidez. La cual podría utilizarse como método de síntesis principal o como reacción de prueba que permita evidenciar la factibilidad para la obtención de un material (como lo han propuesto algunos autores).

Las diferentes experiencias realizadas indican que las reacciones vía molienda sin solvente en principio requieren que los reactivos posean algún grado de hidratación o que el subproducto de la reacción sea un compuesto líquido o gaseoso, el cual permita la solubilidad y movilidad de las especies químicas presentes. Estos resultados se ajustan al comportamiento esperado, el cual es reportado por varios autores.

Además de esto, se pudo apreciar que en algunos casos (reacciones a partir del ácido isonicotínico y el hidróxido de bario octahidratado) sólo requiere el contacto entre los compuestos de partida para que se active la reacción. Lo que sugiere que en principio antes de mostrar los resultados de una reacción como reacción mecanoquímica, por vía molienda

o molienda asistida con solvente se debería evaluar si la reacción es autosustentable, algunos ejemplos de esto lo presentaremos en el documento final.

Por su parte, las reacciones por vía molienda a partir del óxido de cinc con diferentes ácidos carboxílicos no presentaron reactividad. Lo que indica que la molienda manual no produjo las condiciones necesarias para alcanzar la energía de activación requerida en las reacciones intentadas.

Las moliendas asistidas con solvente entre el óxido de cinc y los ácidos carboxílicos utilizados evidenciaron que la reactividad se debe al efecto de solubilidad de los ácidos carboxílicos en los solventes utilizados. La solubilidad podría estar favorecida por los efectos de la disminución del tamaño de partícula y el calor transferido debido a la molienda.

Los resultados obtenidos sugieren que las reacciones realizadas en este trabajo transcurren en presencia de una fase líquida, en un sistema sólido-líquido. Esto es importante resaltar, ya que en muchos casos en la literatura se encuentra el término reacciones *mecanoquímicas*, las cuales se asocian a reacciones netamente en el estado sólido, sin considerar que las reacciones podrían estar transcurriendo en fase sólido-líquido o sólido-gas.

Por otra parte, cabe mencionar que algunos objetivos propuestos en el presente trabajo no pudieron ser alcanzados o perdieron pertinencia durante el transcurso del mismo. En particular la determinación estructural tal como fue planteada usando la metodología indirecta, es decir, comparar el patrón de polvo del material obtenido luego de la molienda y el patrón de polvo calculado a partir de datos de monocristal, ya que para los complejos de bario de los ácidos isonicotínico y adípico (materiales que habíamos considerados para tan fin) sus estructuras fueron reportadas durante la el transcurso del trabajo.

A pesar de que la reactividad entre materiales sólidos es conocida desde hace muchos años atrás, la aplicación de esta metodología es relativamente reciente en la síntesis de complejos meta-orgánicos. Materiales en los cuales se ha realizado gran esfuerzo en sus síntesis y caracterización, debido fundamentalmente a que este tipo de materiales han presentado varias aplicaciones tecnológicas. Tomando en cuenta los resultados presentados en este

trabajo y los reportados en la literatura consideramos pertinente ahondar más el estudio de éste tipo de metodologías de síntesis, con la finalidad de hacerlas cada vez más eficientes, lo que podría influir en su uso a nivel industrial.

6.8. Bibliografía.

1. Batten, S.R.; Harris, A.R.; *trans*-Tetraaquabis(pyridine-4-carboxylate- κ N)nickel(II). *Acta Cryst.* (2001), *Sect E57*, m7-m8
2. Dongwon Min,; Seung Soo Yoon,; Chag Yeon Lee,; Won Seok Han,; Soon W. Lee. Preparation and structure of a Two-dimensional Nickel-(Pyridine-2,5-dicarboxylate) coordination Polymer and [Ni(pyridine-4-carboxylic acid)₂(H₂O)₄] *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001, **22**, 1041-1044
3. Tian-Hui Ma,; Jie-Hui Yu, ; Ling Ye, ; Ji-Qing Xu, ; Tie-Gang Wang, ; Chang-Hai Lu. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and third-order non-linear optical property of a novel three-dimensional supramolecular network compound [Ni(IN)₂(H₂O)₄]. *J. Mol. Struct.* 2003, **654**, 47-53
4. Xiang-Ru Meng, ; Hong Xu, ; Yan Pan, ; Hong-Wei Hou. *Chinese J. Struct. Chem.* 2003, **22**, 359
5. ICDD. Powder Diffraction File. Editorial Staff. Pub. International Centre For diffraction Data. Swathmore, PA, USA. 2004
6. Anagtopoulos y colaboradores. *Can. J. Chem.* 1972, **50**, 1307. Reportado en la PDF-2 de la ICDD
7. Waizumi, K.; Takuno, M.; Fukushima, N., Masuda, H. Structure of Pyridine Carboxylate complexes of Cobalt(II) and Copper(II). *J. Coord. Chem.* 1998, **44**, 269-279
8. Jia, Hong-bin,; Jie-hui Yu,; Ji-qing Xu,; Ling Ye,; Wei jie Jing,; Tie-gang Wang,; Jia-ning Xu,; Xue-jian Qu,; Zeng-chun Li,; *Chem. Res. Chin. Univ.* 2002, **18**, 385.
9. Yan, Z.Q.; *trans*-Diaquabis(pyridine-4-carboxylato)Cobalt(II)dihydrate. *Acta Cryst.* 2004, **E60**, m116-m117.
10. Lin, C.Z-J.; Chui, S.S-Y.; Lo, S.M-F., Shek, F.L-Y.; Wu, Mingmei.; Suwinska, K.; Lipkowsk,i J.; Williams, I.D.; Physical Stability vs. Chemical Lability in microporous metal coordination polymers: a comparison of [Cu(OH)(INA)]_n and [Cu(INA)₂] : INA = 1,4-(NC₅H₄CO₂). *Chem.Commun.* 2002, 1642-1643
11. Lu, Tong-Bu.; Luck, R.L.; Interlocking frameworks. A consequence of enlarging spacers from 4-pyridine carboxylate to 4(4-pyridyl)benzoate. *Inorg.Chim.Acta* 2003, **351**, 345-355
12. Hongwei Hou,; Zhisahn Liu,; Zhengzhou Daxue Xuebao,; Lixueban(Chin.)(J.Zhengzhou Univ.(Sci.Ed.)) 2004, **36**, 71
13. Bing, Liu,; Qi, Yuan,; Two novel linear arrangement d¹⁰ hexamers with isonicotinic acid: Structures, blues luminiscent and semiconducting properties. *Inorg.Chem.Commun.* 2005, **8**, 1022-1024
14. Okabe,N.;Nakamura,T.;Fukuda,H.; Structure of the copper(II) complexes isonicotinic acid *ActaCryst.* Sect.C:Cryst.Struct.Commun. 1993, **49**, 1761-1764
15. Zhao-En Zhong, Dao-Feng Sun,; Jiegou Huaxue(Chin.)(Chinese J.Struct.Chem.)

- 2001, 20, 478
16. Weng, S.W.; Jiegou Huaxue(Chin.)(Chinese J.Struct.Chem.) 2003, 22, 495
 17. Das, B.K.; Bora, S.J.; Chakraborty, M.; Kalita, L.; Chakrabarty, R.; Barman, R.; *J.Chem.Sci.(Bangalore,India)* (2006), 118, 487
 18. Cingi, M.B.; Manfredotti, A.G.; Guastini, C.; Musatti, A., Nardelli, M.; *Gazz.Chim.Ital.* 1971, 101, 815
 19. Shen, Liang.; Liu, Jia-Geng.; Synthesis and crystal structure of zinc (II) complex with isonicotinate containing a three-dimensional hydrogen-bond network. *Chinese J.Struct.Chem.* 2001, **20**, 253
 20. Fronczek, F.R.; Zhang, Yixun.; Maverick, A.W.; *Private Communication.* 2004
 21. Liang, Cai yu.; Chung-Shan, Zuo.; Zhen-Feng, Chem.; *Chinese J.Struct.Chem.* 2005, 13, 504
 22. Evans, O. R.; Xiong, Ren-Gen.; Wang, Zhiyong.; Li, Wenbin. Crystal Engineering of Acentric Diamondoid Metal-Organic Coordination Networks. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, **38**, 536-538.
 23. Jinyu Sun.; Linhong Weng.; Yaming Zuo.; Jinxi Chen.; Zhenxia Chen.; Zhicheng Liu.; Dongyuan Zhao.; QMOF-1 and QMOF-2: Three-Dimensional Metal-Organic Open Frameworks with a Quartzlike Topology. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, **41**, 4471-4473.
 24. Yapan Yu.; Dongsheng Li.; Long Tang.; Jijiang Wang.; Xiao Gan Yang. Microporous 3-d chiral metal-organic framework with a quartzlike topology based on an achiral building unit. *J. Coord. Chem.* 2009, **62**, 2665-2674.
 25. Batten, S.R.; Harris, A.R.; *trans*-Tetraaquabis(pyridine-3-carboxylate-*N*)Nickel(II). *Acta Cryst., Sect.E:Struct.Rep.Online* 2001, 57, m9-m11.
 26. Wasson, A.E.; LaDuca, R.L. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and properties of two 3-D network nickel nicotinate coordination polymer: $[\text{Ni}_4(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{nicotinate})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{nicotinate})_4(4,4'\text{-bpy})]$. *Polyhedron* 2007, **26**, 1001-1011.
 27. Cotton, F.L.; Wilkinson, G.; *Química Inorgánica Avanzada.* 1976. Quinta reimpresión. Editorial Limusa, S.A. Mexico.
 28. Anagnostopoulos, A.; Drew, M.G.B.; Walton, R.A.; The crystal structure of cobalt(II) nicotinate tetrahydrate: a non-classical zwitterion. *J.Chem.Soc.D.* 1969, 1241-1242
 29. Hong-Bin Jia, Jie-Hui Yu, Ji-Qing Xu, Ling Ye, Hong Ding, Wei-Jie Jing, Tie-Gang Wang, Jia-Ning Xu, Zeng-Chun Li. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel supramolecular network compound of a $\text{Co}(\text{NIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ with molecular ladder hydrogen bond chains. (INA) = nicotinate. *J.Mol.Struct.* 2002, **641**, 23-27
 30. Jie-Hui Yu, Jing Lu, Yan Xu, Xiao Zhang, Ji-Qing Xu. Supramolecular structures and fluorescence properties of three transition-metal complexes. *Inorg.Chim.Acta* 2006, **359**, 3205-3211
 31. Vargová, Z.; Zeleňák, V.; Císarová, I.; Györyová, K. Correlation of thermal and spectral properties of zinc(II) complexes of pyridinecarboxylic acid with their crystal structures. *Thermochimica Acta.* 2004, 423, 149-157
 32. Kenar, A.; Arici, C.; Atakol, O.; Ulku, D. Crystal Structure of Dinicotinate-tetraqua-Copper(II). *Anal.Sci.* 1999, 15, 399-400

33. Cingi, M.B.; Domiano, P.; Guastini, C.; Musatti, A.; Nardelli, M. *Gazz.Chim.Ital.* 1971, 101, 455
34. Sabirov, V.Kh.; Batsanov, A.S.; Struchkov, Yu.T.; Aleksandrov, G.G. *Koord.Khim.(Russ.)Coord.Chem.* 1984, 10, 1115
35. Broderick, W.E.; Pressprich, M.R.; Geiser, U., Willett, R.D., Legg, J.I. Characterization of an Air-Stable Chromium(II) Dinicinate Complex: *trans-[Cr^{II}(nic)₂(H₂O)₄]*. *Inorg.Chem.* 1986, 25, 3372-3377
36. Cotton, F.A.; Falvello, J.F.; Olhausen, E. L., Murilo, C.A.; Quesada, J.F., *Solid solutions of a Jahn-Teller compound in an undistorted host. 2. High-spin, six-coordinate Cr⁺² without Jahn-Teller distortion.* *Z.Anorg. Allog.Chem.* 1991, 598, 53-70
37. Gyoryova, K.; Skorsepa, J.; Smolander, K.; Melnik, M. Proc.15 Conf.Coord.Chem. 1995,173
38. Hong-yan Mao, Zong-pei Zhang, Hong-yun Zhang, Chen Xu, En-bo Wang, Qing-an Wu, Yu Zhu. *Chem.Res.Chin.Univ.* 2004, 20, 377
39. Jing Lu, Kui Zhao, Qian-Rong Fang, Ji-Qing Xu, Jie-Hui Yu, Xiao Zhang, Hai-Ying Bie, Tie-Gang Wang. *Synthesis and Characterization of four Novel Supramolecular Compounds Based on Metal Zinc and Cadmium.* *Cryst.Growth Des.* 2005, 5(3), 1091-1098
40. Cambridge Crystallographic Data Center. (CCDC). 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ. England.
41. Silverstein, R.; Bassler, G.; Morrill, T.; *Identificación sistemática de compuestos orgánicos.* Editorial Diana. Mexico. 1980.
42. Krishnamurthy, D.; Murugavel, R.; Reaction of 1,3,5-benzentricarboxylic acid with Zn(II) ion in the presence of added amines: Isolation and structure determination of Zinc coordination polymers with tetrahedral and octahedral zinc centre. *Indian Journal of Chemical.* 2003, 42A, 2267-2276
43. Majunder, A.; Shit, S.; Batten, S. R.; Pilet, G.; Luneau, D.; Daro, N.; sutter, J.-P.; Chattopadhyay, N.; Mitra, S.; Synthesis Structure and fluorescence of two novel manganese (II) and zinc (II)-1,3,5-benzene tricarboxylate coordination polymers: Extended 3D supramolecular architectures stabilised by hydrogen bonding. *Inor. Chim. Acta*, 2005, 358, 3855-3864
44. Rosado, P.; Ruhlandt-Senge, K.; Synthesis, characterization, and crystal structure of the 3-D metal organic framework {[Ba(in)(H₂O)₆][in]}. *J. Coord. Chem.*; 2011, 64, 186-193.
45. Grzesiak, M.; Rafaska-Lasocha, A.; Lasocha, W.; Synthesis and XRPD studies of new barium dicarboxylates. *Powder Diffraction.* 2011, 26(1), 53-65.
46. Grzesiak, M.; Nitek, W.; Rafaska-Lasocha, A.; Lasocha, W.; Investigations of new barium dicarboxylates.; *Z. Kristallogr.* 2012, 227, 629-634.
47. Fujii, K.; Garay, A.I.; Hill, J.; Sdircea, E.; Pan, Z.; Xu, M.; Apperley, D.C.; Jaes, S.; Harris, K., Direct Structure elucidation by powder X-ray diffraction of a metal-organic framework material prepared by solvent-free grinding. *Chem. Commun.* 2010, 46, 7572-7574.

Capítulo 7

Material suplementario

www.bdigital.ula.ve

Material suplementario A

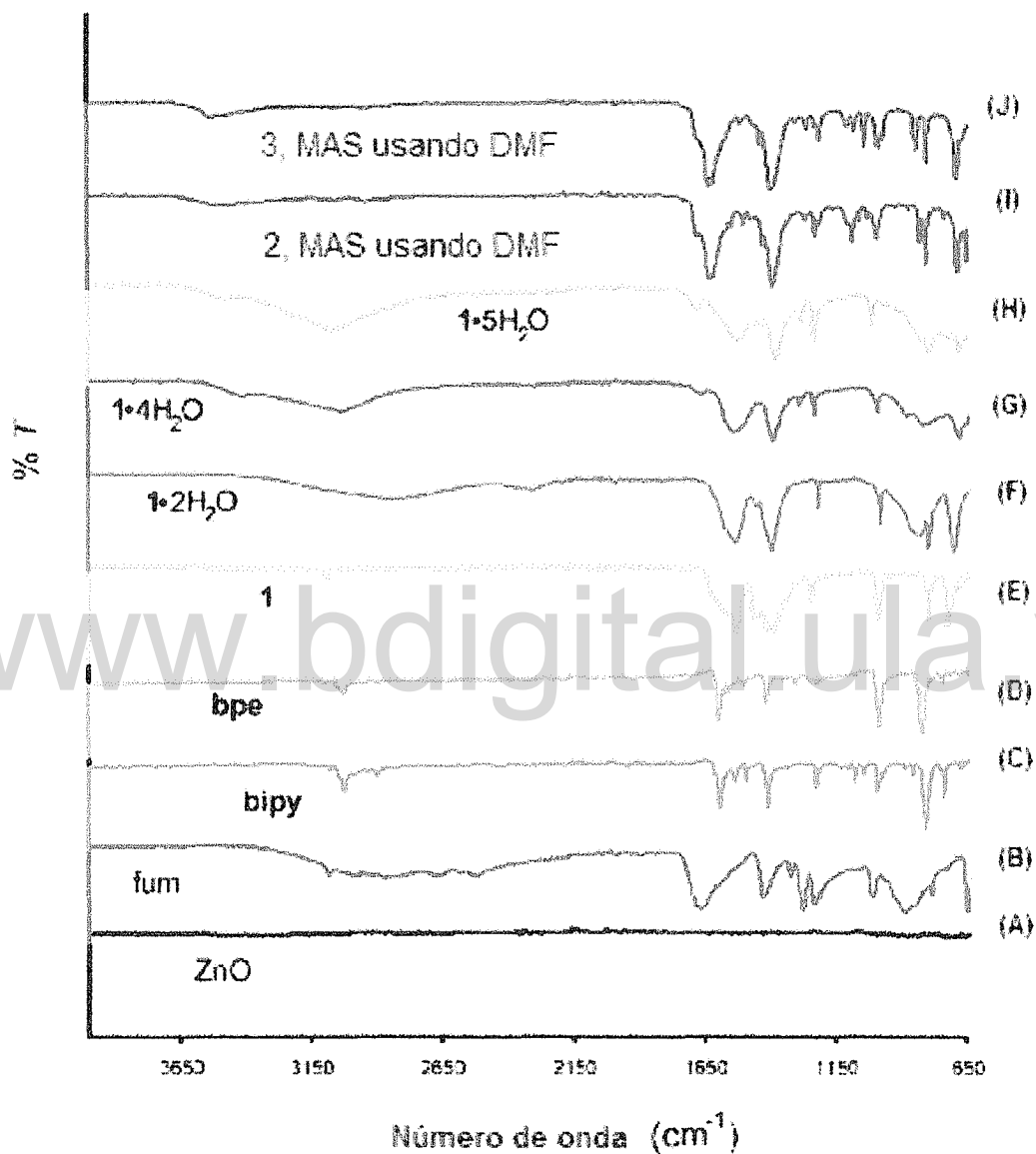


Figura A1. Comparación por espectroscopia infrarroja de los polímeros de coordinación, MOF y reactivos de partida. Figura tomada de la referencia 15.

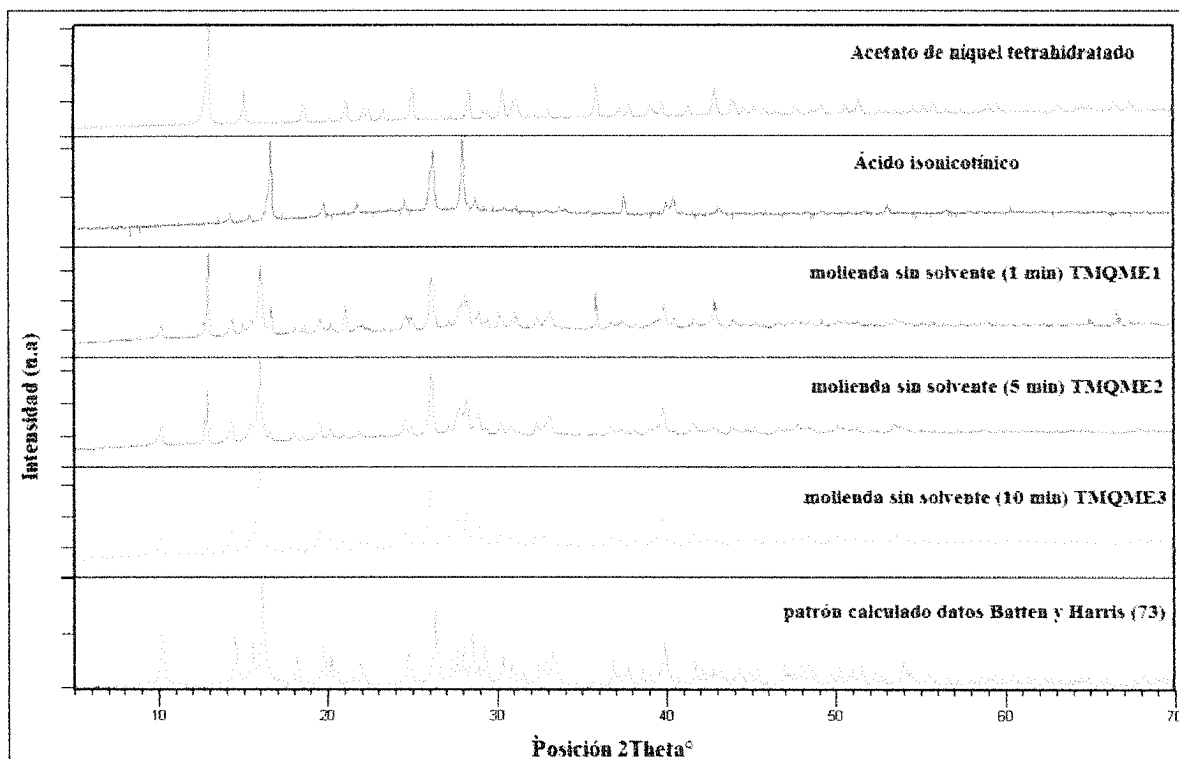


Figura A2. Comparación entre los patrones de difracción tanto de los reactivos (acetato de níquel tetrahidratado y ácido isonicotínico) de partida como de los materiales en estudio y el patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal reportados por Batten, S.R.; Harris, A.R. De arriba hacia abajo patrón del acetato de níquel tetrahidratado, ácido isonicotínico, TMQME1, TMQME2, TMQME3, patrón de polvo calculado tomando los datos de monocristal reportados por Batten y Harris⁽⁷³⁾.

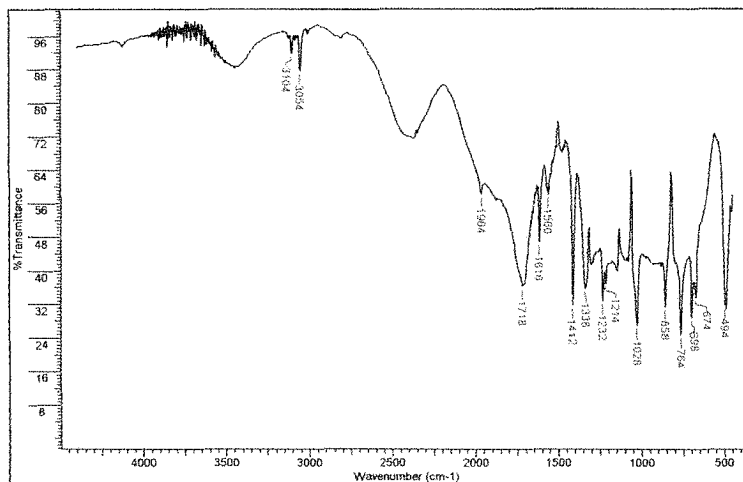


Figura A3.1. Espectro infrarrojo del ácido isonicotínico

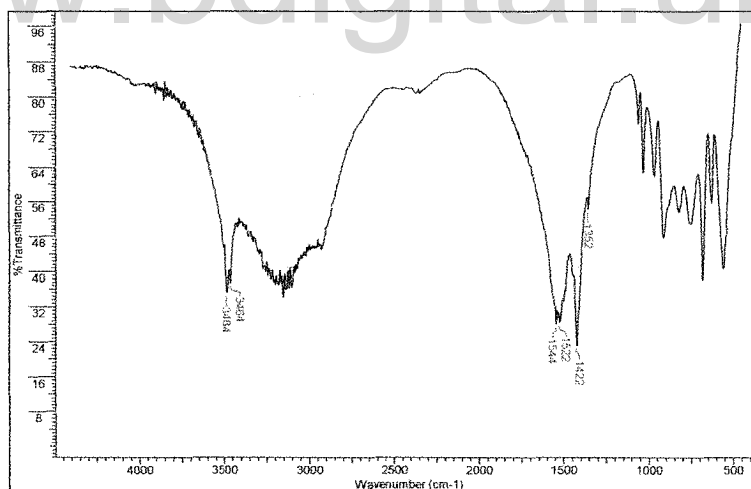


Figura A3.2. Espectro infrarrojo de acetato de níquel tetrahidratado

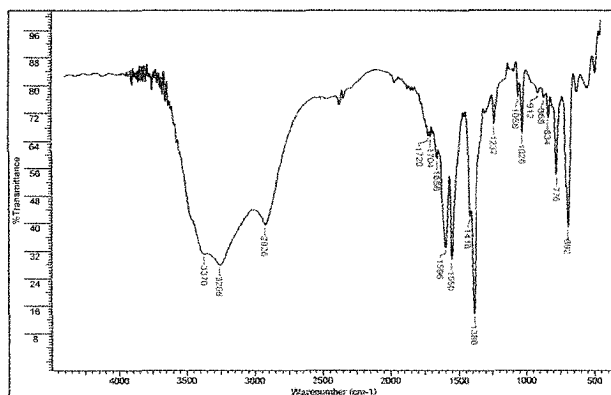


Figura A3.3. Espectro infrarrojo del complejo de níquel del ácido isonicotínico (1 min de molienda)

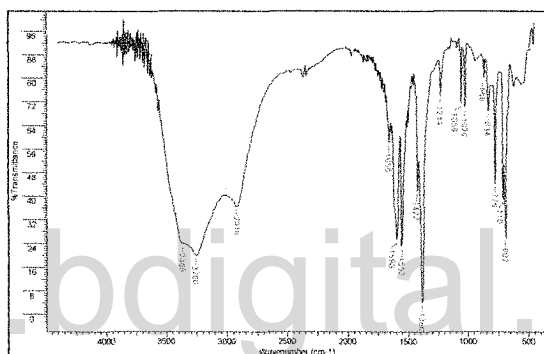


Figura A3.4. Espectro infrarrojo del complejo de níquel del ácido isonicotínico (5 minutos de molienda)

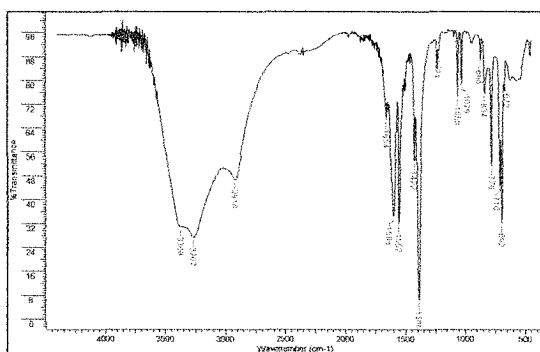
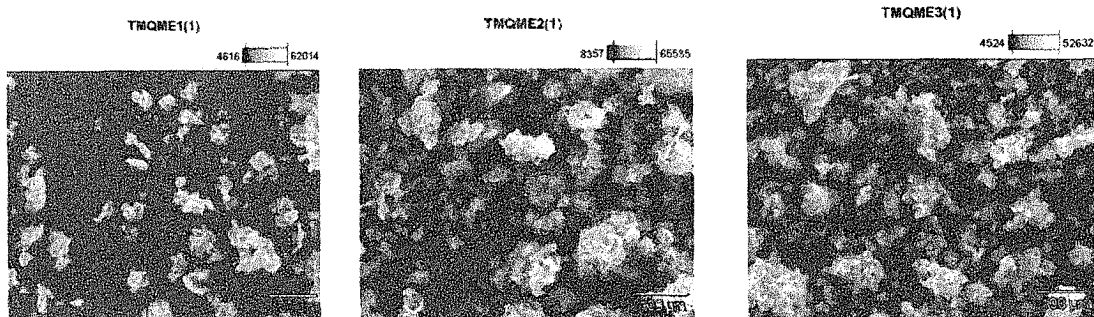
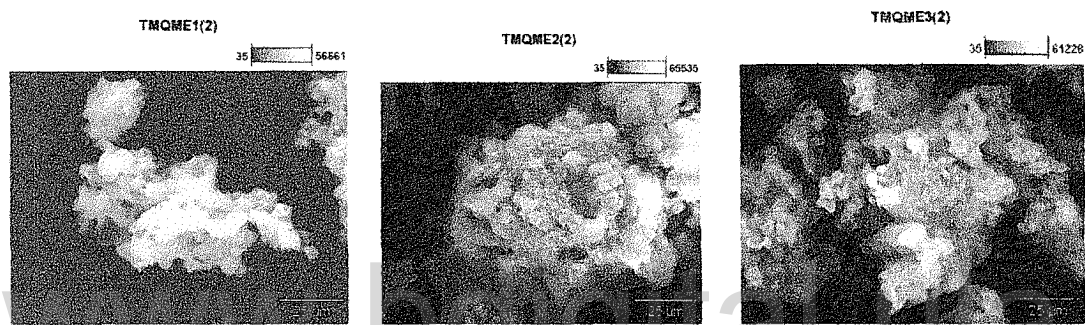


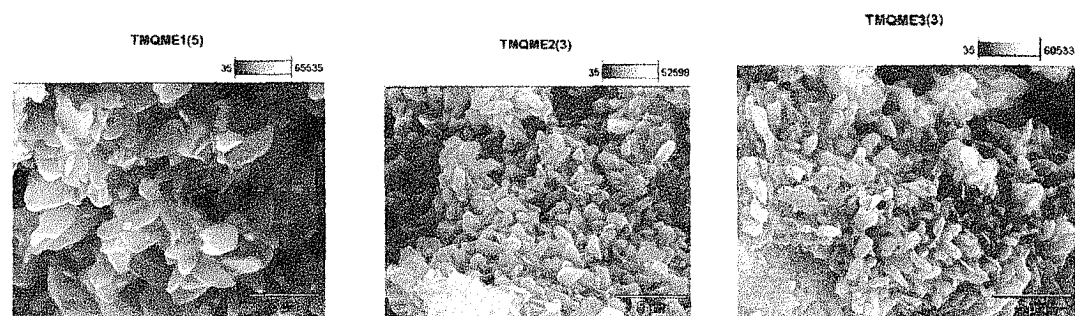
Figura A3.5. Espectro infrarrojo del complejo de níquel del ácido isonicotínico (10 minutos de molienda)



Magnificación 500X



Magnificación 2500X



Magnificación 15000X

Figuras A4. Micrografías asociadas al complejo de níquel del ácido isonicotínico a diferentes grados de magnificación.

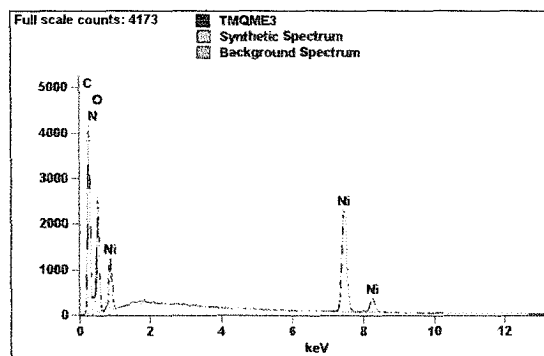
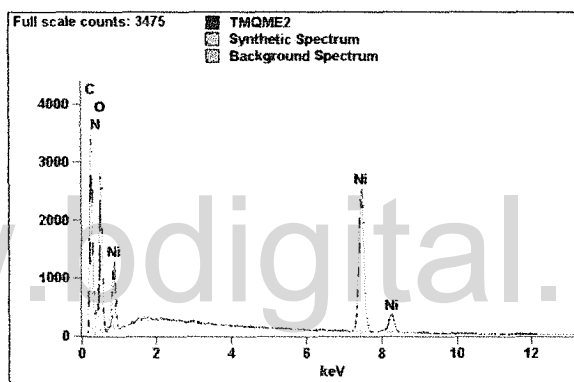
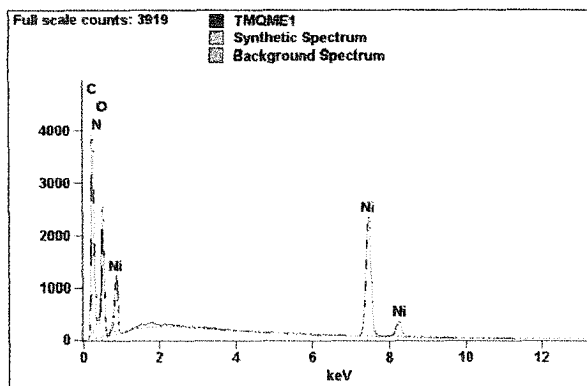


Figura A5. Espectros de rayos-X para los isonicotinatos de níquel tetrahidratados sintetizados a diferentes tiempos de molienda (TMQME1, 1 minuto.; TMQME2, 5 minutos.; TMQME3, 10 minutos)

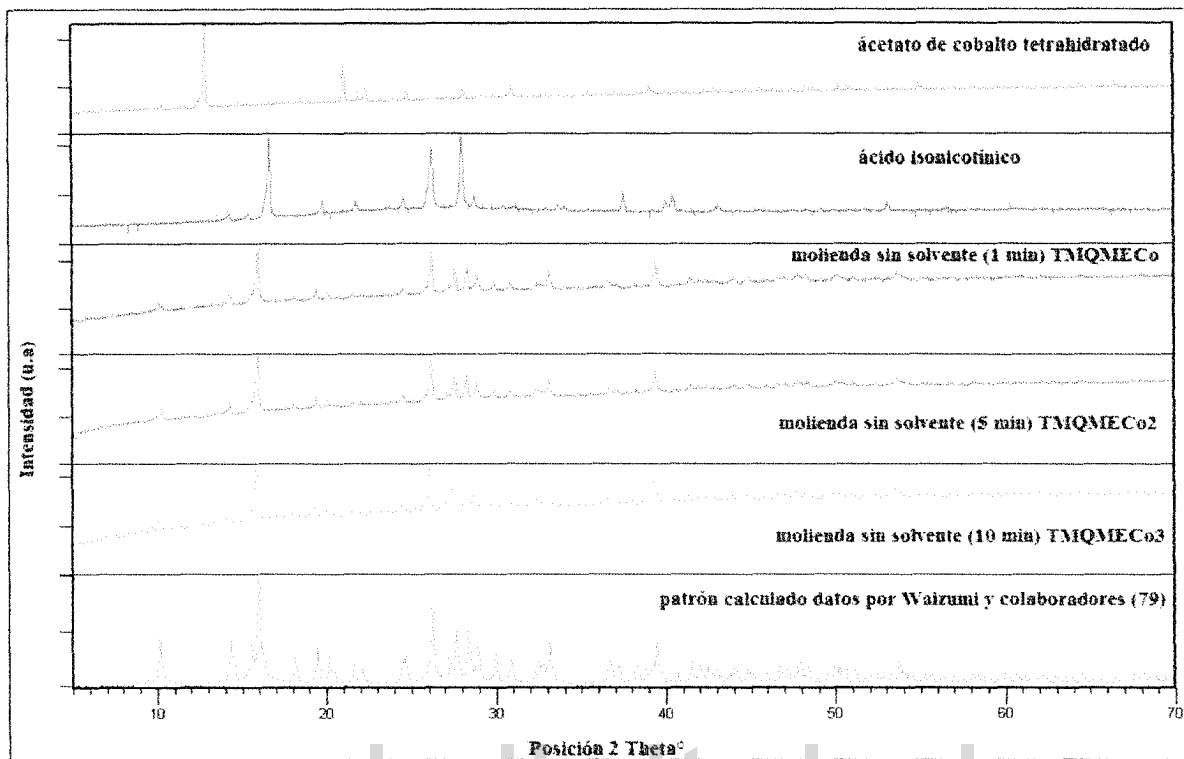


Figura A6. Comparación entre los patrones de difracción tanto de los reactivos (acetato de Cobalto tetrahidratado y ácido isonicotínico) de partida como de los materiales en estudio y el patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal reportados por Waizumi y colaboradores⁽⁷⁾. De arriba hacia abajo patrón del acetato de cobalto tetrahidratado, ácido isonicotínico, TMQMECo1, TMQMECo2, TMQMECo3, patrón de polvo calculado tomando los datos de monocristal reportados por Waizumi y colaboradores.

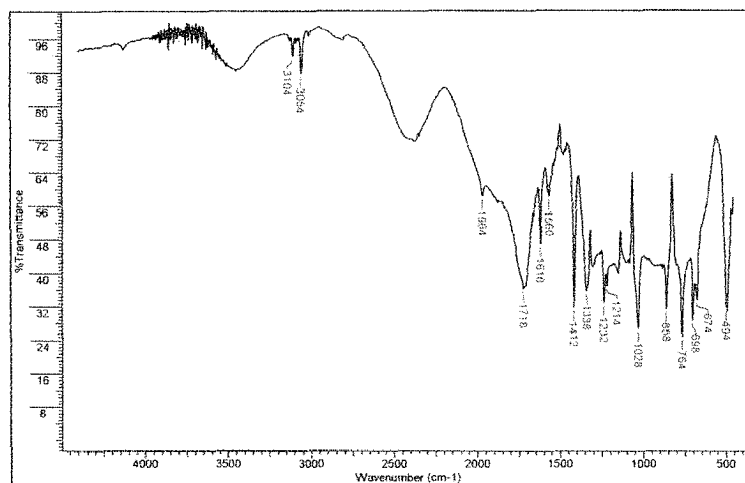


Figura 7A.1. Espectro infrarrojo del ácido isonicotínico

www.bdigital.ula.ve

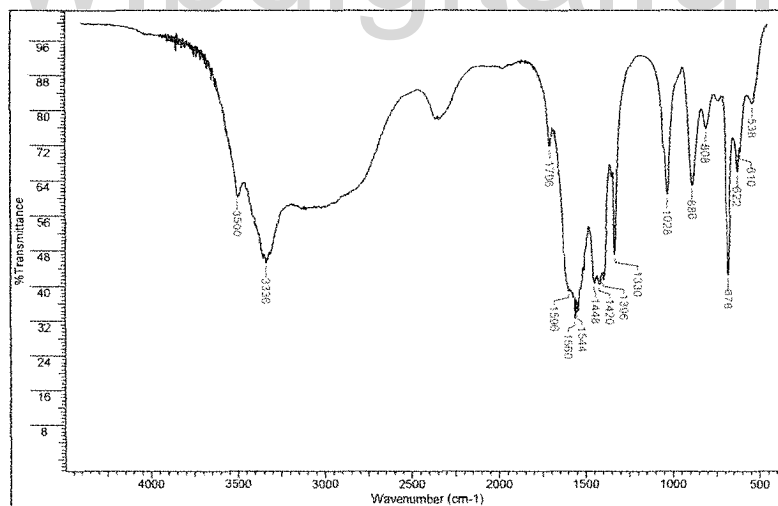


Figura A7.2. Espectro infrarrojo del acetato de cobalto tetrahidratado

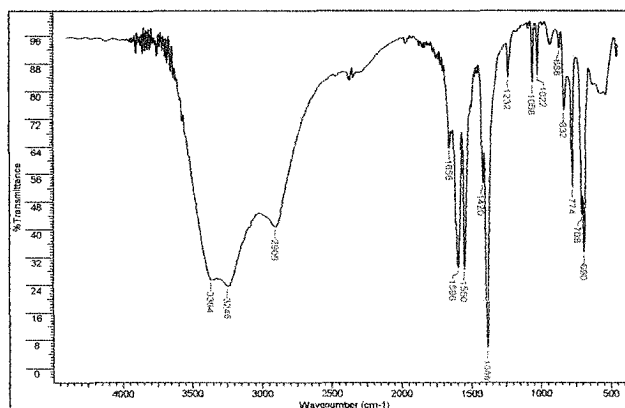


Figura A7.3. Espectro infrarrojo del complejo de cobalto del ácido isonicotínico (1 min de molienda)

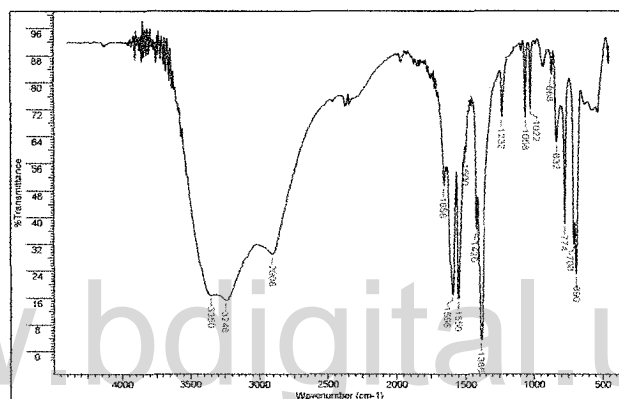


Figura A7.4. Espectro infrarrojo del complejo de cobalto del ácido isonicotínico (5 min de molienda)

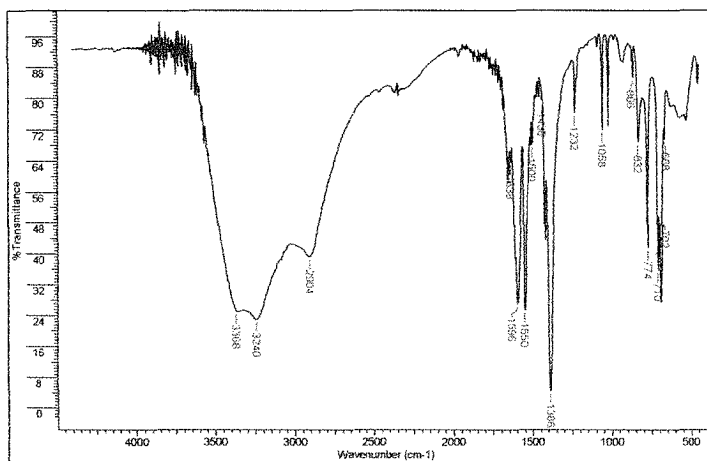
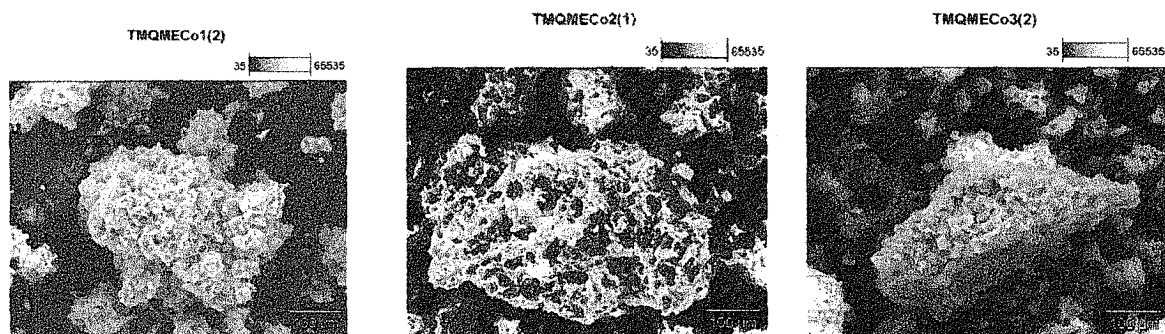
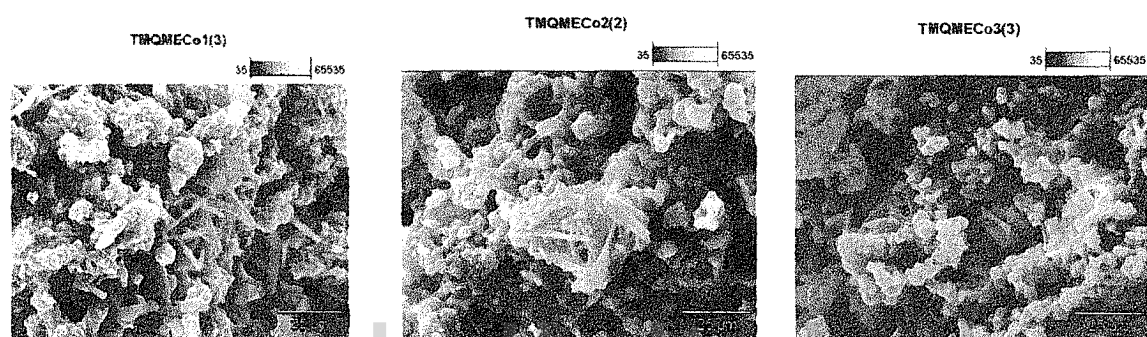


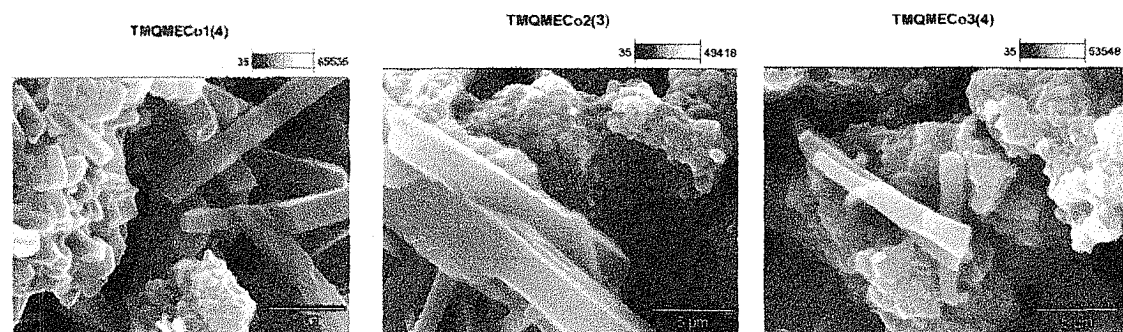
Figura A7.5. Espectro infrarrojo del complejo de cobalto del ácido isonicotínico (10 min de molienda)



Magnificación 500X



Magnificación 2500X



Magnificación 15000X

Figura A8. Micrografías de los materiales luego de las moliendas sin solvente para la síntesis del complejo trans-bis(isonicotinato) de cobalto (ii)

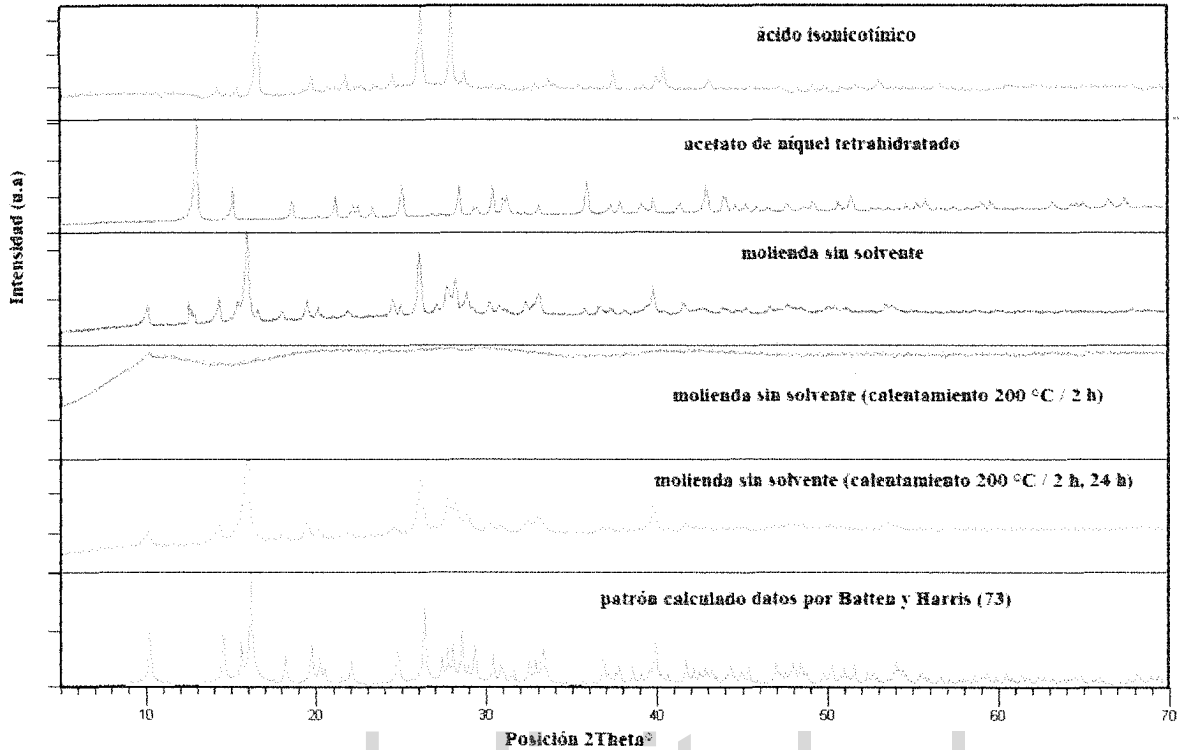


Figura A9 .Molienda sin solvente del complejo de níquel del ácido isonicotínico. De arriba hacia abajo ácido isonicotínico, acetato de níquel tetrahidratado, molienda sin solvente sin tratamiento térmico (5 minutos de molienda), muestra del material sometido a calentamiento de 200 °C por 2 horas (material verde), material con tratamiento térmico luego de 24 horas en reposo (material azul), patrón de polvo calculado a partir de los datos reportados por Batten Harris⁽⁷³⁾.

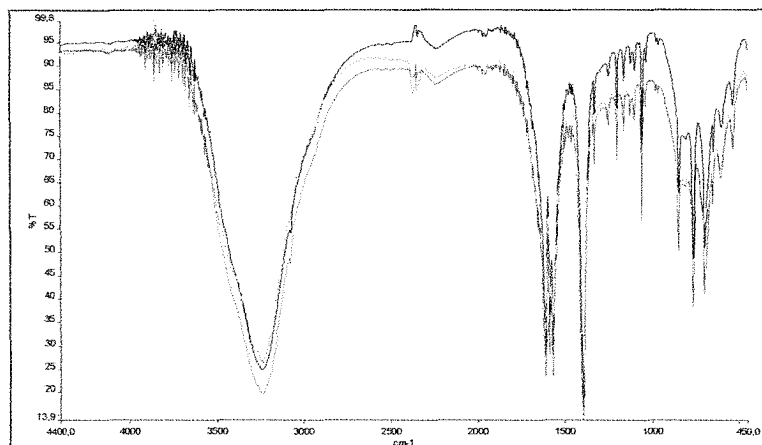


Figura A10. Superposición de los espectros infrarrojos TMQNiNi10, TMQNiNi20, TMQNiNi30

www.bdigital.ula.ve

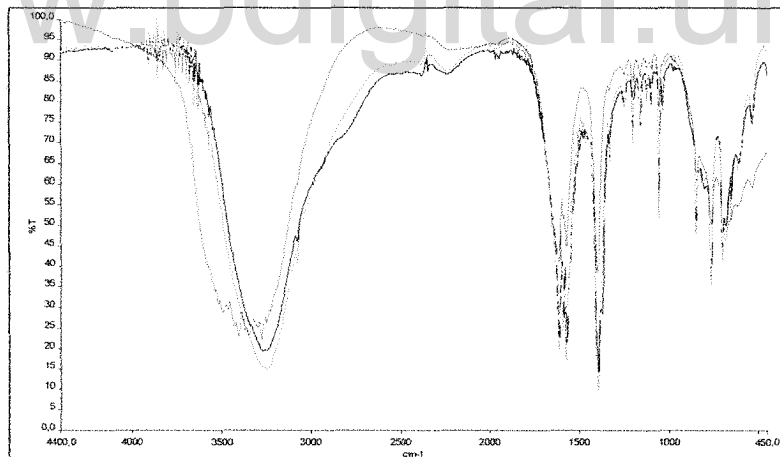


Figura A11. Superposición de los espectros infrarrojos TMQNiCo10, TMQNiCo20, TMQNiCo30

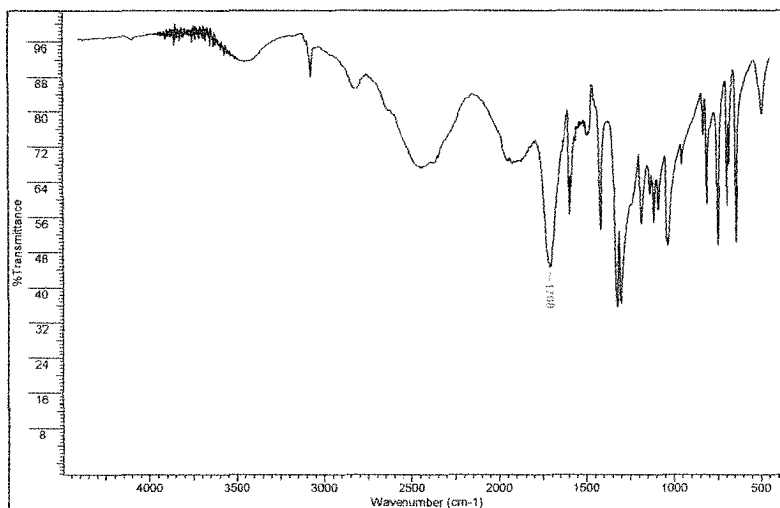


Figura A12.1. Espectro del ácido 3-piridincarboxílico (ácido nicotínico).

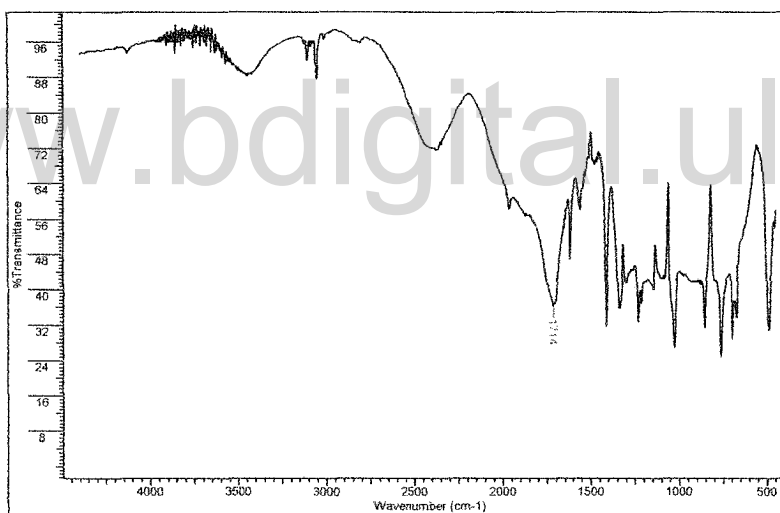


Figura A12.2. Espectro infrarrojo del ácido 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico).

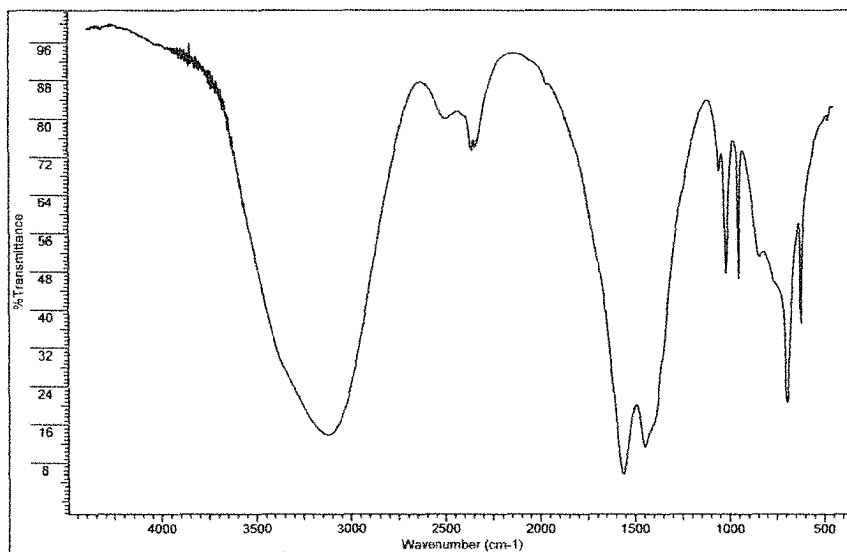


Figura A12.3. Espectro infrarrojo del acetato de zinc dihidrato.

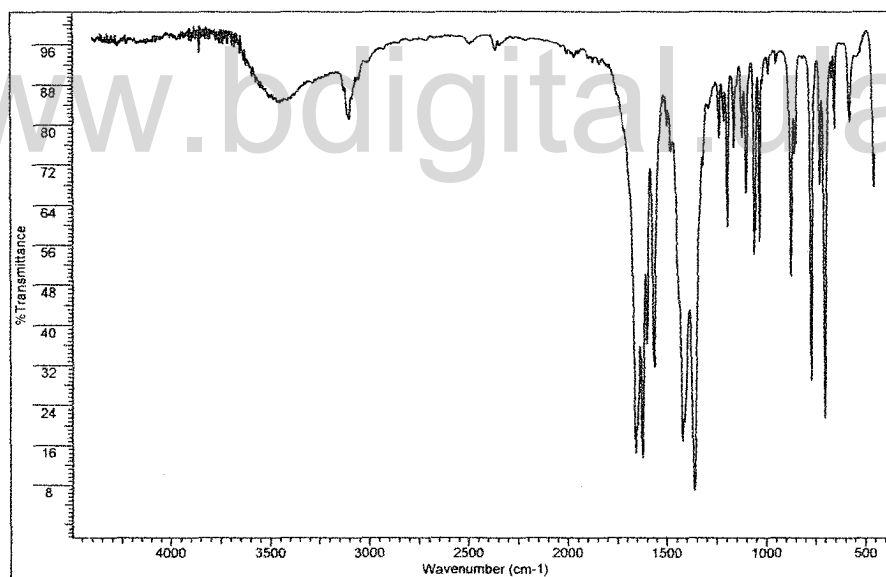


Figura A12.4. Espectro infrarrojo del material sintetizado vía molienda sin solvente.

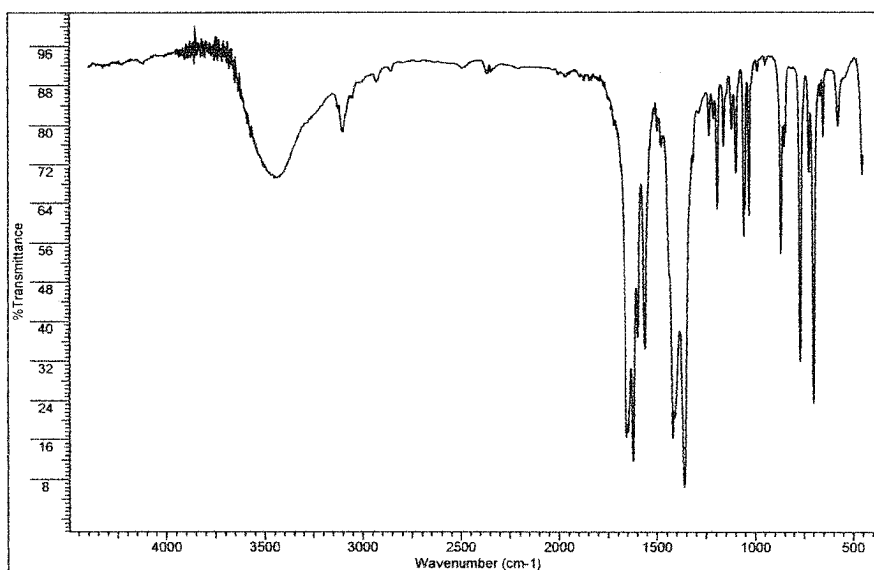


Figura A12.5. Espectro infrarrojo del material sintetizado adicionando agua.

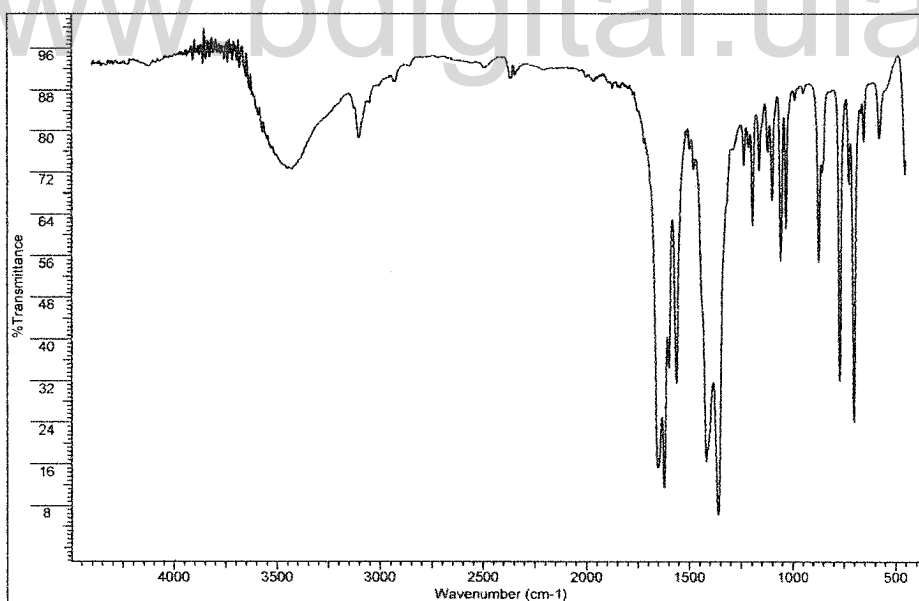


Figura A12.6. Espectro infrarrojo del material obtenido utilizando etanol.

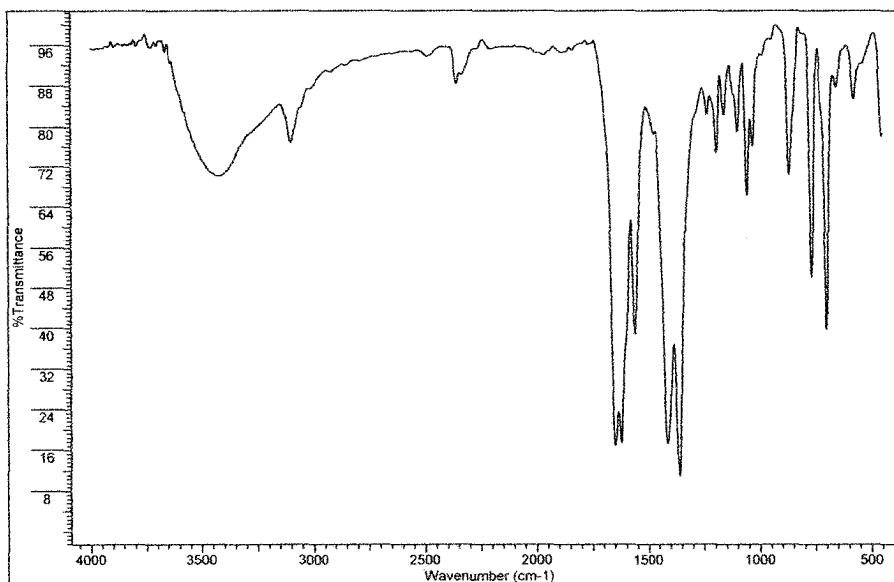


Figura A12.7. Espectro infrarrojo del material sintetizado utilizando n-heptano.

Tabla A. Bandas de absorción en el infrarrojo reportadas en la literatura para el complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$ y registradas para las diferentes experiencias.

	OH agua	=CH	COO asi (iso)	COO asi (nic)	C=C	C=N	COO sim (nic)	COO sim (iso)	C-H	C-H plano	C-H Fuera Del plano	C-H	OCO	OCO
Ref. (7)	3434	3126	1645	1618	1597	1560	1401	1359	1191	1055	869	769	699	651
Ref. (10)	3422		1651	1619	1597	1561	1417	1359					699	
TMQ	3444	3100	1654	1620	1598	1560	1420	1360	1192	1060	870	768	700	652
TMQ agua	3450	3100	1654	1620	1598	1562	1420	1360	1192	1060	870	768	700	652
TMQ etanol	3444	3100	1652	1620	1598	1562	1420	1360	1192	1058	870	768	700	652
TMQ heptano	3426	3100	1648	1622		1562	1412	1360	1192	1056	868	768	700	654

Diferencias de los estiramientos asimétricos y simétricos de los iones carboxilatos (calculadas a partir de valores promedios).

$$\text{Isonicotinato } \Delta v_{\text{asi}} - v_{\text{sim}} = 1652 - 1360 = 292$$

$$\text{Nicotinato } \Delta v_{\text{asi}} - v_{\text{sim}} = 1620 - 1418 = 202$$

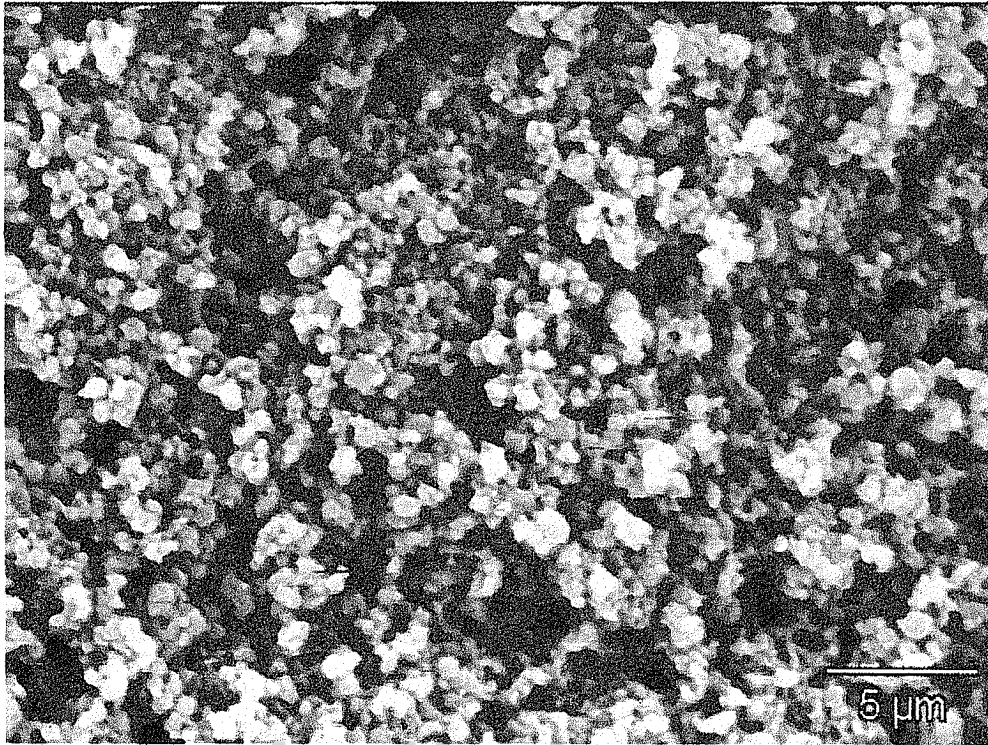


Figura A13. Micrografía (X10000) del material sintetizado utilizando gotas de agua.

Material suplementario A

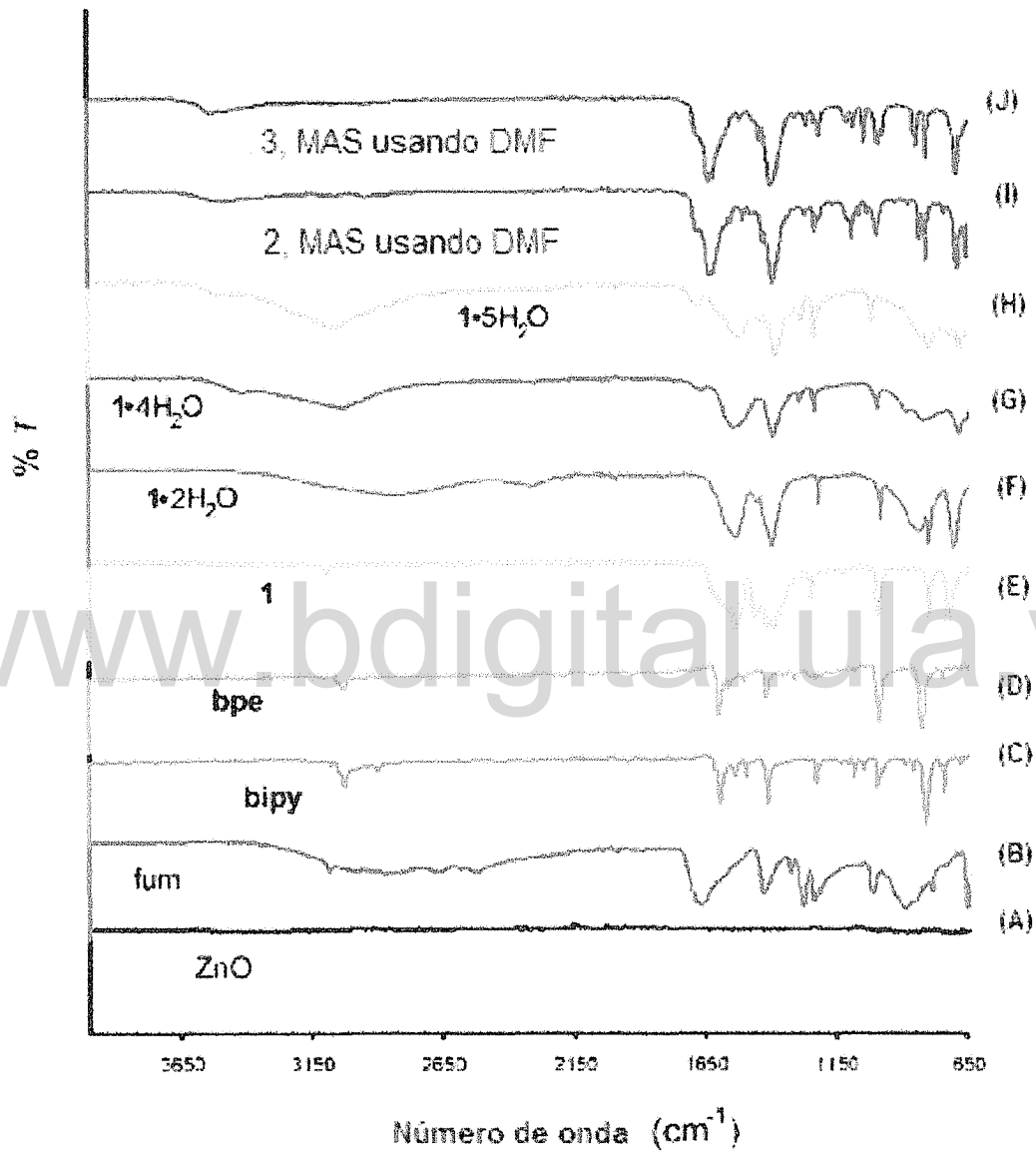


Figura A1. Comparación por espectroscopia infrarroja de los polímeros de coordinación, MOF y reactivos de partida. Figura tomada de la referencia 15.

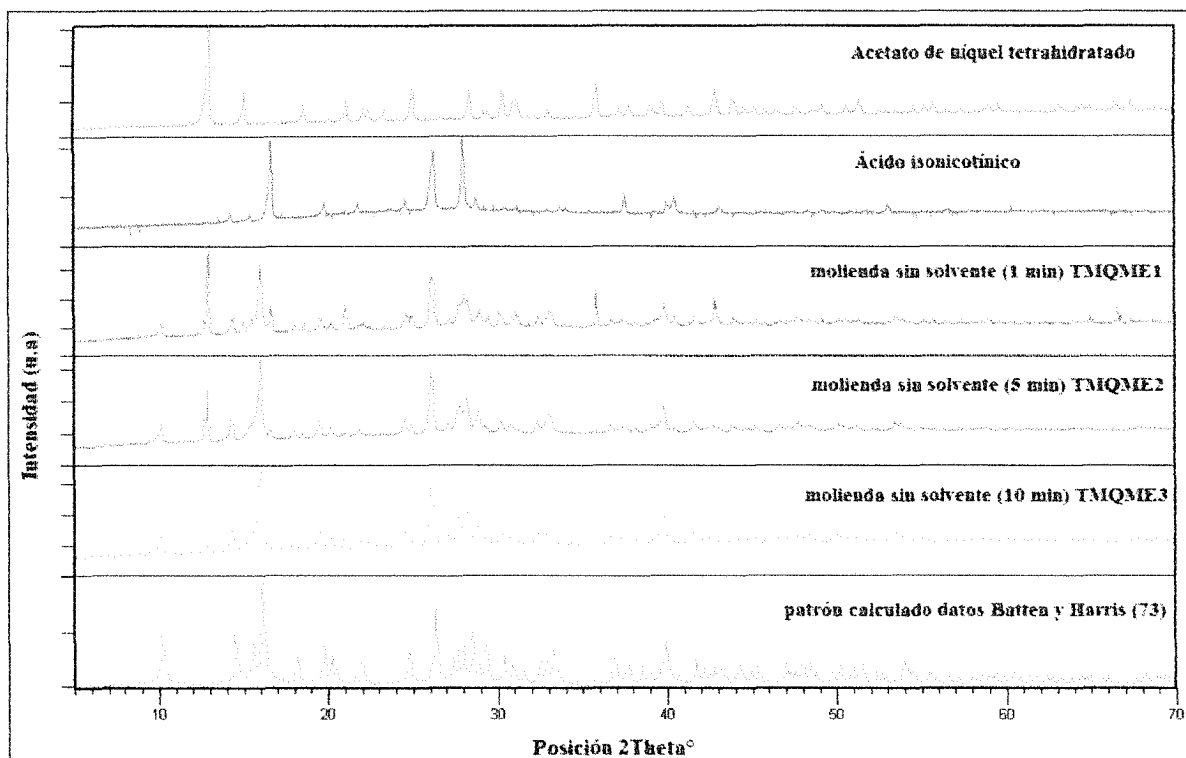


Figura A2. Comparación entre los patrones de difracción tanto de los reactivos (acetato de níquel tetrahidratado y ácido isonicotínico) de partida como de los materiales en estudio y el patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal reportados por Batten, S.R.; Harris, A.R. De arriba hacia abajo patrón del acetato de níquel tetrahidratado, ácido isonicotínico, TMQME1, TMQME2, TMQME3, patrón de polvo calculado tomando los datos de monocristal reportados por Batten y Harris⁽⁷³⁾.

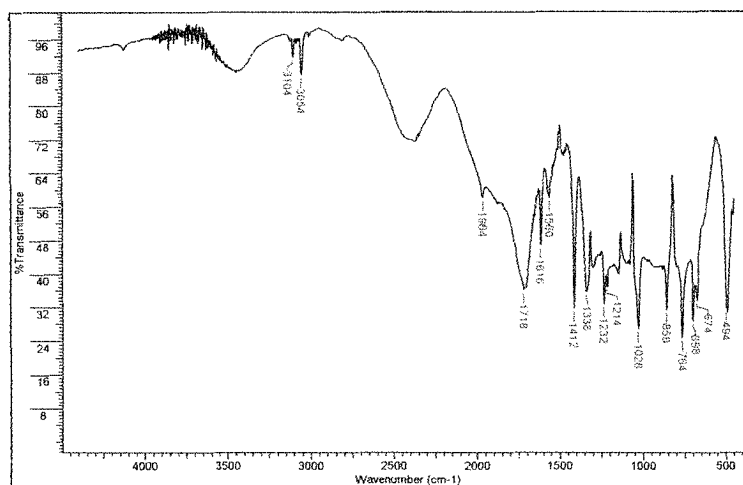


Figura A3.1. Espectro infrarrojo del ácido isonicotínico

www.bdigital.ula.ve

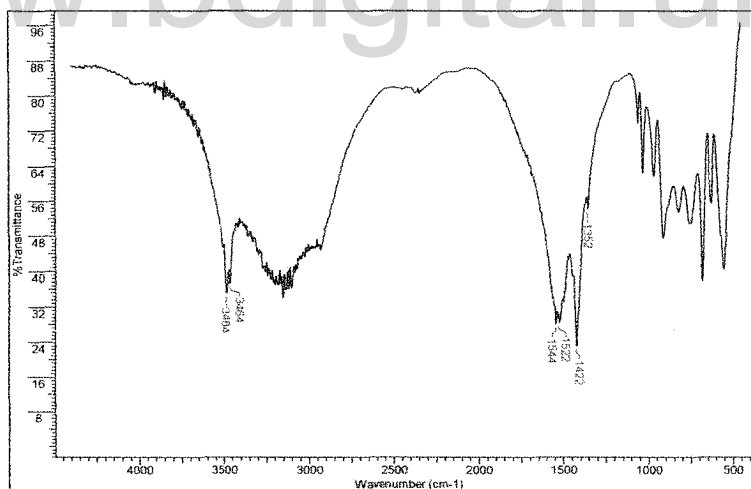


Figura A3.2. Espectro infrarrojo de acetato de níquel tetrahidratado

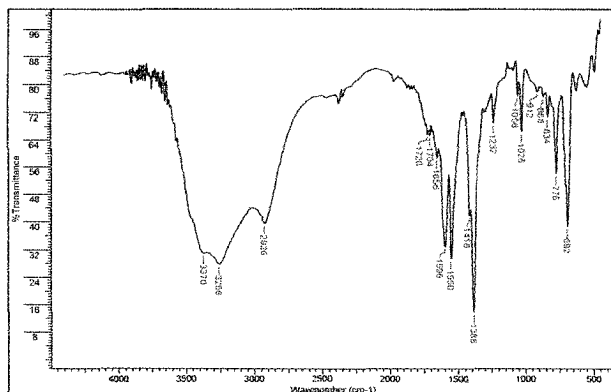


Figura A3.3. Espectro infrarrojo del complejo de níquel del ácido isonicotínico (1 min de molienda)

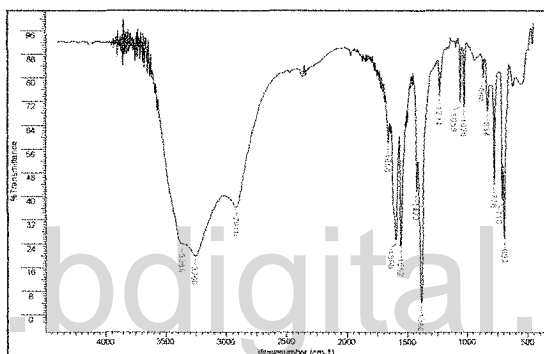


Figura A3.4. Espectro infrarrojo del complejo de níquel del ácido isonicotínico (5 minutos de molienda)

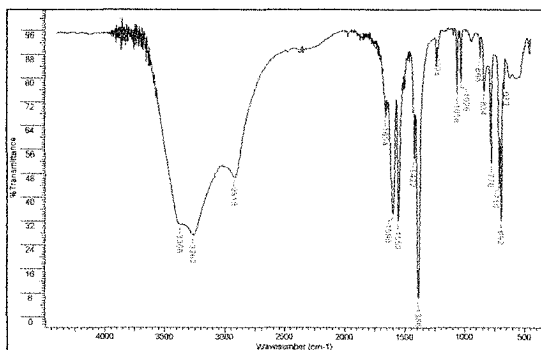
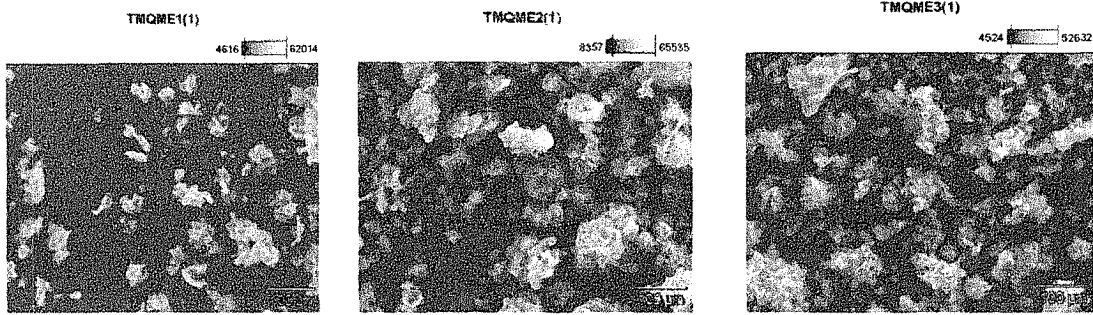
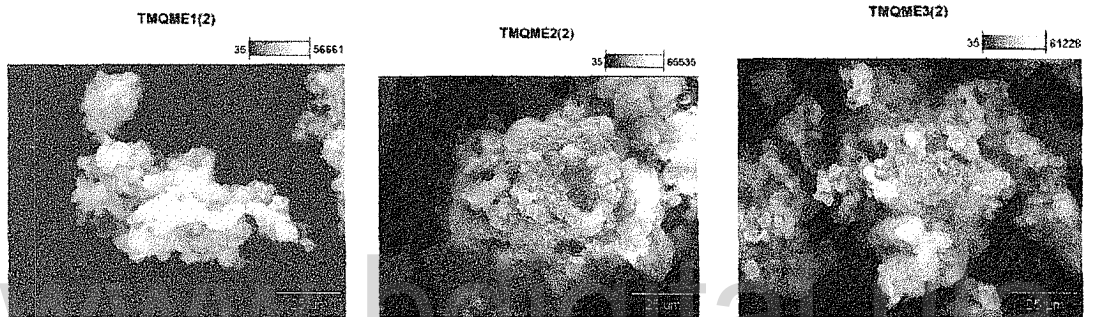


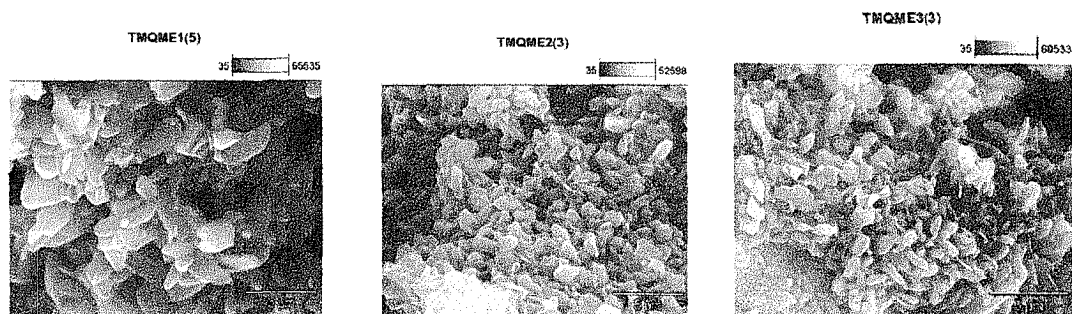
Figura A3.5. Espectro infrarrojo del complejo de níquel del ácido isonicotínico (10 minutos de molienda)



Magnificación 500X



Magnificación 2500X



Magnificación 15000X

Figuras A4. Micrografías asociadas al complejo de níquel del ácido isonicotínico a diferentes grados de magnificación.

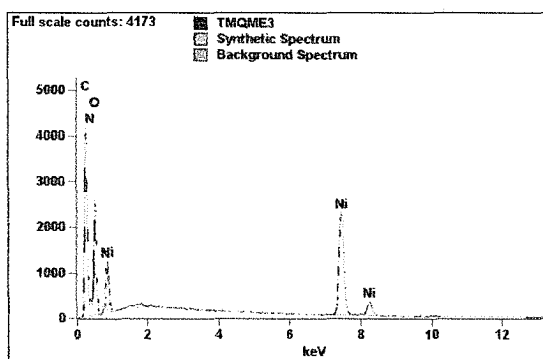
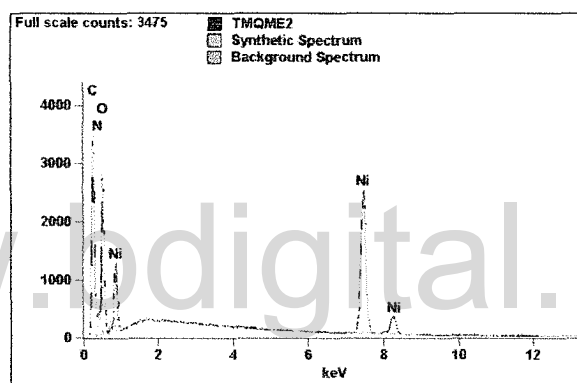
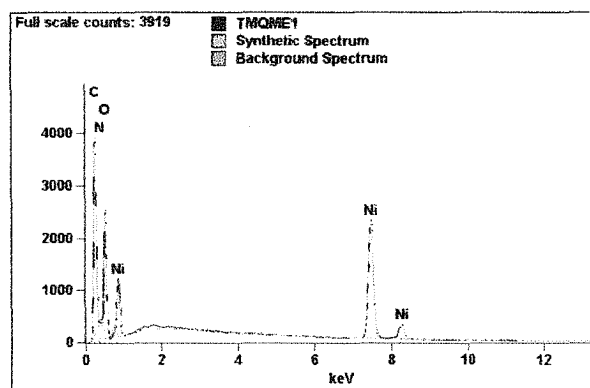


Figura A5. Espectros de rayos-X para los isonicotinatos de níquel tetrahidratados sintetizados a diferentes tiempos de molienda (TMQME1, 1 minuto.; TMQME2, 5 minutos.; TMQME3, 10 minutos)

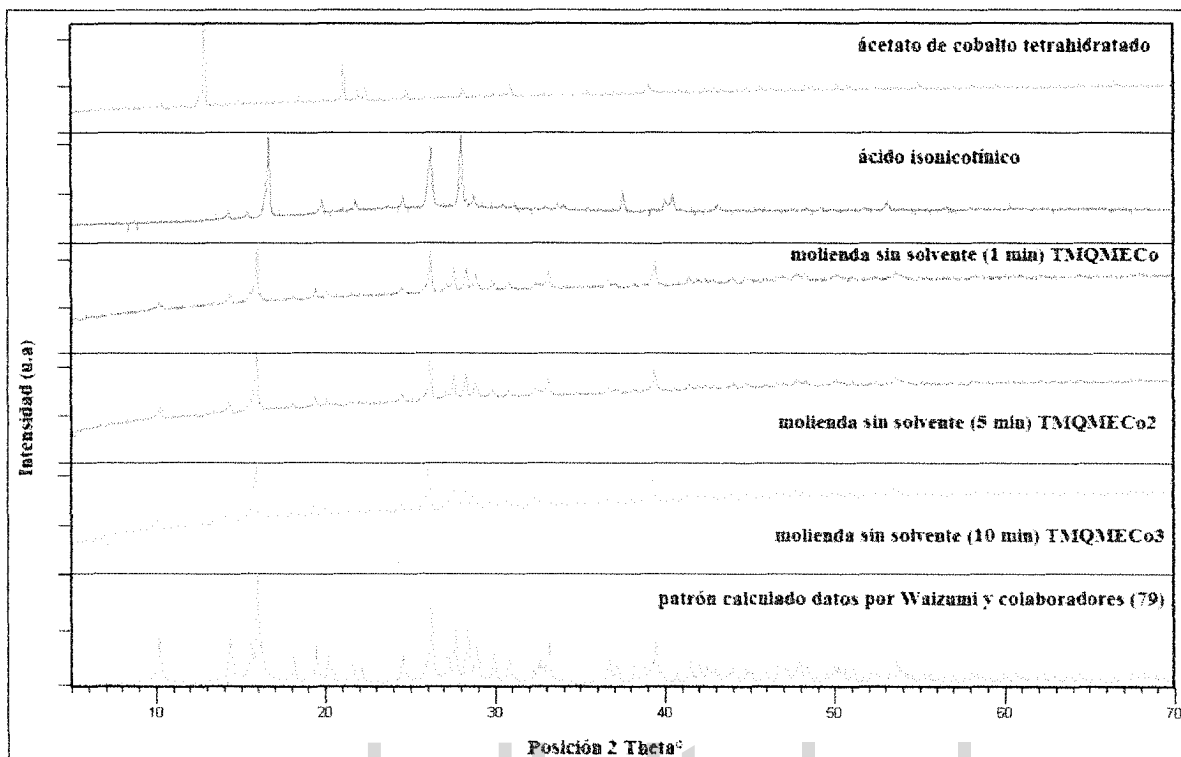


Figura A6. Comparación entre los patrones de difracción tanto de los reactivos (acetato de Cobalto tetrahidratado y ácido isonicotínico) de partida como de los materiales en estudio y el patrón de polvo calculado a partir de los datos de monocristal reportados por Waizumi y colaboradores⁽⁷⁾. De arriba hacia abajo patrón del acetato de cobalto tetrahidratado, ácido isonicotínico, TMQMECo1, TMQMECo2, TMQMECo3, patrón de polvo calculado tomando los datos de monocristal reportados por Waizumi y colaboradores.

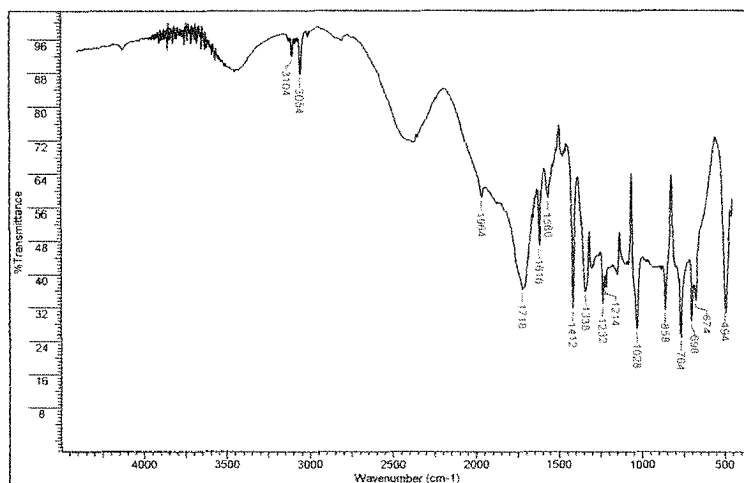


Figura 7A.1. Espectro infrarrojo del ácido isonicotínico

www.bdigital.ula.ve

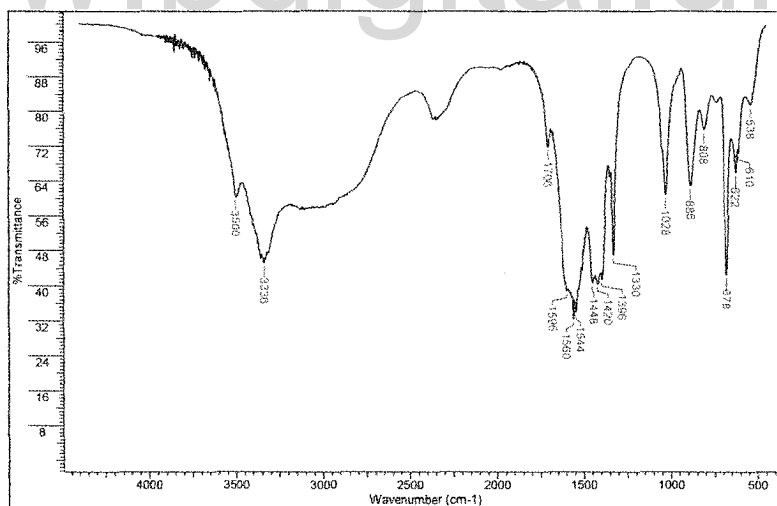


Figura A7.2. Espectro infrarrojo del acetato de cobalto tetrahidratado

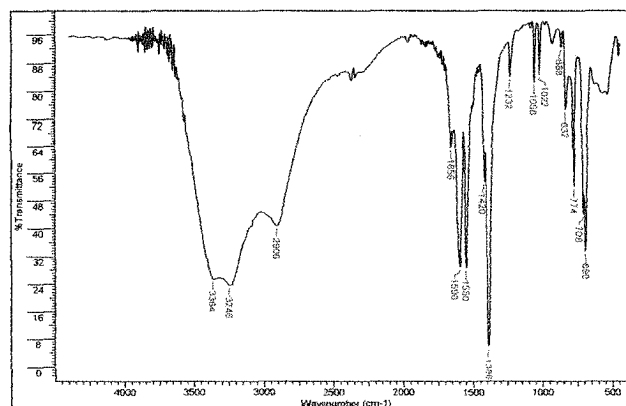


Figura A7.3. Espectro infrarrojo del complejo de cobalto del ácido isonicotínico (1 min de molienda)

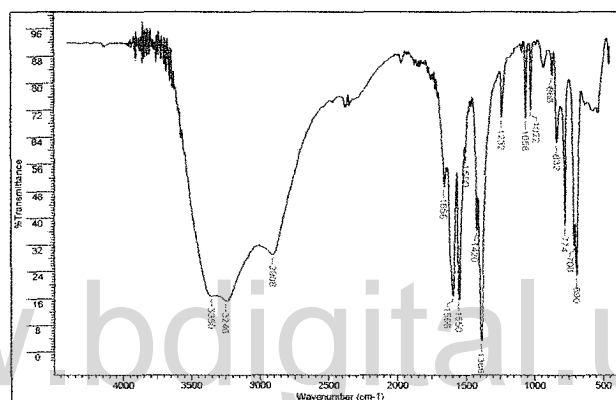


Figura A7.4. Espectro infrarrojo del complejo de cobalto del ácido isonicotínico (5 min de molienda)

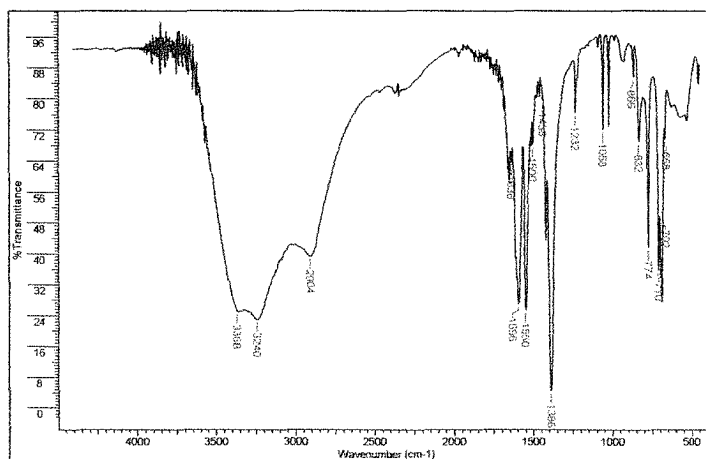
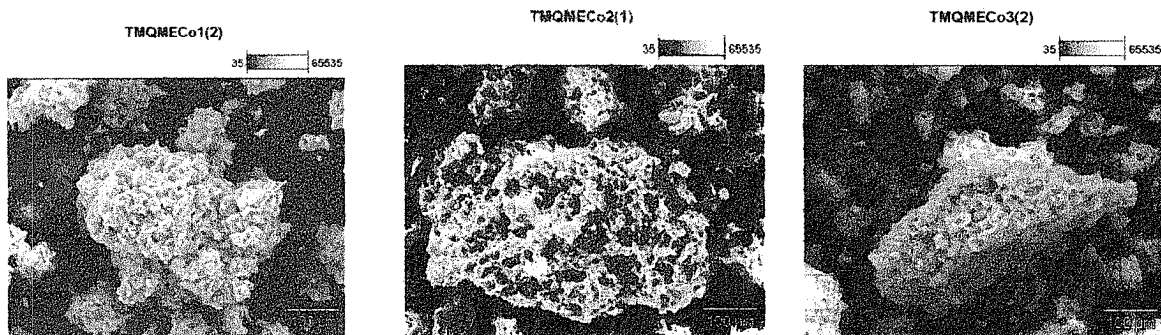
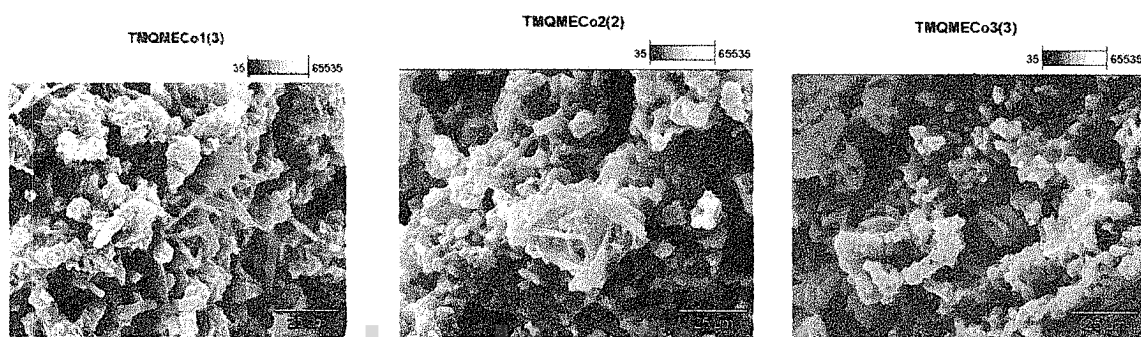


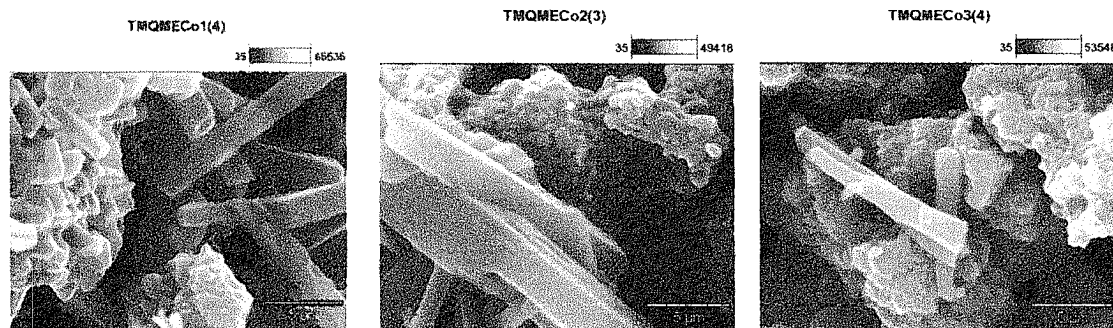
Figura A7.5. Espectro infrarrojo del complejo de cobalto del ácido isonicotínico (10 min de molienda)



Magnificación 500X



Magnificación 2500X



Magnificación 15000X

Figura A8. Micrografías de los materiales luego de las moliendas sin solvente para la síntesis del complejo trans-bis(isonicotinato) de cobalto (ii)

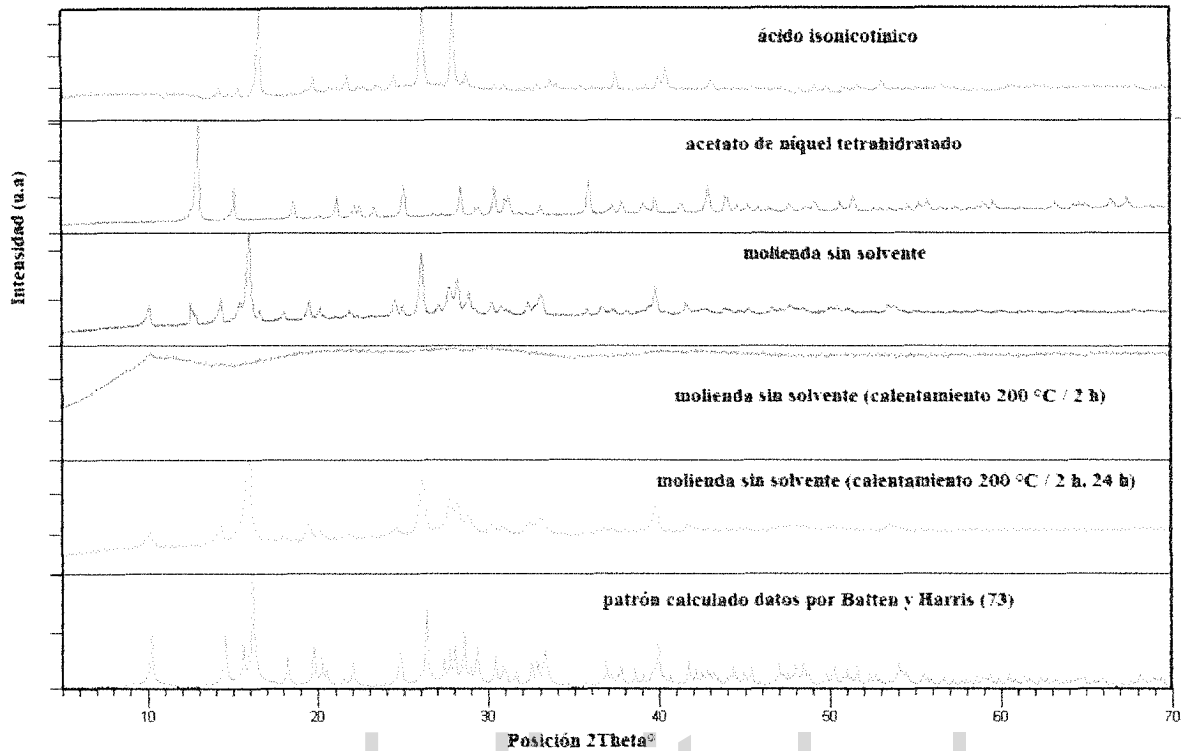


Figura A9 .Molienda sin solvente del complejo de níquel del ácido isonicotínico. De arriba hacia abajo ácido isonicotínico, acetato de níquel tetrahidratado, molienda sin solvente sin tratamiento térmico (5 minutos de molienda), muestra del material sometido a calentamiento de 200 °C por 2 horas (material verde), material con tratamiento térmico luego de 24 horas en reposo (material azul), patrón de polvo calculado a partir de los datos reportados por Batten Harris⁽⁷³⁾.

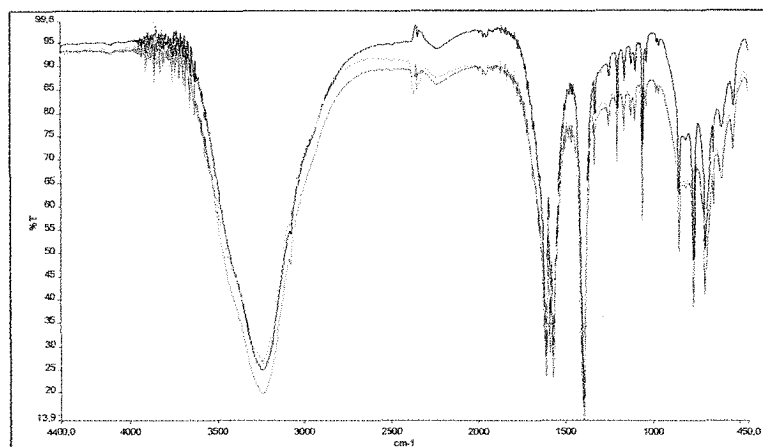


Figura A10. Superposición de los espectros infrarrojos TMQNiNi10, TMQNiNi20, TMQNiNi30

www.bdigital.ula.ve

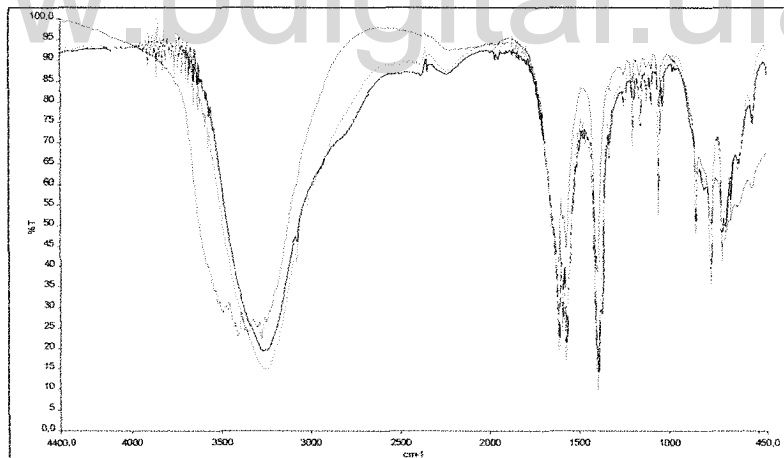


Figura A11. Superposición de los espectros infrarrojos TMQNiCo10, TMQNiCo20, TMQNiCo30

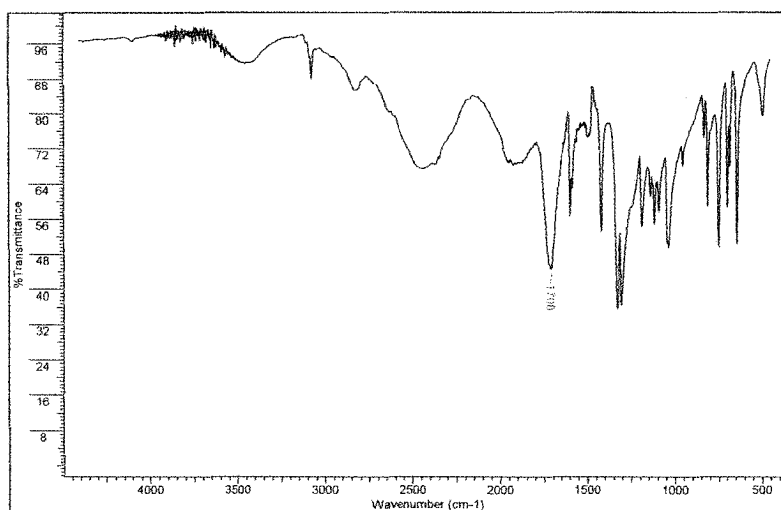


Figura A12.1. Espectro del ácido 3-piridincarboxílico (ácido nicotínico).

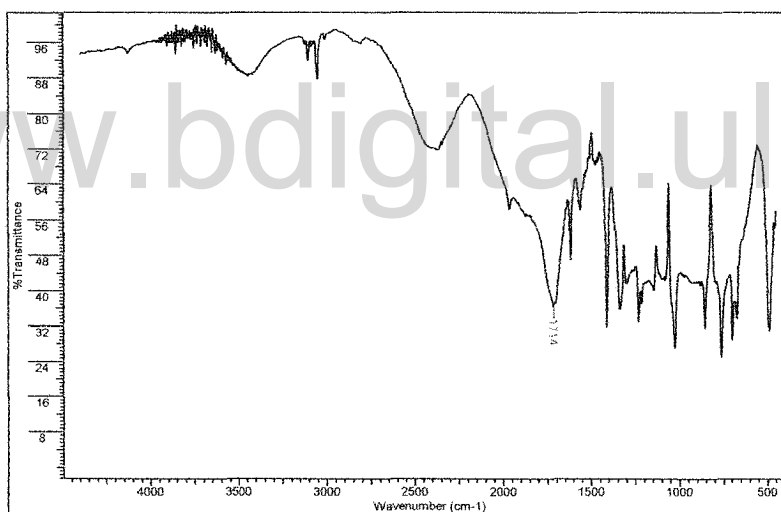


Figura A12.2. Espectro infrarrojo del ácido 4-piridincarboxílico (ácido isonicotínico).

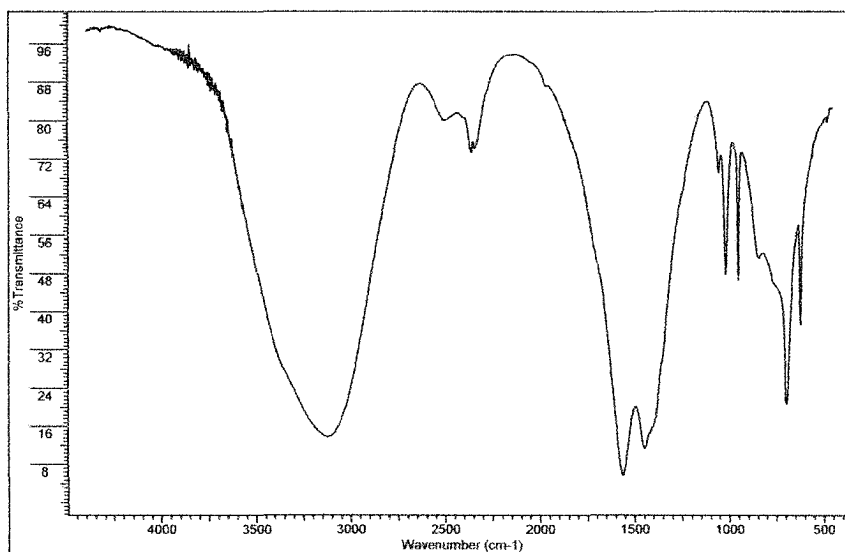


Figura A12.3. Espectro infrarrojo del acetato de zinc dihidrato.

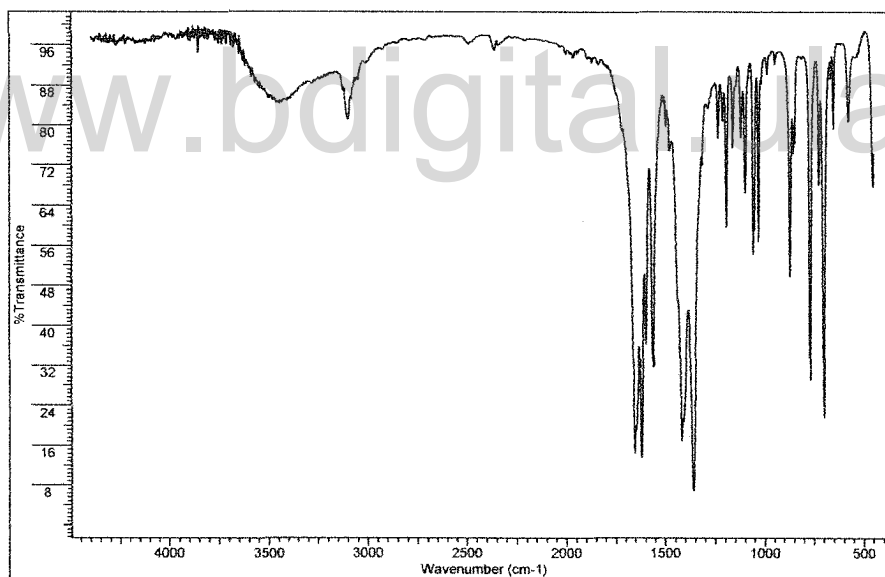


Figura A12.4. Espectro infrarrojo del material sintetizado vía molienda sin solvente.

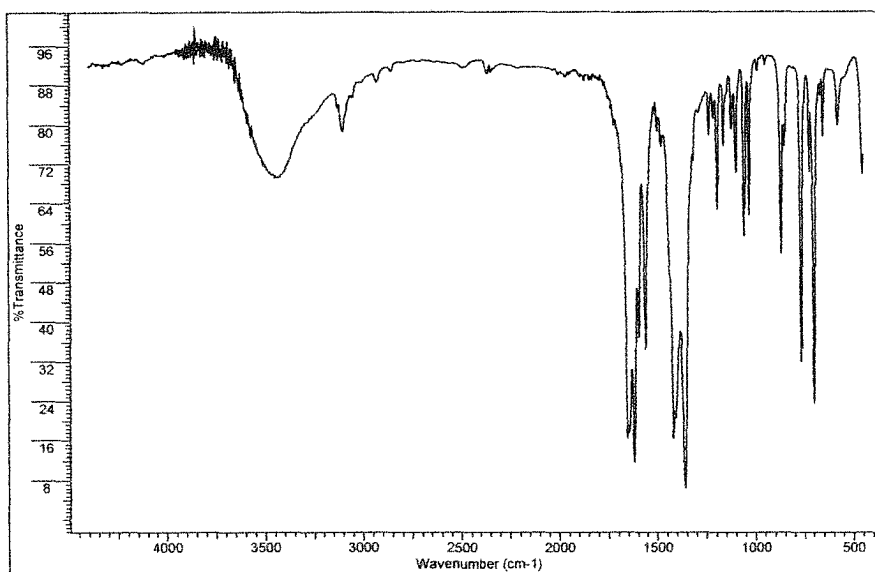


Figura A12.5. Espectro infrarrojo del material sintetizado adicionando agua.

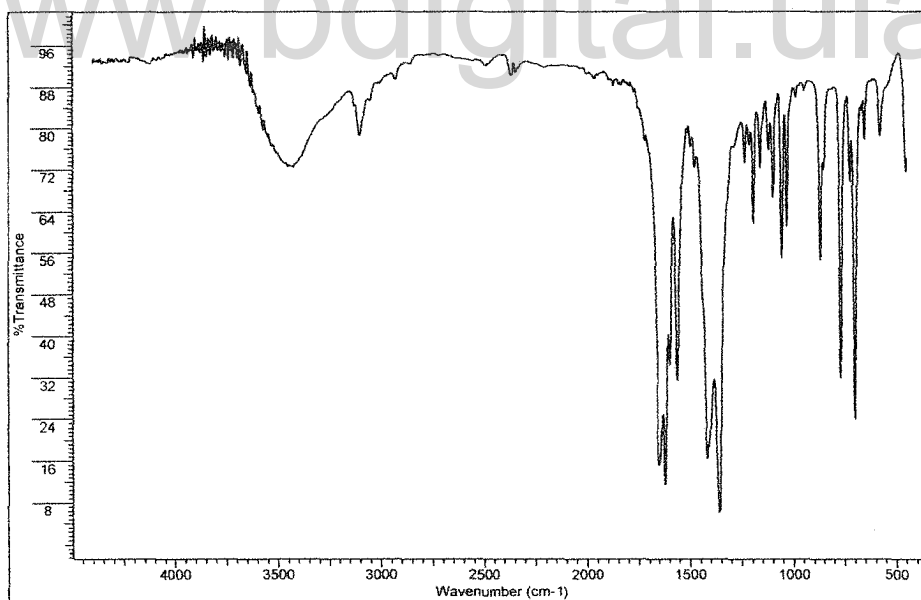


Figura A12.6. Espectro infrarrojo del material obtenido utilizando etanol.

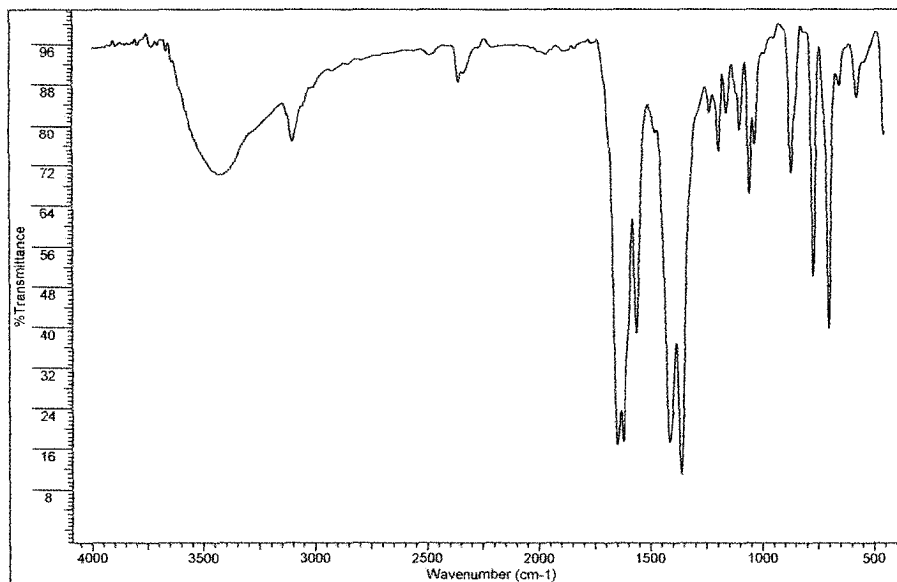


Figura A12.7. Espectro infrarrojo del material sintetizado utilizando n-heptano.

Tabla A. Bandas de absorción en el infrarrojo reportadas en la literatura para el complejo $[Zn(iso)(nic)]_n$ y registradas para las diferentes experiencias.

	OH agua	=CH	COO asi (iso)	COO asi (nic)	C=C	C=N	COO sim (nic)	COO sim (iso)	C-H	C-H plano	C-H Fuera Del plano	C-H	OCO	OCO
Ref. (7)	3434	3126	1645	1618	1597	1560	1401	1359	1191	1055	869	769	699	651
Ref. (10)	3422		1651	1619	1597	1561	1417	1359					699	
TMQ	3444	3100	1654	1620	1598	1560	1420	1360	1192	1060	870	768	700	652
TMQ agua	3450	3100	1654	1620	1598	1562	1420	1360	1192	1060	870	768	700	652
TMQ etanol	3444	3100	1652	1620	1598	1562	1420	1360	1192	1058	870	768	700	652
TMQ heptano	3426	3100	1648	1622		1562	1412	1360	1192	1056	868	768	700	654

Diferencias de los estiramientos asimétricos y simétricos de los iones carboxilatos (calculadas a partir de valores promedios).

$$\text{Isonicotinato } \Delta v_{\text{asi}} - v_{\text{sim}} = 1652 - 1360 = 292$$

$$\text{Nicotinato } \Delta v_{\text{asi}} - v_{\text{sim}} = 1620 - 1418 = 202$$

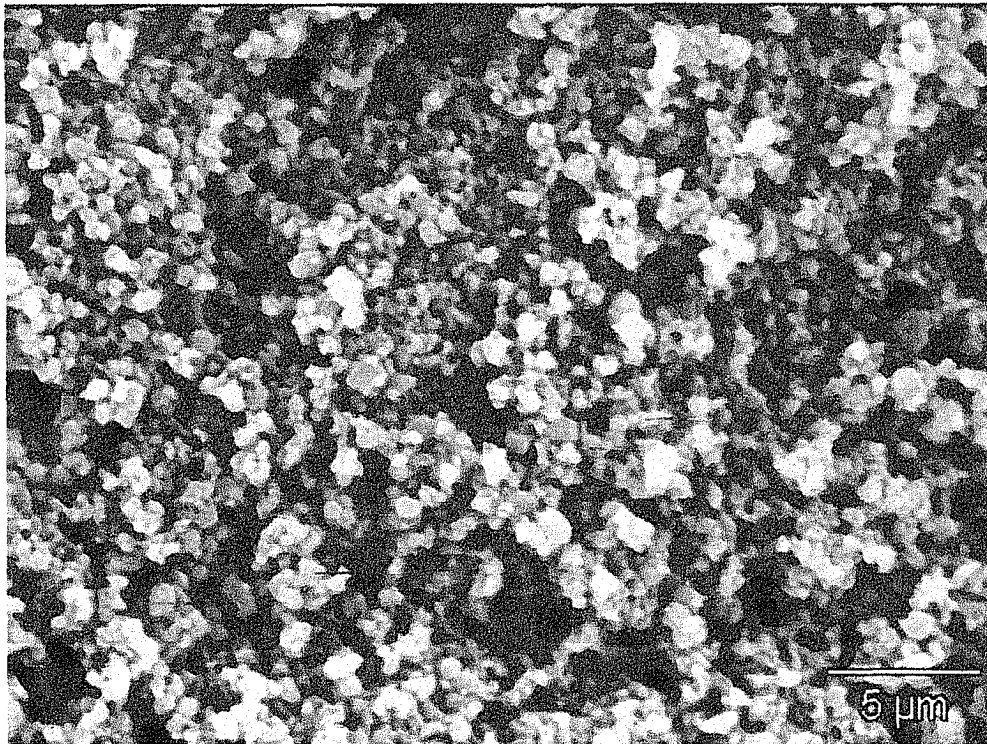


Figura A13. Micrografía (X10000) del material sintetizado utilizando gotas de agua.

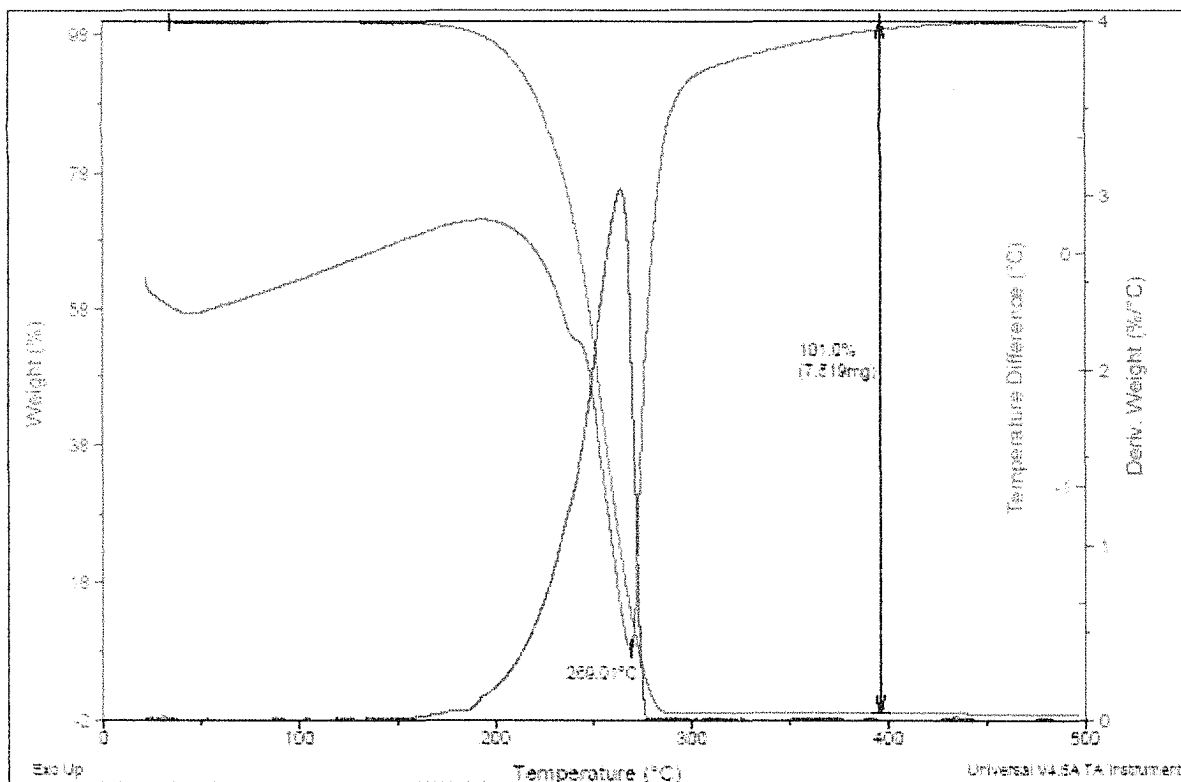


Figura A14. Análisis Térmicos TGA/DSC para el ácido isonicotínico.

www.bdigital.ula.ve

Thermal Analysis, Quantum Chemical Calculations, and Structural Characterization by Single Crystal Synchrotron Radiation of a Monoclinic Polymorph of Citraconic acid

Luis León L. · Maren Pink · James A. Kaduk ·
José Miguel Delgado · Graciela Díaz de Delgado

Received: 23 December 2008 / Accepted: 8 August 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract The crystal structure of a monoclinic polymorph of methyl maleic acid (citraconic acid, polymorph II) was determined using single crystal synchrotron data from a small fragment extracted from the reagent bottle. The material crystallizes in space group $P2_1/c$ with unit cell parameters $a = 8.109(2)$, $b = 7.090(2)$, $c = 10.709(3)$ Å, $\beta = 114.148(16)^\circ$, $V = 561.8(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_c = 1.538$ g cm⁻³. In this polymorph, the carboxylic group with the α -methyl group participates in cyclic hydrogen bonds with graph set symbol $R_2^2(8)$, while the other carboxylic group participates in a hydrogen bonding pattern represented by the C(4) graph set symbol. In contrast, in a previously reported polymorph (polymorph I) obtained by slow evaporation from ethyl acetate, both carboxylic groups participate in cyclic hydrogen bonding motifs. Thermal analysis suggests that the transformation of polymorph II into polymorph I is monotropic.

Keywords Citraconic acid · Polymorphism · Single crystal synchrotron study

Introduction

The subject of polymorphism continues to attract great deal of interest in the pharmaceutical industry [1, 2] because of its scientific and economic impact and implications. From the chemical point of view, it is certainly an interesting and intriguing phenomenon. Some compounds have shown to be polymorphic after being known as monomorphic for many years after their discovery or preparation, such as the case of maleic acid [3, 4]. Controversy has usually accompanied these findings. For example, it was recently reported that a theoretically predicted polymorph of aspirin [5] had been finally encountered [6]. However, other authors later postulated that the diffraction pattern of the proposed new polymorph can be interpreted as a superposition of the patterns of two intergrown domains which, in variable ratios, are present in the structure of aspirin that we have known for all these years [7, 8]. In other instances, new polymorphs of a single compound keep appearing, as is the case of 5-methyl-2-[(2-nitrophenyl)amino]-3-thiophene-carbonitrile (ROY), with nine polymorphs reported up to 2005 [9] reinforcing McCrone's well known assertion that "It is at least this author's opinion that every compound has different polymorphic forms and that, in general, the number of forms known for a given compound is proportional to the time and money spent in research on that compound" [10].

As part of the work carried out for the synthesis of metal derivatives of unsaturated dicarboxylic acids at room temperature and under solvothermal conditions, we routinely characterize the reagents and reaction products by spectroscopic, thermal, and X-ray diffraction techniques. Among the reagents, we have used methylmaleic acid (citraconic acid, Fig. 1). When characterizing this acid, we observed that the powder diffraction pattern obtained for reagent grade citraconic acid (purchased from Sigma-Aldrich) was

L. León L. · J. M. Delgado · G. Díaz de Delgado (✉)
Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes,
Apdo. 40 La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela
e-mail: diaz@ula.ve

M. Pink
Indiana University Molecular Structure Centre, Chemistry A421,
Bloomington, IN 47405, USA

J. A. Kaduk
INEOS Technologies, Naperville, IL 60563, USA

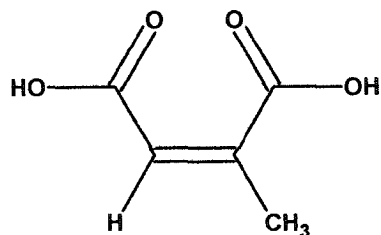


Fig. 1 Molecular diagram of citraconic acid

very similar to the unindexed pattern reported by Rose in the ICDD Powder Diffraction File (PDF-4, 00-037-1909) [11]. However, the recorded pattern is different from the pattern calculated from the single crystal data reported for a triclinic form of this acid by Batchelor and Jones ((REFCODE: NEDNOZ/hereafter, polymorph I) [12]. This is the only report found in the Cambridge Structural Database Version 5.29 for citraconic acid [13]. Batchelor and Jones obtained their material by slow evaporation of an ethyl acetate solution of citraconic acid purchased from the same vendor. This finding indicated that the commercial material is a different polymorph of citraconic acid.

In this contribution, we present the crystal structure of the monoclinic polymorph of citraconic acid (hereafter, polymorph II) after carrying out the structure determination using single crystal synchrotron data collected on a very small fragment isolated from the commercial material. The energy difference between the two polymorphs was examined by a combination of quantum chemical and thermal analysis techniques. The quantum calculations also permitted quantification of the strengths of the hydrogen bonds.

Experimental

Materials

Citraconic acid was purchased from Aldrich. It was used as is for FT-IR, thermal analysis, and powder diffraction. A small crystal fragment was identified from this commercial material and extracted to be studied by single crystal synchrotron radiation. The crystals of polymorph I used in the thermal analysis were obtained by slow evaporation in ethyl acetate at 4 °C, using the procedure of Batchelor and Jones [12].

Characterization by Thermal Methods

Thermogravimetric analyses (TGA and DTG) and differential thermal analysis measurements (DTA) were performed (with the commercial material) in a Thermal Analyzer SDT Q600 V3.4 (Lab. de Cinética y Catálisis,

Departamento de Química, ULA). Samples of 4–6 mg were heated from room temperature to 600 °C at a rate of 10 °C/min and under a dynamic nitrogen atmosphere at 100 mL/min. TGA-DTA: 19.32% weight loss at 106.75 °C, endo; 77.75% at 146.88 °C, endo. Additionally, DSC measurements from –40 to 100 °C using a Perkin Elmer DSC-7 (Lab. de Polímeros, Departamento de Química, ULA) were performed for polymorph I obtained by the method of Batchelor and Jones [12] and for polymorph II as obtained from the commercial vendor. The sample weight was 9 mg in each case and they were heated under a flow of N₂ of 50 mL/min at a rate of 10 °C/min. Polymorph I: 83.20 °C, endo, $\Delta H = 4.23 \text{ Kcal mol}^{-1}$; Polymorph II: 92.13 °C, endo, $\Delta H = 6.04 \text{ Kcal mol}^{-1}$.

Table 1 Crystal data, experimental parameters and refinement results for the synchrotron radiation study of polymorph II of citraconic acid

Empirical formula	C ₅ H ₆ O ₄
Formula weight	130.10
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c (N° 14)
Unit cell dimensions (Å)	<i>a</i> = 8.109(2) <i>b</i> = 7.090(2) <i>c</i> = 10.709(3) β = 114.148(16)°
Volume (Å ³)	561.8(3)
Z	4
Density (calculated, g cm ⁻³)	1.538
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.056
F(000)	272
Crystal size (mm)	0.05 × 0.06 × 0.07
Crystal color and shape	Colourless prisms
Temperature (K)	100
Wavelength (Å)	λ = 0.49594
θ range (°)	1.9 ≤ θ ≤ 18.1
Limiting indices	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflections collected/unique	4,342/1,146
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1,066 [<i>R</i> _{int} = 0.0609, <i>R</i> _{σ} = 0.0503]
Completeness (%)	99.9
Data/restraints/parameters	1,146/0/84
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0440 <i>wR</i> ₂ = 0.1140
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0457 <i>wR</i> ₂ = 0.1157
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.12
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.33; –0.34

Table 2 Selected geometric parameters (Å, °) for citraconic acid, Form II

O1–C1	1.3150(17)	C1–C2	1.4967(19)
O2–C1	1.2254(17)	C2–C3	1.3351(19)
O3–C4	1.3199(17)	C2–C5	1.497(2)
O4–C4	1.2187(19)	C3–C4	1.4904(19)
O2–C1–C2	123.06(12)	O4–C4–C3	125.11(12)
O1–C1–O2	124.10(13)	O3–C4–O4	122.84(13)
O1–C1–C2	112.82(11)	O3–C4–C3	111.83(12)

Single Crystal Synchrotron Radiation Study

Since from the commercial sample of citraconic acid it was possible to identify very small crystal fragments, it was decided to undertake its structural characterization without any kind of previous processing. Thus, a crystal was mounted on a very thin glass fiber and single crystal synchrotron data were collected at 100 K at the Advanced Photon Source of Argonne National Laboratory as part of the SCrAPS program. The frames were collected using ϕ -scans in a Huber 4-circle goniometer equipped with a SMART 6000 detector, $\lambda = 0.49594$ Å, an undulator beam, and a diamond [111] crystal and two mirrors (to exclude higher harmonics) in the beam path. The exposure time was 1 s per frame. Data collection and unit cell refinement were carried out with SMART [14] and data reduction with SAINT [15]. The structure was solved by Direct Methods with SHELXS [16]. The structural model was refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL [16]. The hydrogen atoms were located after a difference Fourier map, and were refined using a riding model. The isotropic displacement parameters for the hydrogen atoms were restricted to be equal to 1.2 times the U_{eq} of the parent

carbon atom. Table 1 summarizes the crystal data, experimental parameters, and refinement results. Tables 2 and 3 contain important bond distances and angles, as well as hydrogen bond geometries as calculated with PLATON [17]. Graphics were obtained using Diamond 3.0 [18].

Quantum Chemical Calculations

Quantum chemical geometry optimizations of the crystal structures of both polymorphs (fixed experimental unit cell parameters) were carried out using density functional plane wave pseudopotential techniques as implemented in CASTEP [19, 20]. The Perdew Wang 1991 functional with a 340.0 eV basis set cutoff and reciprocal space representation of the pseudopotentials was used. The Brillouin zone was sampled by 10 k -points for Polymorph I and 30 k -points for Polymorph II.

Results and Discussion

The geometry of the molecule in the monoclinic polymorph of citraconic acid is shown in Fig. 2. As in polymorph I, there is no intramolecular hydrogen bonding, because the dihedral angle between the planes of the acid groups (O1,O2,C1,C2 and O3,O4,C3,C4) is 71.09(8)°. In the case of polymorph I the angle is 81.37°. However, the two structures differ significantly in their hydrogen bonding patterns and, consequently, in the packing arrangements.

In polymorph I (NEDNOZ) both carboxylic groups participate in classic O–H...O cyclic hydrogen bonds which can be described by the well known graph set symbol $R_2^2(8)$ [21]. This motif produces zig-zag chains along the c -axis which then connect through weak C2–H2...O1 hydrogen

Table 3 Experimental hydrogen bond geometry for polymorph II of citraconic acid and quantum chemical geometry optimizations for the two polymorphs

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, °	Overlap, e	E, kJ/mole
<i>Form II</i>						
O1–H1...O2 ⁱ						
Experimental	0.92	1.74	2.656(2)	175		
Calculated	1.042	1.515	2.556	175.71	0.18	248.16
O3–H3...O4 ⁱⁱ						
Experimental	0.84	1.82	2.630(2)	161		
Calculated	1.038	1.522	2.529	162.02	0.16	233.14
<i>Form I</i>						
O2–H1...O1	1.049	1.484	2.532	176.81	0.19	255.37
O4–H2...O3	1.031	1.602	2.633	178.51	0.15	225.30
C2–H3...O1	1.090	2.309	3.350	159.06	0.02	–

Data for polymorph I was taken from Batchelor and Jones [12]

Symmetry codes (i) $-x, -y, -z$; (ii) $+1 - x, +\frac{1}{2} \pm y, +\frac{1}{2} - z$

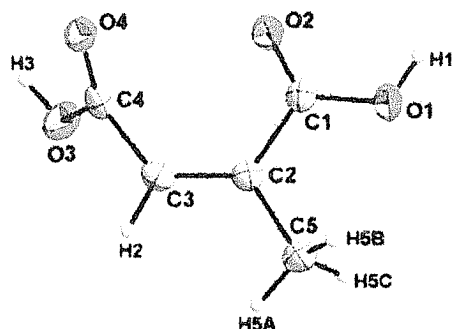


Fig. 2 View of the molecular structure of citraconic acid showing 75% probability displacement ellipsoids

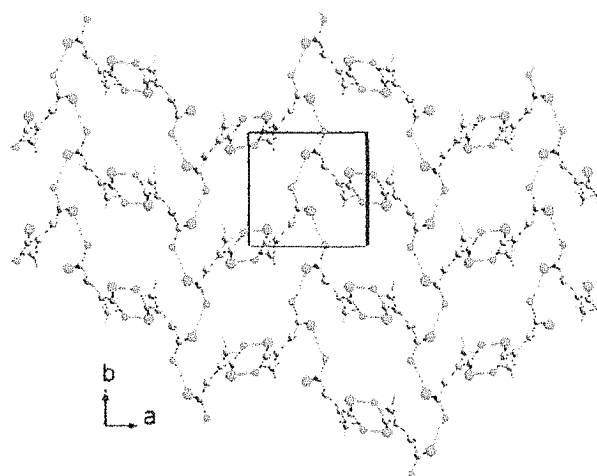


Fig. 4 Chain [C(4)] and cyclic $[R_2^2(8)]$ hydrogen bonds identified in polymorph II of citraconic acid (commercial material)

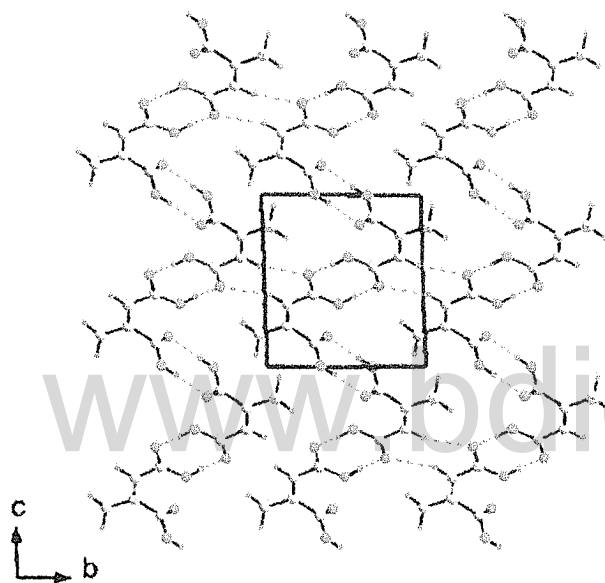


Fig. 3 View of the packing arrangement in polymorph I of citraconic acid drawn using the data reported by Batchelor and Jones (NEDNOZ), [12]. Both carboxylic groups participate in cyclic hydrogen bonds with graph set symbol $[R_2^2(8)]$

bonds to produce layers parallel to the bc plane, as shown in Fig. 3. These layers stack along $[101]$ to complete the structure.

On the other hand, in polymorph II there are two types of intermolecular hydrogen bonds (Fig. 4). One of the carboxylic groups (the one α to the methyl group) participates in a cyclic hydrogen bond with a molecule related by an inversion center [$O1 \cdots O2$ 2.6558(16) Å, $H1 \cdots O2$ 1.74 Å, and $O1-H1 \cdots O2$ 175°]. This hydrogen bond pattern can be described by the graph set symbol $R_2^2(8)$. The other carboxylic group participates in a catemer type of hydrogen bond with a molecule at $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ [$O3 \cdots O4$ 2.6305(16) Å, $H3 \cdots O4$ 1.82 Å and $O3-H3 \cdots O4$ 161°] and this motif is assigned the C(4) graph set symbol. The structure can be described in terms of “ladders” formed by the dimeric

hydrogen bonds which run along the b -axis connected by the carboxylic groups which participate in the chain motifs.

The CASTEP-optimized structure agrees very well with the refined model; the average difference in the heavy atom bond distances is only 0.013(11) Å. As expected, the largest differences are in the positions of the hydrogen atoms, reflecting the well-known apparent shortening of O–H bonds when using X-ray data. The energies of the hydrogen bonds in Forms II and I can be compared (Table 3) using a correlation between the Mulliken overlap population and the energy of an O–H \cdots O hydrogen bond [22]. The two O–H \cdots O hydrogen bonds in Form II contribute 481.30 kJ/mole, while the two O–H \cdots O hydrogen bonds in Form I contribute 480.67 kJ/mole. The C–H \cdots O hydrogen bond in Form I, also with graph set symbol $R_2^2(8)$, makes a small but significant contribution to the total energy of the phase.

It is worth noting that the density of polymorph II is higher than the density of polymorph I (1.538 vs. 1.450 g cm $^{-3}$ for NEDNOZ).

Attempts to grow bigger single crystals of polymorph II in acetonitrile and ethyl acetate at 4 °C in a refrigerator led invariably to polymorph I. Experiments to induce the formation of polymorph I from polymorph II by solvent assisted mechanochemical routes using methanol and ethanol were unsuccessful. On the other hand, rapid evaporation of the ethyl acetate solution of polymorph II at room temperature produced crystals within 1 day, but they contained a mixture of the two polymorphs.

Thermal analysis of the material as purchased was of interest, since it is reported that melting starts at 88 up to 96 °C, approximately, and that it is accompanied by decomposition. The TGA/DTG and DTA traces obtained (Fig. 5a) indicated one endothermic transition starting at approximately 88 °C but with peak temperature at 106.75

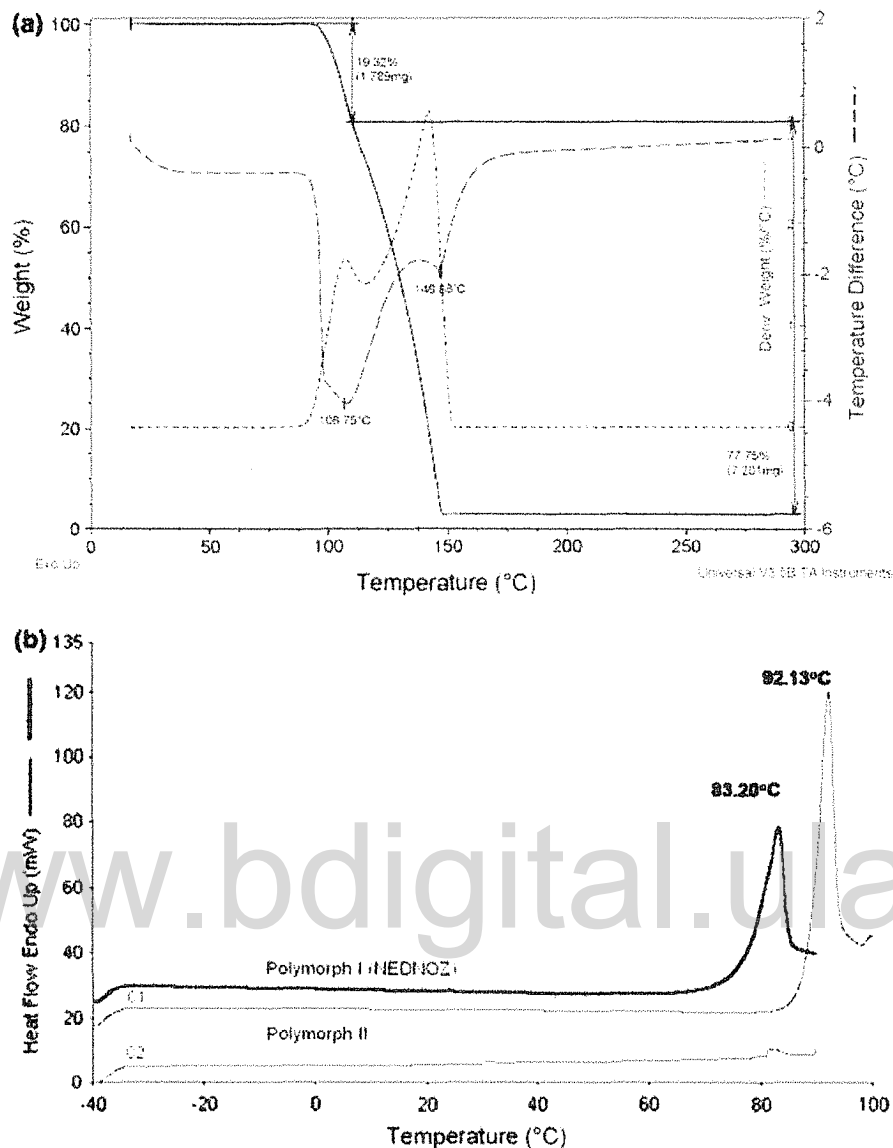


Fig. 5 (a) TGA/DTA analysis of polymorph II (commercial material) and (b) DSC curves for polymorph I (NEDNOZ, prepared following [12]) and polymorph II. C1 indicates the first heating experiment and

C2 indicates a second heating after cooling. Note a small endotherm at the same peak temperature as polymorph I

and another at 146.88 °C. A small shoulder was also observed before 100 °C and may be indicative of a phase change. These two transitions coincide with weight losses of 19.32 and 77.75%. We noted that, after heating around 90 °C, the material becomes a liquid which later decomposes. 1D and 2D ¹H- and ¹³C-NMR indicated that this liquid is a mixture of citraconic anhydrides and citraconic acid. In view of the possibility of a transition before 100 °C, the DSC traces for both polymorphs were recorded between -40 and 100 °C (just before decomposition). Polymorph I (Fig. 5b) clearly showed a sharp endothermic transition at 83.20 °C ($\Delta H = 4.23 \text{ Kcal mol}^{-1}$) and upon cooling and heating again, did not show transitions

corresponding to polymorph II. However, for polymorph II a similar peak but at a temperature of 92.13 °C is observed ($\Delta H = 6.04 \text{ Kcal mol}^{-1}$) and upon cooling and heating, it showed a small endotherm at the same transition temperature as polymorph I. Therefore, it appears that polymorph I is more stable than polymorph II. This agrees with theoretical calculations using CASTEP [19, 20] which indicate that polymorph I is about $0.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$ more stable than polymorph II.

From the above studies, it appears that the transition polymorph II → polymorph I is monotropic, since polymorph II produces consistently polymorph I by recrystallization or by heating.

It is interesting to note that in the structure of a second polymorph of maleic acid recently identified by Day et al., the hydrogen bonding pattern is the same as in the first reported polymorph [3, 4]. In both polymorphs the two carboxylic groups participate in cyclic hydrogen bonds. The possibility of obtaining a third polymorph of citraconic acid where the two carboxylic groups display a catemer type of arrangement is being explored.

Supplementary Material

CCDC 685028 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge (please use the link below) by e-mailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting the Cambridge Crystallographic Data Centre 12 Union Road Cambridge CB2 1EZ, UK. Fax: +44(0)1223-336033. www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgments This work was supported by FONACIT through grant LAB-97000821. Single crystal synchrotron data were collected at the Advanced Photon Source of Argonne National Laboratory as part of the SCrAPS program. The authors would like to thank Prof. A. Bahsas (ULA) for the NMR data. Licds. M. Villarroel and C. Torres collected TGA/DTA/DSC data.

References

- Bernstein J (2002) *Polymorphism in Molecular Crystals*. Clarendon, Oxford
- Hilfiker R, Blatter F, von Raumer M (2006) In: Hilfiker R (ed) *Polymorphism: in the pharmaceutical industry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp 1–20
- James MNG, Williams GJB (1974) *Acta Crystallogr B* 30:1249–1257
- Day GM, Trask AV, Motherwell WDS, Jones W (2006) *Chem Commun* 1:54–56
- Coombes DS, Catlow CRA, Gale JD, Rohl AL, Price SL (2005) *Cryst Growth Des* 5:879–885
- Vishweshwar P, McMahon JA, Oliveira M, Peterson ML, Zaworotko MJ (2005) *J Am Chem Soc* 127:16802–16803
- Bond AD, Boese R, Desiraju GR (2007) *Angew Chem Int Ed* 46:618–622
- Bond AD, Boese R, Desiraju GR (2007) *Angew. Chem Int Ed* 46:615–617
- Chen S, Guzei IA, Yu L (2005) *J Am Chem Soc* 127:9881–9885
- McCrone WC (1965) In: Fox D, Labes MM, Weissberger A (eds) *Physics and chemistry of the organic solid state*, vol II. Interscience, New York, pp 725–767
- International Centre for Diffraction Data (2007) *PDF-4*, Newtown Square, PA
- Batchelor E, Jones W (1998) *Acta Crystallogr C* 54:238–240
- Allen FH (2002) *Acta Crystallogr B* 58:380–388
- Bruker-AXS (1999) SMART Bruker-AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA
- Bruker-AXS (1999) SAINT Bruker-AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA
- Sheldrick GM (2008) *Acta Crystallogr A* 64:112–122
- Spek AL (2003) *J Appl Crystallogr* 36:7–13
- Brandenburg K (1998) *Diamond v2.1e*. Crystal Impact Gbr., Germany
- Segall MD, Lindan PJD, Probert MJ, Pickard CJ, Hasnip PJ, Clark SJ, Payne MC (2002) *J Phys Cond Matter* 14:2717–2744
- Payne MC, Teter MP, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD (1992) *Rev Mod Phys* 64:1045–1097
- Etter MC, MacDonald JC, Bernstein J (1990) *Acta Crystallogr B* 46:256–262
- Kaduk JA (2002) *Acta Crystallogr B* 58:370–379