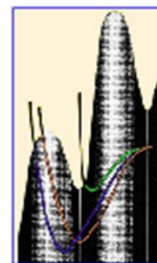




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA



POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)

**“Estudios computacionales de un ZIF de hierro y
4,5-dicianoimidazol y la caracterización del
producto obtenido por síntesis tradicional”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS
(QUÍMICA INORGÁNICA)**

PRESENTA

Q. DANIELA CARMONA PÉREZ

DIRECTORA

DRA. MARÍA DE LA PAZ ELIZALDE GONZÁLEZ

CO-DIRECTOR

DR. SAMUEL HERNÁNDEZ ANZALDO

DICIEMBRE 2022



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz, Dra. María Josefina Robles Aguila, Dr. Hugo Vázquez Lima y el Dr. José Gabriel Merino Hernández, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "**Estudios computacionales de un ZIF de hierro y 4,5-dicianoimidazol y la caracterización del producto obtenido por síntesis tradicional**", que presenta la alumna **Daniela Carmona Pérez** para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los diecisiete días del mes de noviembre del año dos mil veintidós.

ATENTAMENTE

Dra. Lidia Esmeralda García Díaz

Dr. Hugo Vázquez Lima

Dra. María Josefina Robles Aguila

Dr. José Gabriel Merino Hernández

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds the most discoveries, is not "Eureka!" (I found it!) but 'That's funny...”

-Isaac Asimov

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado

- | | |
|--------------------------------------|-------------------|
| 1. Dra. Lidia Esmeralda García Díaz | CQ-ICUAP |
| 2. Dra. María Josefina Robles Aguila | CIDS-ICUAP |
| 3. Dr. Hugo Vázquez Lima | FCQ |
| 4. Dr. José Gabriel Merino Hernández | CINVESTAV, Mérida |

A las instituciones y profesores que favorecieron el desarrollo de la tesis

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría con número de apoyo 770544.

Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales brindados para la realización de este trabajo.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Eje IV. Modelo de Investigación abierta y compartida. Objetivo 13. Formar recursos humanos que impacten positivamente en el contexto social y científico como consecuencia de su accionar en una comunidad para lograr una educación desarrolladora de la transformación. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2021-2025.

A la Dra. María de la Paz Elizalde González, por abrirme las puertas del Laboratorio de Adsorción y Cromatografía y permitirme ser parte del grupo de trabajo. Gracias por la paciencia, apoyo y conocimiento brindados.

Al Dr. Samuel Hernández Anzaldo, por todo el apoyo y conocimiento brindados no sólo en este proyecto, sino durante todo mi trayecto universitario. Gracias por siempre creer en mí.

Al Dr. Hugo Vázquez Lima, por la dirección, apoyo y conocimientos brindados durante la ejecución de los cálculos computacionales.

Al Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández, por las mediciones de microscopía electrónica de barrido, por su apoyo en las mediciones de reflectancia difusa y su invaluable ayuda en la caracterización por difracción de rayos-X de polvos.

Al Dr. Ulises Salazar Kuri por las mediciones de difracción de rayos-X de polvos.

Al Dr. Daniel Ramírez y a la M. C. F. M. Natasha Arellano, del Instituto Politécnico Nacional, por las mediciones de resonancia paramagnética electrónica.

A la candidata a PhD Karla Rosalía Sanchez Lievanos, por las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X y por hacer de mi estancia en la Universidad de Rochester, una aventura inolvidable.

Resumen

Este trabajo comprende un estudio teórico-experimental y consta de dos etapas. En primer lugar, se realizaron estudios computacionales basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad con los que se determinó que, al menos teóricamente, es posible la formación de las estructuras monomérica y dimérica de un ZIF conformado por hierro y 4,5-dicianimidazol. Además, los estudios computacionales sugieren que la estructura monomérica tendrá una multiplicidad quintuplete y la dimérica nonete, con fuertes interacciones antiferromagnéticas. En segundo lugar, se plantean las condiciones de síntesis tradicional, las cuales no condujeron a la formación del ZIF deseado y por el contrario llevaron a la formación de derivados de imidazol con grupos amida, ácido carboxílico y éster, y a la obtención del compuesto **1**. El compuesto **1** se caracterizó por temperatura de fusión, solubilidad, difracción de rayos-X de polvos, espectroscopía infrarroja, resonancia paramagnética electrónica, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, reflectancia difusa, adsorción/desorción $N_2(g)$ y microscopía electrónica de barrido. Con los resultados de la caracterización espectroscópica se determinó que el compuesto **1** contiene a las fases jarosita de hidronio y jarosita de amonio y una tercera fase sin determinar que probablemente sea un compuesto de coordinación de Fe(III) con imidazol-4,5-dicarboxamida, donde los iones de Fe(III) probablemente estén unidos al ligante imidazol-4,5-dicarboxamida tanto por el átomo de oxígeno de la amida, como por un átomo de nitrógeno del anillo de imidazol. Asimismo, con los resultados de la caracterización textural se determinó que el compuesto **1** es un sólido no poroso con partículas tipo plato con superficie rugosa.

Abstract

This work is a theoretical-experimental study and consists of two stages. First, computational studies based on the Density Functional Theory were conducted, and it was determined that, at least theoretically, the formation of the monomeric and dimeric structures of a ZIF with iron and 4,5-dicyanoimidazole is possible. Also, these studies suggest that multiplicity for the monomeric structure would be a quintuplet, and for the dimeric structure, it would be a nonet with strong antiferromagnetic interactions. Second, the traditional synthesis conditions used are presented, which did not lead to the formation of the desired ZIF but to the formation of imidazole derivatives that contain amide, carboxylic acid, and ester groups and to the obtention of the compound **1**. Compound **1** was characterized by melting point, solubility, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, diffuse reflectance, N₂(g) adsorption/desorption, and scanning electron microscopy. With the spectroscopic characterization, it was determined that compound **1** contains the hydronium and ammonium jarosite phases and an undetermined phase that probably is a coordination compound with Fe(III) and imidazole-4,5-dicarboxamide, where the Fe(III) ions are linked to the imidazole-4,5-dicarboxamide by both the oxygen atom of the amide and by one nitrogen atom of the imidazole ring. Likewise, with the results from the textural characterization, it was determined that compound **1** is a non-porous solid with plate-type particles with rough surface.

Abreviaturas

4,5-Hdci	4,5-dicianoimidazol
DAD	Detector de arreglo de diodos
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad
EIC	Cromatograma de iones extraídos
ESI	Ionización por electrospray
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
GoF	Bondad del ajuste
HPLC-MS/QTOF	Cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a detector de espectrometría de masas con analizador de cuadrupolo-tiempo de vuelo
MCS	Mezcla cuántica de espín
MOF	Marco metal orgánico
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
Rwp	Factor de difractograma ponderado
S _{BET}	Superficie específica calculada con la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Microscopía electrónica de barrido
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X
ZIF	Marco zeolítico de imidazolato
ZIF-LAC	Marco zeolítico de imidazolato con Fe(II), como centro metálico, y 4,5-dicianoimidazol, como ligantes.

ÍNDICE

Capítulo 1. Generalidades.....	1
1.1 Teoría de los funcionales de la densidad.....	1
1.2 Marcos zeolíticos de imidazolato	2
1.2.1 Generalidades de los ZIFs	2
1.2.2 Metodologías de síntesis.....	3
1.3 Justificación	5
1.4 Hipótesis	6
1.5 Objetivos	6
1.5.1 Objetivo general	6
1.5.2 Objetivos específicos	6
Capítulo 2. Estudios computacionales	7
2.1 Validación y selección del funcional adecuado	7
2.2 Optimización de la estructura monomérica propuesta para ZIF-LAC.....	9
2.3 Optimización de la estructura dimérica propuesta para ZIF-LAC.....	11
2.4 Cálculos de vibraciones de C=O para asignación del espectro IR.....	14
Capítulo 3. Metodología experimental: Obtención del compuesto 1 por síntesis tradicional y su caracterización	16
3.1 Metodología de síntesis	16
3.2 Determinación de subproductos de reacción por HPLC-MS/QTOF	18
3.2.1 Ionización negativa	18
3.2.1 Ionización positiva.....	24
3.3 Difracción de rayos X de polvos.....	27
3.4 Espectroscopía infrarroja	32
3.5 Resonancia paramagnética electrónica	34
3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	37
3.7 Espectroscopía de reflectancia difusa.....	39
3.8 Caracterización morfológica y textural	43
3.8.1 Adsorción/desorción de nitrógeno.....	43
3.8.2 Microscopía electrónica de barrido	44
Capítulo 4. Conclusiones	46

Anexos	51
Anexo A.1	51
Anexo A.2	52
Anexo A.3	56
Anexo A.4	61
Anexo B.1	62
Anexo B.2	62
Anexo B.3	62

Índice de tablas

Figura 1	Representación de la forma en que se trabaja con DFT	1
Figura 2	Diferencias estructurales entre un MOF y un ZIF	3
Figura 3	Topologías características de los ZIFs	4
Figura 4	Estructura de GLIMFE	7
Figura 5	Multiplicidades probables para Fe(II) en un entorno octaédrico	8
Figura 6	Estructuras de a) RODLUU, b) RODMOP, c) RODMUV y d) ZIF-LAC	9
Figura 7	Multiplicidades probables para Fe(II) en un entorno tetraédrico	10
Figura 8	Estructuras diméricas de a) RODLUU, b) RODMOP, c) RODMUV y d) ZIF-LAC	11
Figura 9	Multiplicidades empleadas para los cálculos de las estructuras diméricas, en orden de probabilidad	12
Figura 10	Estructura del imidazol-4,5-dicarboxamida (izquierda) y del ácido imidazol-4,5-dicarboxílico (derecha)	14
Figura 11	Espectros de IR obtenidos a partir de cálculos de frecuencias con DFT de las estructuras con imidazol-4,5-dicarboxamida y ácido imidazol-4,5-dicarboxílico	15
Figura 12	Cambio de color de la reacción de síntesis del compuesto 1	17
Figura 13	Cromatogramas DAD y ESI en ionización negativa de la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto 1	19
Figura 14	EIC y espectro de masas asignados al ácido sulfúrico	19
Figura 15	EIC y espectro de masas asignados al 4,5-dicianoimidazol	19
Figura 16	EIC y espectro de masas asignados a la 4-ciano-5-imidazolcarboxamida	20
Figura 17	EIC y espectro de masas asignados al 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	20
Figura 18	EIC y espectro de masas asignados a la 4,5-imidazol-dicarboxamida	20
Figura 19	EIC y espectro de masas asignados al 4-carbamoil-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	21
Figura 20	EIC y espectro de masas asignados al 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo	21
Figura 21	Cromatogramas DAD y ESI en ionización positiva de la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto	24
Figura 22	EIC y espectro de masas asignados al 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxamida	24
Figura 23	EIC y espectro de masas asignados al ácido 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxílico	25
Figura 24	EIC y espectro de masas asignados al 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	25

Figura 25	EIC y espectro de masas asignados al 4-carbamoil-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	25
Figura 26	EIC y espectro de masas asignados al ácido 5-metoxicarbonil-1H-imidazol-4-carboxílico	26
Figura 27	EIC y espectro de masas asignados al 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo	26
Figura 28	Comparación de los difractogramas experimentales y reportados de (a) 4,5-dicianoimidazol y (b) sulfato ferroso heptahidratado	28
Figura 29	Gráfico de refinamiento Rietveld de las fases presentes en el sulfato ferroso empleado en la síntesis del compuesto 1	29
Figura 30	Gráfico de refinamiento Rietveld de la fase jarosita de hidronio presente en el compuesto 1	31
Figura 31	Gráfico de refinamiento Rietveld de la fase jarosita de amonio presente en el compuesto 1	31
Figura 32	Espectro FTIR del sulfato ferroso (verde) y del 4,5-dicianoimidazol (azul)	32
Figura 33	Espectro FTIR del compuesto 1	33
Figura 34	Comparación del espectro de IR del compuesto 1 (naranja) y los obtenidos a partir de los cálculos de frecuencias de las estructuras AMIDCO (azul) y AMIDCN (verde)	34
Figura 35	Espectro de RPE del compuesto 1 a 300 (arriba) y 90 K (abajo) en banda-X	36
Figura 36	Diferentes arreglos y estados de espín de Fe(III) presentes en el compuesto 1 y su respectiva geometría distorsionada	37
Figura 37	Espectro XPS del compuesto 1 en la zona de Fe 2p	38
Figura 38	Espectros de reflectancia difusa graficados en función Kubelka-Munk en la región UV-Vis de 4,5-Hdci (azul), sulfato ferroso (verde) y del compuesto 1 (naranja)	40
Figura 39	Acercamiento del espectro del compuesto 1 en la región visible (izquierda) y asignación de bandas en su diagrama Tanabe-Sugano (derecha)	41
Figura 40	Espectros de reflectancia difusa en la región infrarrojo cercano-medio de 4,5-Hdci (azul), sulfato ferroso (verde) y del compuesto 1 (naranja)	42
Figura 41	Espectro de reflectancia difusa en la región infrarrojo cercano-medio del compuesto 1	42
Figura 42	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en el compuesto 1	44
Figura 43	Micrografías del compuesto 1 con a) 200X, b) 1000X, c) 2000X y d) 5000X obtenidas con un voltaje de aceleración de 2	45

Índice de tablas

Tabla 1	Comparación de las distancias y ángulos de enlace reportadas para GLIMFE y los resultados obtenidos con PBE	8
Tabla 2	Energías en un solo punto, las energías relativas y energías de distorsión para cada estructura monomérica (kcal)	11
Tabla 3	Energías en un solo punto, las energías relativas y energías de distorsión para cada estructura dimérica (kcal)	13
Tabla 4	Caracterización física de reactivos y compuesto 1	17
Tabla 5	Compuestos identificados por ionización negativa presentes en la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto 1	22
Tabla 6	Compuestos identificados por ionización positiva presentes en la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto 1	27
Tabla 7	Resultados del refinamiento Rietveld de las fases szomolnokita y rozenita en el sulfato ferroso empleado para la síntesis de 1	29
Tabla 8	Resultados del refinamiento Rietveld de las fases jarosita de hidronio y jarosita de amonio en el compuesto 1	31
Tabla 9	Asignación de bandas presentes en el espectro FTIR del compuesto 1	33
Tabla 10	Valores de g para las diferentes especies de hierro identificadas en los espectros de RPE del compuesto 1	37

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Teoría de los funcionales de la densidad

La teoría de los funcionales de la densidad, DFT por sus siglas en inglés, es la base de diferentes métodos computacionales que permiten el estudio teórico de diversos sistemas y se basa en los Teoremas de Hohenberg y Kohn [1]. El primer teorema establece que es posible determinar todas las propiedades de un sistema partiendo únicamente de conocer la densidad del estado basal del sistema. Mientras que el segundo teorema estipula que es posible definir un funcional universal de la energía en términos de la densidad, de tal forma que la energía exacta del estado basal del sistema será el valor mínimo global de dicho funcional, y la densidad asociada con este valor mínimo será la densidad exacta del estado basal del sistema [2]. En otras palabras, estos teoremas proponen que la energía de un sistema está en función de su densidad y que, una vez encontrado el valor de su energía del estado basal, podemos derivar distintas propiedades de interés del sistema (Figura 1).



Figura 1. Representación de la forma en que se trabaja con DFT

Para calcular la energía, en principio se parte de un sistema ficticio con electrones no interactuantes y después se agregan correcciones debidas a las interacciones entre electrones. En específico, a la ecuación inicial del sistema con electrones no interactuantes se le suma un término conocido como energía de correlación e intercambio. Este término contiene a la energía cinética de correlación, la energía de intercambio, la energía de correlación coulombiana y una corrección de autointeracción [3]. Debido a que no ha sido posible describir con exactitud este

término, cada funcional propone aproximaciones hacia él, casi siempre incluyendo términos empíricos. Los funcionales que tratan de describir la energía de correlación-intercambio han sido tema importante de estudio a lo largo de los años y han surgido un gran número de ellos. Los primeros fueron los funcionales de aproximación de densidad local (LDA), que consideran a la densidad constante, como un gas homogéneo de electrones. Después surgieron los funcionales de aproximación de gradiente generalizado (GGA), que toman en cuenta el gradiente de la densidad, por ejemplo, PBE [4]. Posteriormente, tuvieron lugar los funcionales más allá de aproximaciones de gradiente generalizado (meta-GGA) que, en adición de la densidad y el gradiente de esta, incluyen derivadas de mayor orden de la densidad, como el laplaciano, por ejemplo, M06 [5]. Luego, llegaron los funcionales híbridos, que incluyen una parte del intercambio de Hartree-Fock, por ejemplo, B3LYP [6,7]. Y hasta la fecha siguen surgiendo nuevos funcionales que buscan mejorar los resultados de sus predecesores [8].

Los métodos computacionales basados en DFT permiten predecir un gran número de propiedades como energías de enlace, superficies de energía potencial, momentos dipolares, polarizabilidad, potenciales de ionización, afinidad electrónica, espectros e intensidades de UV-Vis, espectros de rayos-X, frecuencias de vibración junto con espectros de IR, entre otras [9].

1.2 Marcos zeolíticos de imidazolato

1.2.1 Generalidades de los ZIFs

Los marcos zeolíticos de imidazolato (ZIFs) son una subfamilia de los marcos metal orgánicos (MOFs). Los ZIFs están compuestos por metales de transición, como Zn o Co, conectados a diferentes ligantes orgánicos tipo imidazolato en una disposición tetraédrica. Al igual que en los MOFs, las estructuras de los ZIFs están conformadas por ligantes (L) orgánicos y nodos metálicos (M) inorgánicos. La diferencia entre estas estructuras radica en que un MOF consiste en ligantes quelatos, que forman unidades estructurales polinucleares secundarias con ángulos de enlace M-L-M de 120° , mientras que los ligantes imidazolato de los ZIFs inducen la formación de un

nodo tetraédrico monometálico, con ángulos de enlace M-L-M de 145° , que es un valor cercano al del enlace Si-O-Si en las zeolitas (Figura 2) [10]. El fuerte enlace entre el imidazolato y el centro metálico, junto con la naturaleza hidrófoba confiere a los ZIFs una alta estabilidad química y térmica, mientras que la geometría tetraédrica les proporciona una alta estabilidad mecánica y estructural. La combinación de distintos derivados de imidazol y nodos metálicos tetraédricos permite la formación de una amplia gama de topologías análogas a las de zeolitas estándar como sod, rho, med, etc. En la actualidad, se han sintetizado más de 150 estructuras de ZIFs que incorporan numerosos tipos de grupos funcionales. En los últimos años, los ZIFs han despertado un gran interés debido a que todas sus características los hacen buenos candidatos para aplicaciones en la adsorción/separación de moléculas orgánicas e inorgánicas, así como en fotocatalisis y catálisis heterogénea para reacciones orgánicas [11].

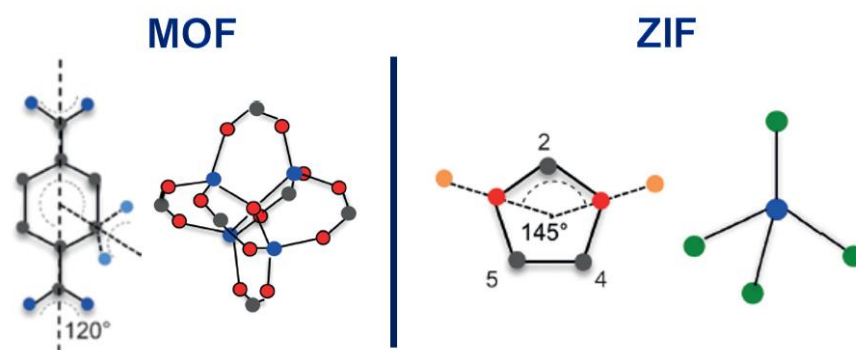


Figura 2. Diferencias estructurales entre un MOF y un ZIF

1.2.2 Metodologías de síntesis

El imidazolato, que es el imidazol desprotonado, tiene tres sitios disponibles para introducir diferentes grupos funcionales. Así, dependiendo del tipo y posición del grupo, tendremos distintas topologías finales (Figura 3). Sin grupos funcionales, el ligante imidazolato tiende a formar estructuras densas o inestables. Por su parte, diferentes sustituciones en la posición dos del ligante brindan el volumen necesario para la formación de una estructura SOD. Mientras que sustituciones en las posiciones cuatro y cinco resultan en una topología RHO. Es importante mencionar

que los grupos funcionales también ocupan volumen de los poros y disminuyen el espacio disponible para la adsorción. Además de los sustituyentes del ligante, hay otros factores que afectan la topología final, como el disolvente y tiempo de síntesis [12,13].

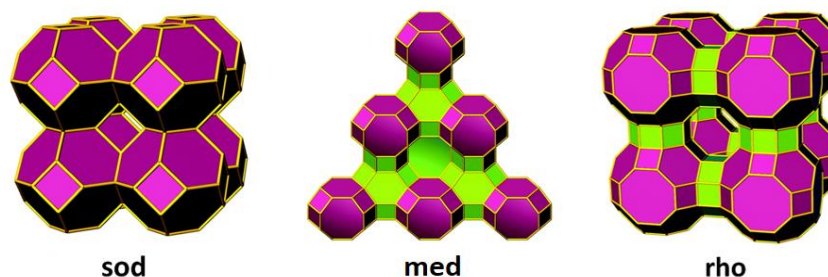


Figura 3. Topologías características de los ZIFs

El tamaño de las partículas depende de los procesos de nucleación y crecimiento. Los núcleos crecen a tamaños más grandes mediante la adición de monómeros o la adición de partículas, por lo que se suelen obtener partículas pequeñas utilizando condiciones que favorezcan la nucleación sobre el crecimiento. El mecanismo de cristalización de los ZIFs depende de varios factores, incluido el disolvente, los aditivos y condiciones generales. El disolvente tiene un impacto significativo en el proceso de desprotonación y por lo tanto en el tamaño de las partículas. Un método para promover la nucleación de cristales es mediante la creación de un entorno en el que los reactivos y productos sean inestables, es decir, se favorezca la precipitación. El problema con estos métodos de síntesis está en que requieren de un exceso de ligante para dar materiales cristalinos, de otra forma conducen a la obtención de materiales amorfos [11,14,15]. El usar notables excesos de ligante representa una limitación de escala significativa que se superó mediante la modificación del pH de la mezcla de reacción. La basicidad de la disolución de síntesis de los ZIFs es un factor importante para controlar las tasas de nucleación y crecimiento. De hecho, la basicidad de la mezcla de síntesis afecta la velocidad de desprotonación del ligando imidazolato y, por tanto, la velocidad de nucleación [16,17].

La nucleación determina el tamaño de las partículas, pero la forma de las partículas se establece principalmente durante la fase de crecimiento. Por lo tanto, la adición de moduladores de crecimiento a la mezcla de reacción es un método efectivo para modificar la forma de las partículas en los ZIFs [18]. Los moduladores de crecimiento afectan a la morfología de las partículas al unirse selectivamente a una cara del cristal. Así, el modulador cambiará las velocidades de crecimiento relativas de las caras de los cristales, lo que permitirá la formación de diferentes formas de cristales [15].

Con lo anterior se hace evidente que las condiciones de síntesis permiten controlar tanto la topología como el tamaño y la forma de la partícula que tendrá el ZIF. Este control es una ventaja crítica de los ZIFs sobre las zeolitas naturales, ya que brindan la oportunidad de crear materiales con las propiedades deseadas.

1.3 Justificación

Debido al acceso restringido a los laboratorios, consecuencia de la pandemia provocada por el virus SARS-CoV-2, consideramos de suma importancia tener estudios computacionales que respaldaran que la síntesis del compuesto deseado era probable puesto que, de lo contrario, llevar este proyecto a la etapa experimental sólo supondría tiempo invertido en una investigación que jamás arrojaría lo que estamos buscando. Por su parte, el interés por sintetizar nuevos materiales radica en que estos tengan características específicas para una aplicación y que su estudio aporte al desarrollo del conocimiento científico. En este sentido, sintetizar nuevos ZIFs es relevante porque, dependiendo de las condiciones de síntesis y los reactivos de partida, podemos predecir las características que tendrá el producto final y con esto proponer sus posibles aplicaciones.

1.4 Hipótesis

A partir de cálculos basados en DFT es posible determinar la viabilidad teórica de la formación de las estructuras monomérica y dimérica de un ZIF de hierro y 4,5-dicianoimidazol, y es posible obtener dicho ZIF a partir de la reacción en metanol y bajo atmósfera inerte entre el 4,5-dicianoimidazol y el sulfato de hierro(II) heptahidratado.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Emplear cálculos basados en DFT para determinar la viabilidad teórica de la formación de las estructuras monomérica y dimérica de un nuevo ZIF de hierro y 4,5-dicianoimidazol, así como encontrar las condiciones reproducibles de síntesis del ZIF deseado y caracterizar por diferentes técnicas espectroscópicas el compuesto obtenido.

1.5.2 Objetivos específicos

- Determinar la viabilidad teórica de la formación de las estructuras monomérica y dimérica del ZIF deseado y su multiplicidad más probable a partir de cálculos basados en DFT.
- Determinar las condiciones reproducibles de síntesis del compuesto obtenido.
- Caracterizar el compuesto obtenido mediante temperatura de fusión, solubilidad, difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja, resonancia paramagnética electrónica, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, reflectancia difusa, adsorción/desorción $N_2(g)$ y microscopía electrónica de barrido.

Capítulo 2. Estudios computacionales

Los cálculos computacionales se realizaron empleando DFT en el programa Gaussian 09 versión D.01 [19] implementado por la supercomputadora del Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México en la BUAP. En cada sección se especifica la base y funcionales empleados para la obtención de los resultados.

2.1 Validación y selección del funcional adecuado

Se probaron tres funcionales con la base Def2TZVP: PBE, B3LYP y M06. Estos se validaron con una estructura obtenida de la Base Cristalográfica de Cambridge (CCDC), etiquetada como GLIMFE [20]. GLIMFE es un compuesto de coordinación con un centro metálico de Fe(II), dos ligantes imidazol y dos ligantes dimetilgloximato (Figura 4). Con los tres funcionales se calcularon las distancias y ángulos de enlace de la estructura y los valores calculados se compararon con los reportados.

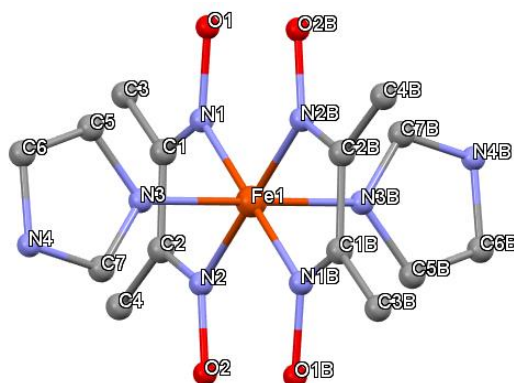


Figura 4. Estructura de GLIMFE.
Los átomos de hidrógeno no se incluyen para mayor claridad

La geometría del centro metálico en GLIMFE es octaédrica, por lo que el Fe(II) d6 puede presentar multiplicidad de singulete o quintuplete, dependiendo de si los ligantes son de campo fuerte o campo débil, respectivamente (Figura 5). Debido a que el artículo donde se publicó esta estructura no hace referencia alguna a la

multiplicidad del centro metálico, se tomó la decisión de realizar cálculos con ambas posibilidades.

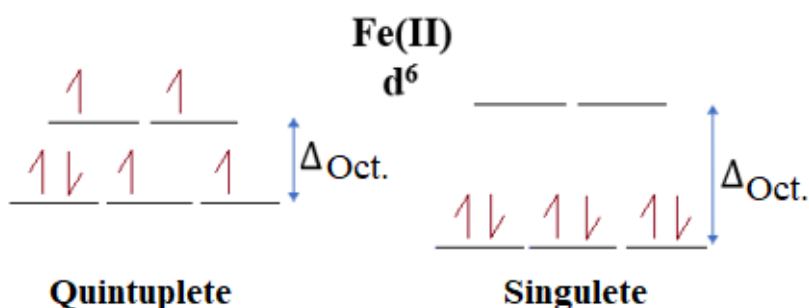


Figura 5. Multiplicidades probables para Fe(II) en un entorno octaédrico

En la Tabla 1 se muestran las distancias y ángulos de enlace en torno al centro metálico calculadas con el funcional PBE, que fue el que reprodujo mejor dichos valores. Debido a que PBE fue el funcional con mejor desempeño, este se seleccionó para las siguientes etapas del proyecto. Con los resultados de PBE se sugiere que el Fe(II) en GLIMFE es un singulete, es decir, los ligantes de la estructura son de campo fuerte. Los cálculos con B3LYP y M06 se encuentran en el Anexo A.1.

Tabla 1. Comparación de las distancias y ángulos de enlace reportadas para GLIMFE y los resultados obtenidos con PBE

PBE			
Distancia de enlace	Reportada (Å)	Singulete (Å)	Quintuplete (Å)
Fe-N1	1.893	1.903 ± 0.010	2.035 ± 0.142
Fe-N2	1.918	1.912 ± 0.006	2.027 ± 0.109
Fe-N3	1.986	1.959 ± 0.027	2.269 ± 0.283
Fe-N1B	1.893	1.903 ± 0.010	2.041 ± 0.148
Fe-N2B	1.918	1.912 ± 0.006	2.031 ± 0.113
Fe-N3B	1.986	1.959 ± 0.027	2.245 ± 0.259
Ángulo de enlace	Reportado (°)	Singulete (°)	Quintuplete (°)
N1-Fe-N2	80.41	82.40 ± 1.99	79.70 ± 0.71
N1-Fe-N3	90.72	89.94 ± 0.78	85.06 ± 5.66
N1-Fe-N2B	99.59	97.60 ± 1.99	100.50 ± 0.91

2.2 Optimización de la estructura monomérica propuesta para ZIF-LAC

Para calcular la energía de distorsión del monómero de ZIF-LAC se tomaron como base distancias y ángulos de enlace de ZIFs de hierro reportados. Dicha energía es la que tiene que aportar una esfera de coordinación para pasar del estado completamente libre a la geometría que adopta el sistema en una estructura ZIF. Se seleccionaron tres estructuras de ZIFs de Fe(II) reportadas en la CCDC. Estas están etiquetadas como RODLUU, RODMOP y RODMUV [21]. RODLUU tiene como ligante al 2-metilimidazol, RODMOP al 2-etilimidazol y RODMUV al 2-metilfenilimidazol. RODLUU se tomó como base para representar la posible estructura del monómero de ZIF-LAC a sintetizar (Figura 6). Cada estructura contiene dos ligantes desprotonados y dos ligantes neutros para mantener la electroneutralidad.

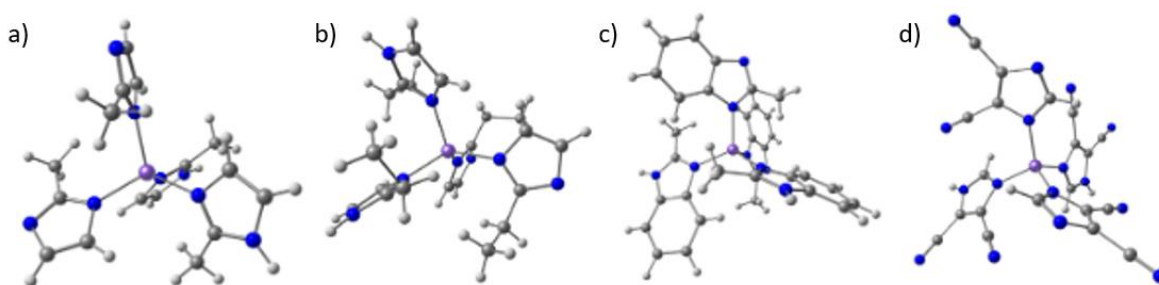


Figura 6. Estructuras de a) RODLUU, b) RODMOP, c) RODMUV y d) ZIF-LAC

Para las cuatro estructuras se realizaron cálculos de optimización de geometría con la base def2TZVP, tanto en estado libre como con las restricciones de ángulos y distancias de enlace que presentan dentro de la estructura del ZIF. Luego se calculó la energía en un solo punto de la geometría optimizada, de estructuras libres y restringidas, empleando la base def2TZVPP. Las coordenadas empleadas para estos cálculos se muestran en el Anexo A.2. Como último paso, para las estructuras sin restricciones se realizaron cálculos de frecuencias, obteniéndose únicamente frecuencias positivas. Todos los cálculos se hicieron para hierro triplete y quintuplete, que son las multiplicidades probables para Fe(II) en geometría tetraédrica (Figura 7). El criterio para determinar la viabilidad de formación de la estructura monomérica de ZIF-LAC, fue que la energía de distorsión obtenida para

esta estructura tenía que ser del mismo orden que las energías de distorsión obtenidas para las estructuras reportadas experimentalmente.

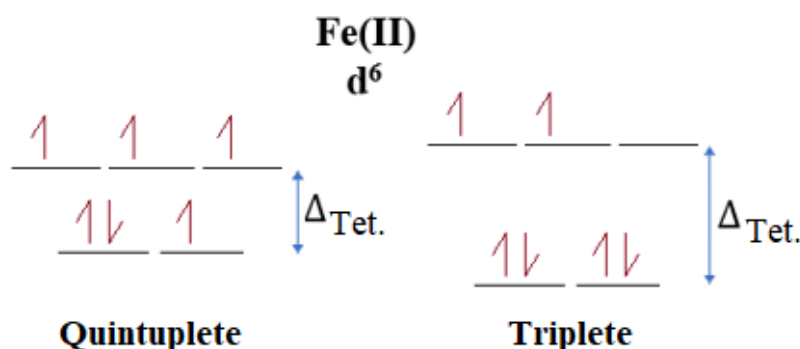


Figura 7. Multiplicidades probables para Fe(II) en un entorno tetraédrico

Con los cálculos de energía en un solo punto se determinó cuál estructura es la más estable para cada compuesto y con base en dicha estabilidad se obtuvieron las energías relativas de los monómeros. Las energías relativas y las energías de distorsión de cada estructura se muestran en la Tabla 2. En todos los casos, la estructura más estable corresponde al monómero libre con multiplicidad quintuplete y el gasto energético para pasar de la estructura libre a la restringida, manteniendo la multiplicidad de quintuplete, es relativamente pequeño, menor a 8 kcal.

Tabla 2. Energías en un solo punto, las energías relativas y energías de distorsión para cada estructura monomérica (kcal)

Estructura	Energías relativas		Energía de distorsión
	Sin restricciones	Con restricciones	
Triplete			
RODLUU	2.85	23.97	21.12
RODMOP	8.00	21.91	13.91
RODMUV	5.72	25.43	19.71
ZIF-LAC	3.78	25.19	21.42
Quintuplete			
RODLUU	0.0	4.41	4.41
RODMOP	0.0	7.77	7.77
RODMUV	0.0	3.44	3.44
ZIF-LAC	0.0	5.20	5.20

Con base en las energías obtenidas podemos determinar que, al menos teóricamente, es posible la formación del monómero del ZIF que planeamos sintetizar, ya que la energía relativa resultante para dicha estructura (5.20 kcal) se encuentran en valores intermedios de las energías relativas obtenidas para los ZIFs de hierro reportados (4.41 – 7.77 kcal). Además, los cálculos realizados indican que dicho compuesto tendrá una multiplicidad de quintuplete, tanto en estado libre como con las restricciones implicadas en la formación del polímero de coordinación.

2.3 Optimización de la estructura dimérica propuesta para ZIF-LAC

Para comprobar la viabilidad de la unión entre las estructuras monoméricas analizadas anteriormente, se decidió realizar cálculos con las estructuras diméricas de cada ZIF. En este caso, cada estructura contiene cuatro ligantes desprotonados, uno de ellos como puente entre los dos centros metálicos, y cuatro ligantes protonados para mantener la electroneutralidad. RODLUU se eligió nuevamente como modelo base para el dímero de ZIF-LAC (Figura 8).

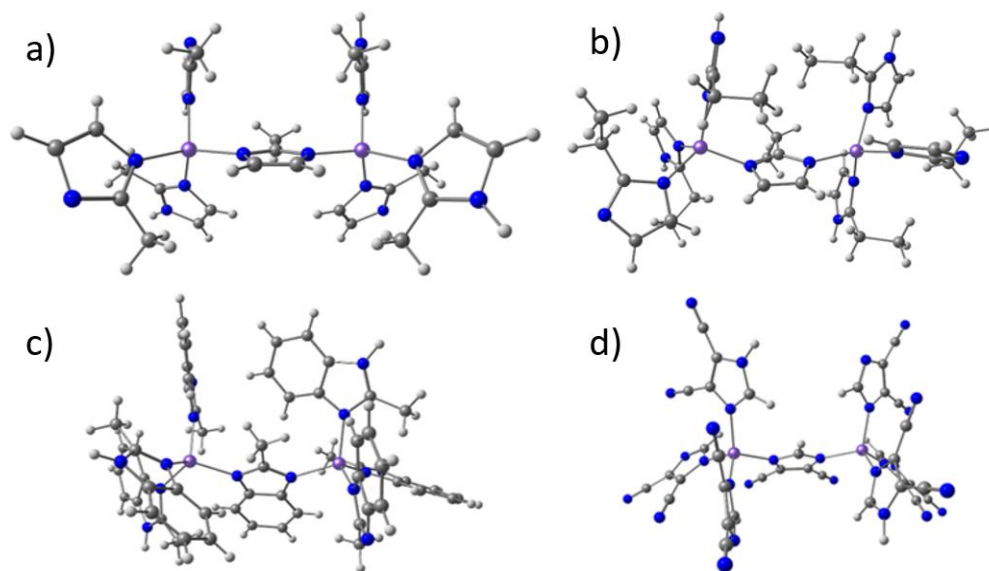


Figura 8. Estructuras diméricas de a) RODLUU, b) RODMOP, c) RODMUV y d) ZIF-LAC

Para las cuatro estructuras se realizaron cálculos de optimización de geometría con la base def2ZVP, en multiplicidad nueve, tanto en estado libre como con las restricciones de ángulos y distancias de enlace necesarias para la formación de la estructura ZIF. Después, estas geometrías optimizadas se tomaron como base para

cálculos de energía en un solo punto, con y sin restricciones, para las multiplicidades septuplete, quintuplete, triplete y singulete (Figura 9). En este caso, los cálculos de energía en un solo punto se realizaron con la base def2ZVP, debido al número de átomos implicados. Al igual que en la sección anterior, el criterio para determinar la viabilidad de formación de la estructura dimérica de ZIF-LAC, fue que la energía de distorsión obtenida para ésta tenía que ser del mismo orden que las energías de distorsión obtenidas para las estructuras reportadas experimentalmente.

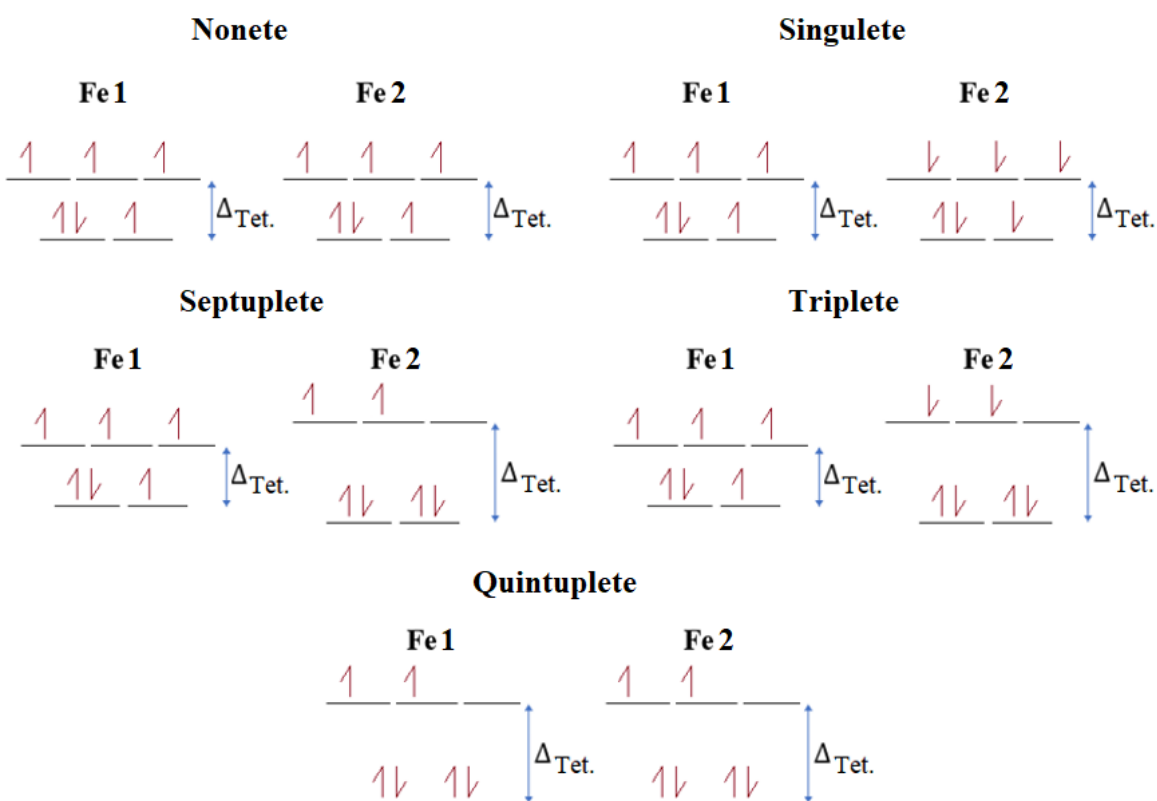


Figura 9. Multiplicidades empleadas para los cálculos de las estructuras diméricas, en orden de probabilidad

Nuevamente, con los cálculos de energía en un solo punto se determinó cuál estructura es la más estable para cada compuesto y con base en dicha estabilidad se obtuvieron las energías relativas de los dímeros. Las coordenadas de cada estructura empleadas para estos cálculos se presentan en el Anexo A.3. Las energías relativas y las energías de distorsión de las estructuras nonete y singulete de capa abierta se muestran en la Tabla 3. Los resultados de las demás multiplicidades se presentan en el Anexo A.4. Debido a que estas requieren de un

gasto energético mayor a 15 kcal, la probabilidad de tener estas multiplicidades en los ZIFs analizados es baja.

Tabla 3. Energías en un solo punto, las energías relativas y energías de distorsión para cada estructura dimérica (kcal)

Nonete		Energías relativas		Energía de distorsión
Estructura	Sin restricciones	Con restricciones		
RODLUU	0.00	2.80		2.80
RODMOP	0.00	2.30		2.30
RODMUV	0.00	4.20		4.20
ZIF-LAC	0.00	6.96		6.96
Singulete		Energías relativas		Energía de distorsión
Estructura	Sin restricciones	Con restricciones		
RODLUU	0.07	2.83		2.75
RODMOP	0.17	2.63		2.47
RODMUV	1.35	5.60		4.25
ZIF-LAC	0.48	7.46		6.98

En todos los casos, la estructura más estable corresponde al dímero libre con multiplicidad nueve. La baja diferencia energética entre el nonete y el singulete de capa abierta, indica que probablemente hay acoplamiento antiferromagnético en las estructuras ZIFs de RODMOP, RODMUV y ZIF-LAC. Esto se respalda con el hecho de que RODLUU está reportado como un compuesto fuertemente antiferromagnético [21]. Por otro lado, a pesar de que las energías obtenidas para el dímero de ZIF-LAC son mayores a las de las estructuras reportadas, la diferencia es menor a 3 kcal y todos los valores son del mismo orden, lo que es un buen indicador de que la formación de la estructura dimérica del ZIF deseado es posible, al menos teóricamente. Con base en estos resultados se sugiere que dicha estructura tendrá multiplicidad nueve y sus centros metálicos presentarán acoplamiento antiferromagnético.

2.4 Cálculos de vibraciones de C=O para asignación del espectro IR

A pesar de que hay reportes de polímero de coordinación sintetizados con 4,5-dicianoimidazol [22,23], las condiciones de reacción empleadas en este trabajo ocasionaron la hidrólisis del ligante. Sin embargo, dado que no se logró obtener un monocristal de los productos, no tenemos certeza si la hidrólisis fue total o no. Si la hidrólisis es incompleta, se obtendría imidazol-4,5-dicarboxamida; si la hidrólisis es completa, se obtendría ácido imidazol-4,5-dicarboxílico (Figura 10). Por tal motivo, se decidió realizar la simulación de las vibraciones de estos carbonilos a partir de cálculos de frecuencias, las cuales servirán como apoyo para elucidar cual producto de hidrólisis está presente en el compuesto **1**. Para esto se tomaron estructuras conformadas por un centro de Fe(II), tres ligantes imidazol y el cuarto ligante fue imidazol-4,5-dicarboxamida o ácido imidazol-4,5-dicarboxílico. En el caso de la imidazol-4,5-dicarboxamida, se probaron tres diferentes formas de coordinación: Fe-O del grupo amida (AMIDCO), Fe-N del grupo amida (AMIDCN) y Fe-N del imidazol (AMIDCI). Para el ácido imidazol-4,5-dicarboxílico se probaron dos formas de coordinación: Fe-O del carboxilato (ACIDCO), Fe-N del imidazol (ACIDCI).

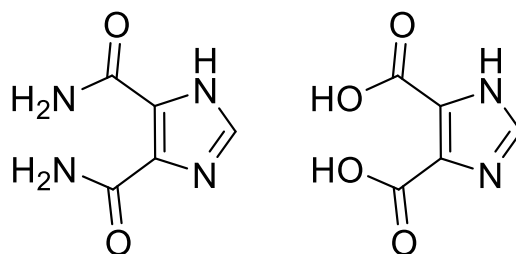


Figura 10. Estructura del imidazol-4,5-dicarboxamida (izquierda) y del ácido imidazol-4,5-dicarboxílico (derecha)

En la Figura 11 se presentan los espectros de IR obtenidos y la asignación de bandas a vibraciones del grupo amida o ácido, según corresponde. De igual forma, se muestran las estructuras empleadas para los cálculos de frecuencias, sin los ligantes imidazol para mayor claridad. Es importante aclarar que estos cálculos se realizaron cuando aún se desconocía el estado de oxidación del centro metálico en el producto. No obstante, aunque estas estructuras se modelaron con Fe(II) y el compuesto contiene Fe(III), es posible emplear estos resultados cualitativamente

para hacer inferencias y con esto tener una guía para identificar que estaba pasando con la reacción.

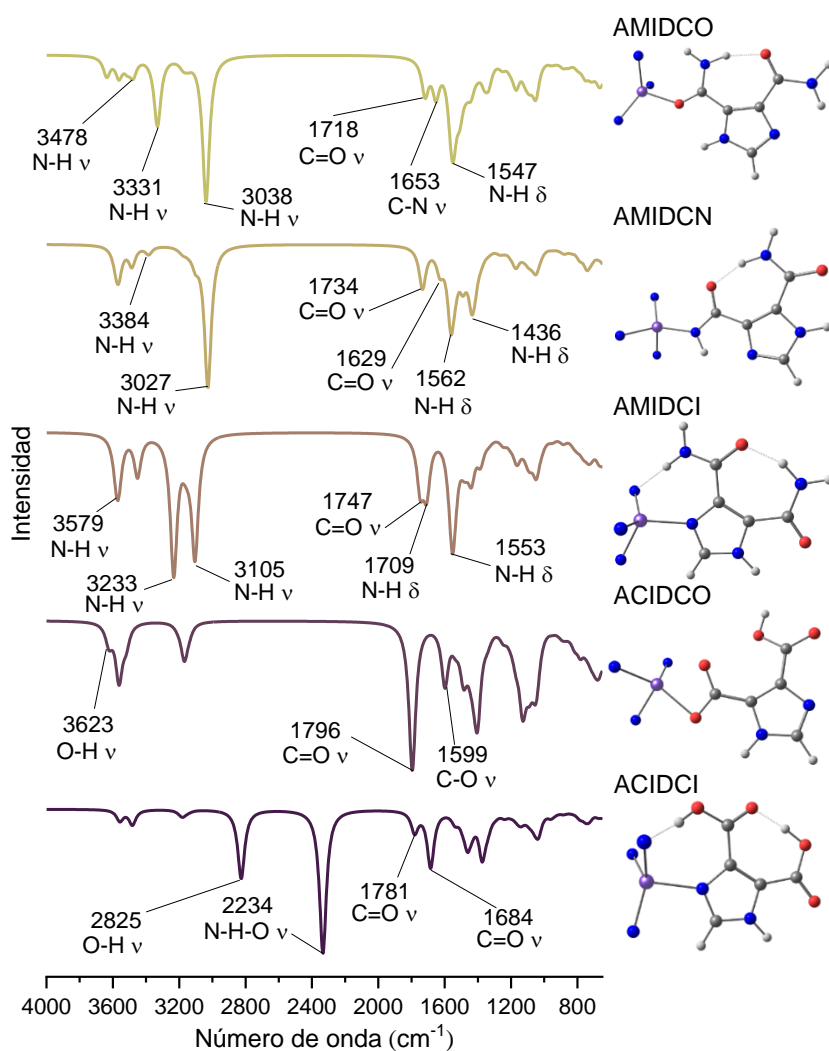


Figura 11. Espectros de IR obtenidos a partir de cálculos de frecuencias con DFT de las estructuras con imidazol-4,5-dicarboxamida y ácido imidazol-4,5-dicarboxílico

Capítulo 3. Metodología experimental: Obtención del compuesto 1 por síntesis tradicional y su caracterización

La información completa de los reactivos y equipos utilizados en este proyecto de tesis se encuentra en los Anexos B.1 y B.2, respectivamente.

3.1 Metodología de síntesis

Para la síntesis del ZIF deseado se empleó la metodología de síntesis tradicional. Se prepararon dos disoluciones por separado, ambas con metanol previamente sonicado durante 15 minutos. La disolución A se preparó mezclando 1 mmol (~ 0.11817 g) de 4,5-dicianoimidazol en 15 mL de metanol en un vaso de precipitado de 50 mL. El sistema se mantuvo con agitación magnética y flujo de $N_2(g)$, consiguiendo una disolución incolora. Para la disolución B, se colocaron 0.5 mmol (~ 0.13992 g) de sulfato ferroso heptahidratado en un vaso de precipitado de 50 mL junto con 20 mL de metanol. Ésta se sonicó durante 10 minutos, obteniéndose una disolución amarilla. Mientras se realizaba la preparación de A y B, se purgó con $N_2(g)$ el matraz de bola de 100 mL donde se realizaría la reacción. Una vez vertidas ambas disoluciones en el matraz, junto con una bala de agitación, éste se cerró con un tapón de hule y se volvió a purgar durante 10 minutos. Finalmente, el sistema se dejó con agitación magnética a 750 rpm y bajo atmósfera inerte con ayuda de un globo lleno de $N_2(g)$ durante 7 días. Transcurrido este lapso no se observó ningún precipitado, pero la coloración del sistema pasó de amarillo claro a anaranjado (Figura 12). Esta metodología se repitió cinco veces para asegurar su reproducibilidad.

La disolución obtenida de la reacción se vertió en una caja Petri de 9 cm de diámetro que se cubrió con un plato de vidrio plano para permitir la evaporación lenta del disolvente. Luego de 7 días, se observaron cristallitos naranjas, compuesto **1**, junto con restos de ligante sin reaccionar. El compuesto **1** se purificó seis veces con metanol para retirar el exceso de ligante y una vez con agua para retirar el exceso de sal. Después de los lavados y con el pasar de los días, los cristales naranjas se tornaron color beige. En la Tabla 4 se presentan las características físicas de los reactivos de partida y del producto de síntesis, donde la estabilidad química del

compuesto **1** se hace evidente puesto que es prácticamente insoluble. Es importante mencionar que, aunque el producto no funde a 300° C, este comienza a tornarse café a 155 °C, por lo que, a partir de esta temperatura, el compuesto deja de ser estable térmicamente.



Figura 12. Cambio de color de la reacción de síntesis del compuesto **1**

Tabla 4. Caracterización física de reactivos y compuesto **1**

Compuesto	Aspecto físico	Temperatura de fusión (°C)	Solubilidad
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Cristales azul verdoso	60-64	Agua, Metanol ¹
4,5-Hdci	Cristales blancos	137-140	Acetona, ACN, MeOH, DMSO
1	Partículas amarillas/blancas	> 300	Insoluble en Agua, Acetato de Etilo, Acetona, ACN, ButOH, Cloroformo, DMF, DMSO, EtOH y THF.

¹Parcialmente soluble

Cabe mencionar que se efectuaron variaciones de la metodología anterior entre los diferentes lotes de reacción. En específico se añadió un lapso con temperatura a 35 °C, con ayuda de un baño de agua, y un lapso de enfriamiento del crudo de reacción, con almacenamiento en un refrigerador, para favorecer la cristalización (Anexo B.3). No obstante, de acuerdo con las diferentes técnicas espectroscópicas, las características del producto no se vieron afectadas por estos cambios.

3.2 Determinación de subproductos de reacción por HPLC-MS/QTOF

Se analizaron las disoluciones resultantes de la purificación con metanol del compuesto **1**, empleando HPLC-MS/QTOF, en ionización positiva y negativa. Esto con el fin de identificar subproductos y así tener noción de las posibles reacciones secundarias que se llevaron a cabo durante el proceso de síntesis. El análisis cromatográfico se realizó bajo régimen gradiente, empleando agua con 5mM de acetato de amonio (FM: A) y acetonitrilo (FM: B), con velocidad de flujo de 0.7 mL min⁻¹, en una columna Luna HILIC 5 µm (4.6x150 mm) marca Phenomenex. El gradiente de elución fue de 90 a 85% de B en 15 minutos. Los cromatogramas de iones totales (TIC) y de arreglo de diodos (DAD) se obtuvieron con volumen de inyección de 1 uL, mientras que los cromatogramas de iones extraídos (EIC) y los espectros de masas se adquirieron inyectando 15 uL. Todas las inyecciones se realizaron a 23 °C. Las longitudes de onda seleccionadas para el detector de arreglo de diodos fueron 210, 245 y 300 nm. El detector MS/QTOF se usó con una fuente ionización de electrospray a 175 V, para ambos modos de ionización. En principio, el análisis se realizó en marzo del 2022, pero debido a problemas de calibración con el equipo, que originaban diferencias entre las masas calculadas y las observadas mayores a 150 ppm, los análisis se repitieron en abril del mismo año. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en abril. Cabe mencionar que, durante ese lapso, en el fondo del vial se fue formando un precipitado, indicador de que la reacción siguió su curso.

3.2.1 Ionización negativa

En la Figura 13 se muestran los cromatogramas de las disoluciones metanólicas obtenidas de la purificación del compuesto **1**, con detección DAD a 245 nm y con MS/QTOF en ionización negativa. En las Figuras 14 – 20, se presentan los cromatogramas de iones extraídos (EIC) y los espectros de masas correspondientes a cada compuesto identificado, donde el asterisco en cada EIC indica el pico del cual se obtuvo el espectro de masas mostrado.

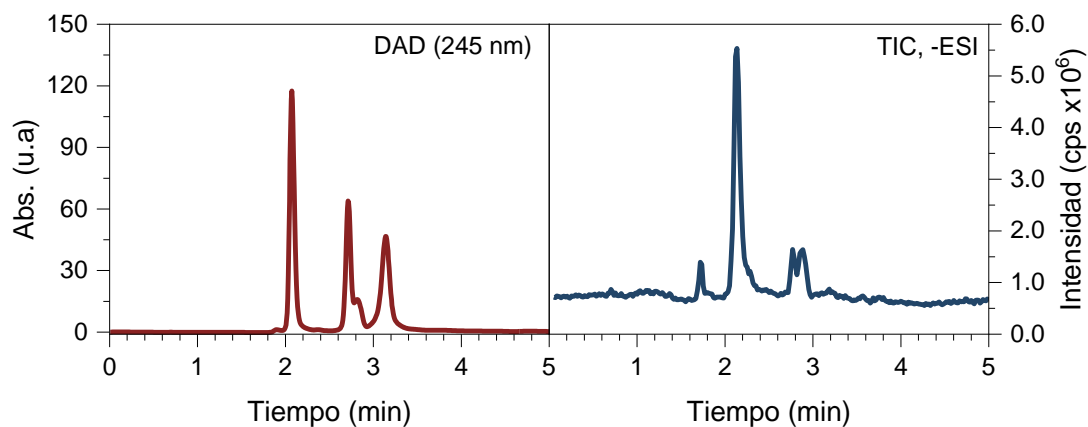


Figura 13. Cromatogramas DAD y ESI en ionización negativa de la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto 1

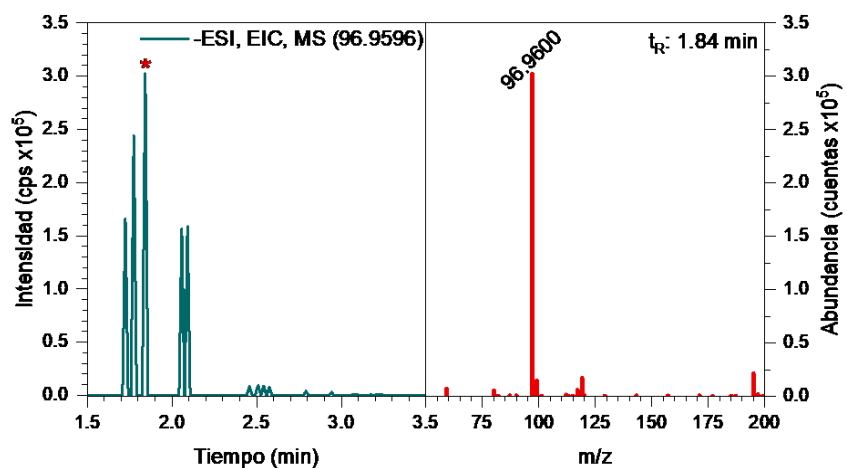


Figura 14. EIC y espectro de masas asignados al ácido sulfúrico

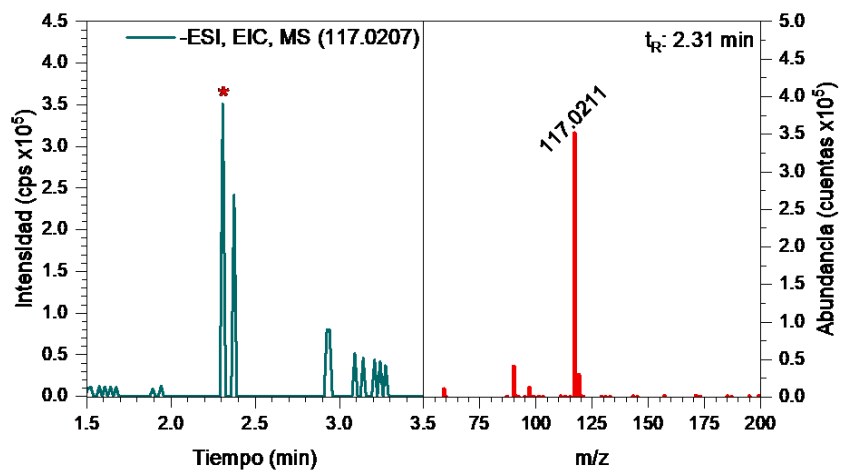


Figura 15. EIC y espectro de masas asignados al 4,5-dicianoimidazol

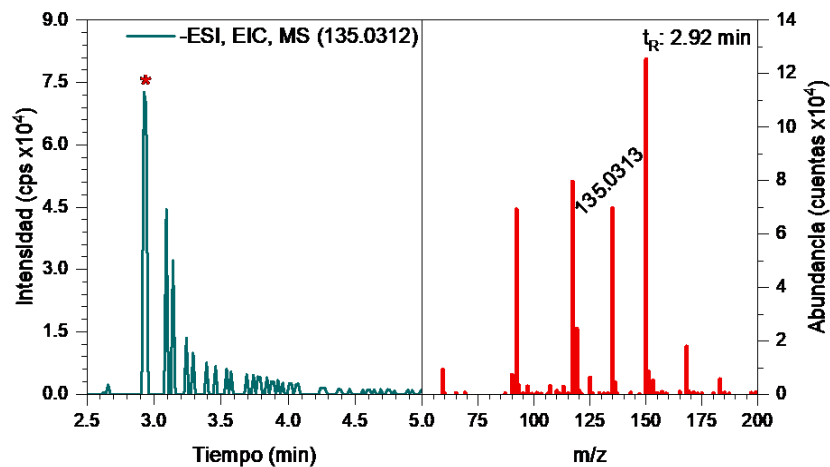


Figura 16. EIC y espectro de masas asignados a la 4-ciano-5-imidazolcarboxamida

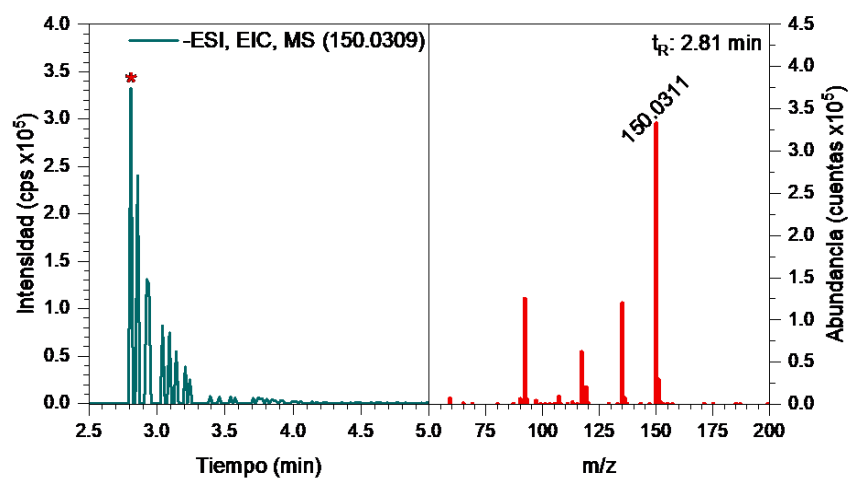


Figura 17. EIC y espectro de masas asignados al 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo

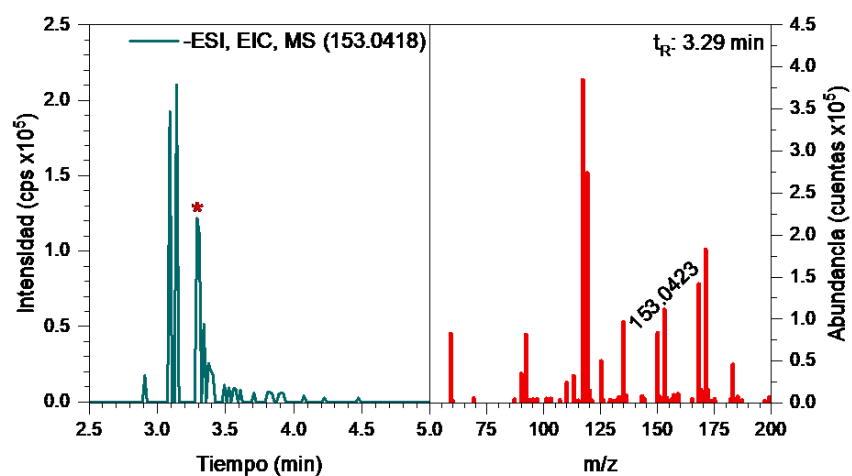


Figura 18. EIC y espectro de masas asignados a la 4,5-imidazol-dicarboxamida

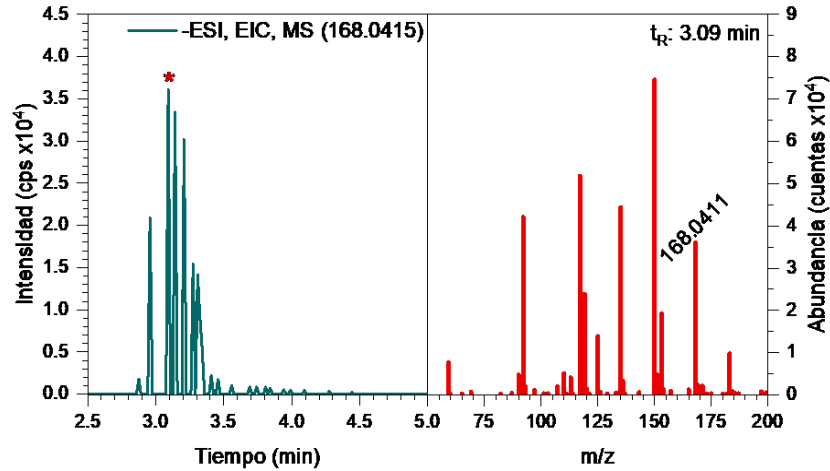


Figura 19. EIC y espectro de masas asignados al 4-carbamoyl-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo

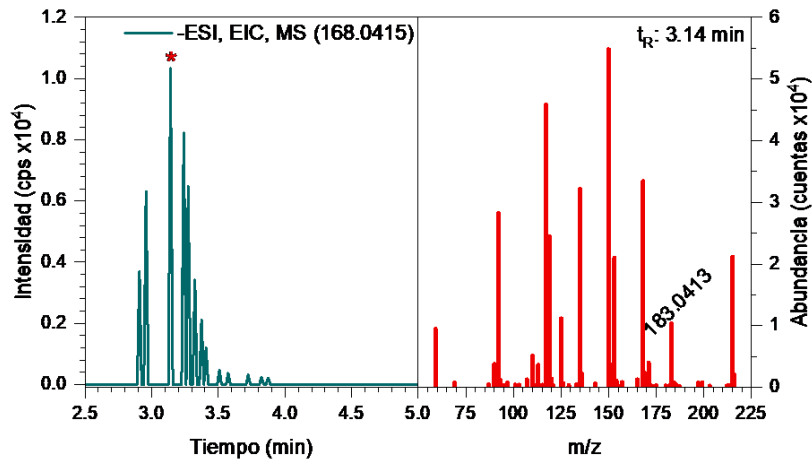
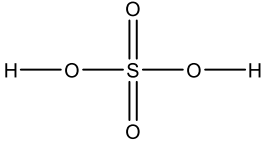
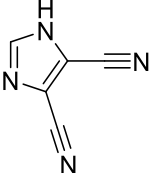
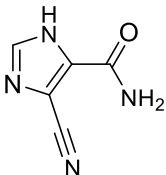
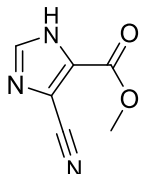
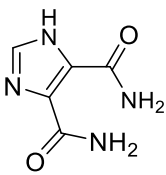
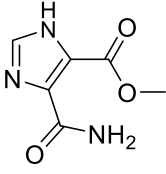


Figura 20. EIC y espectro de masas asignados al 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo

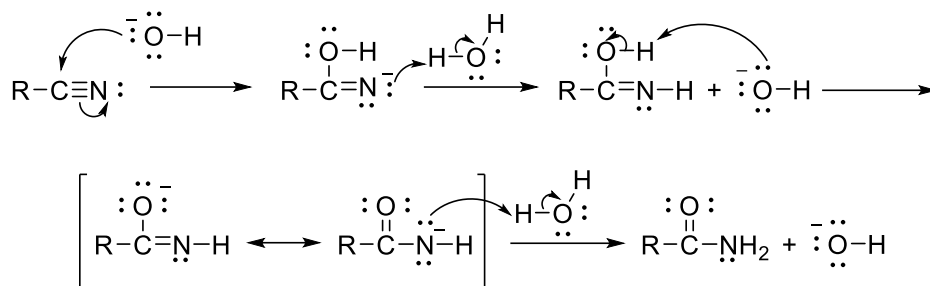
En la Tabla 5 se presenta la estructura, fórmula molecular, $[M-H]^-$ teórico, $[M-H]^-$ observado y el delta de masa en partes por millón para cada compuesto identificado. En primer lugar, se identifica al ácido sulfúrico, indicador de una reacción ácido-base entre los grupos sulfato y las moléculas de agua que se liberaron al medio al momento de disolver la sal, lo que también genera iones hidroxilo. La presencia de ambas especies promueve las reacciones de hidrólisis y de Pinner, típicas de los grupos nitrilos. Los subproductos identificados se explican con estas dos reacciones e indican que ambas se encuentran en competencia en el medio de reacción.

Tabla 5. Compuestos identificados por ionización negativa presentes en la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto **1**

Estructura molecular	Fórmula molecular	Nombre	[M-H] ⁻ calculado (g/mol)	[M-H] ⁻ observado (g/mol)	Δppm
	H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	96.9596	96.9600	4.12
	C ₅ H ₂ N ₄	4,5-dicianoimidazol	117.0207	117.0211	3.42
	C ₅ H ₄ N ₄ O	4-ciano-5-imidazolcarboxamida	135.0312	135.0313	0.74
	C ₆ H ₅ N ₃ O ₂	4-ciano-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	150.0309	150.0311	1.33
	C ₅ H ₆ N ₄ O ₂	4,5-imidazol-dicarboxamida	153.0418	153.0423	3.27
	C ₆ H ₇ N ₃ O ₃	4-carbamoil-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	168.0415	168.0411	-2.38

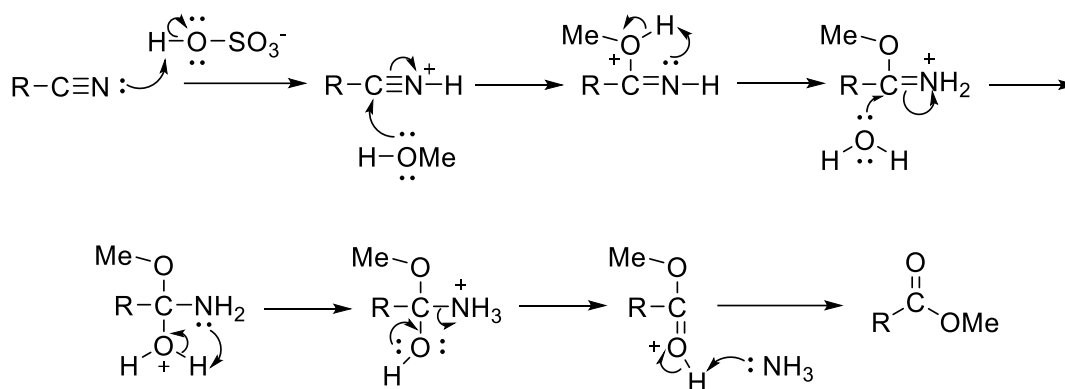
Los nitrilos se hidrolizan a amidas en presencia de ácidos o bases en medio acuoso. Si las condiciones son las adecuadas, la hidrólisis continúa hasta la formación del ácido carboxílico correspondiente, pero esto generalmente requiere usar bases fuertes y calentamiento intenso [24]. Debido a las condiciones suaves empleadas para la síntesis de **1**, sólo se llegó a la formación del derivado mono y diamidado

del ligante, cuyos nombres son 4-ciano-5-imidazolcarboxamida y 4,5-imidazoldicarboxamida. El mecanismo de síntesis de ambos productos se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo de hidrólisis parcial de un nitrilo

De igual forma, los nitrilos reaccionan con ácidos y alcoholes para producir sales de imino éster. Estas a su vez, reaccionan con agua para formar ésteres. A esta reacción se le conoce como reacción de Pinner y su mecanismo se muestra en el Esquema 2 [25].



Esquema 2. Mecanismo de la reacción de Pinner

3.2.1 Ionización positiva

En la Figura 21 se muestran los cromatogramas del análisis del lavado con metanol del compuesto **1**, con DAD a 245 nm y con MS/QTOF en ionización positiva. Los EIC y los espectros de masas correspondientes a cada compuesto identificado se presentan en las Figuras 22 – 27, donde el asterisco en cada EIC indica el pico del cual se obtuvo el espectro de masas mostrado. En la Tabla 6 se presenta la estructura, fórmula molecular, [M-H] teórico, [M-H] observado y el delta de masa en partes por millón para cada compuesto identificado.

Nuevamente se identifican productos de las reacciones de hidrólisis parcial y de Pinner. Aunado a estos, se encontraron dos compuestos de hidrólisis total en uno de los sustituyentes nitrilo: el ácido 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxílico y el ácido 5-metoxicarbonil-1H-imidazol-4-carboxílico. Cabe mencionar que por esta técnica no se lograron identificar compuestos que contuvieran hierro. Estos dos puntos nuevamente indican que las reacciones siguieron su curso dentro del vial de análisis ya que, una vez que se forma el compuesto **1**, éste es insoluble en metanol, por lo que no estaría presente en la alícuota analizada.

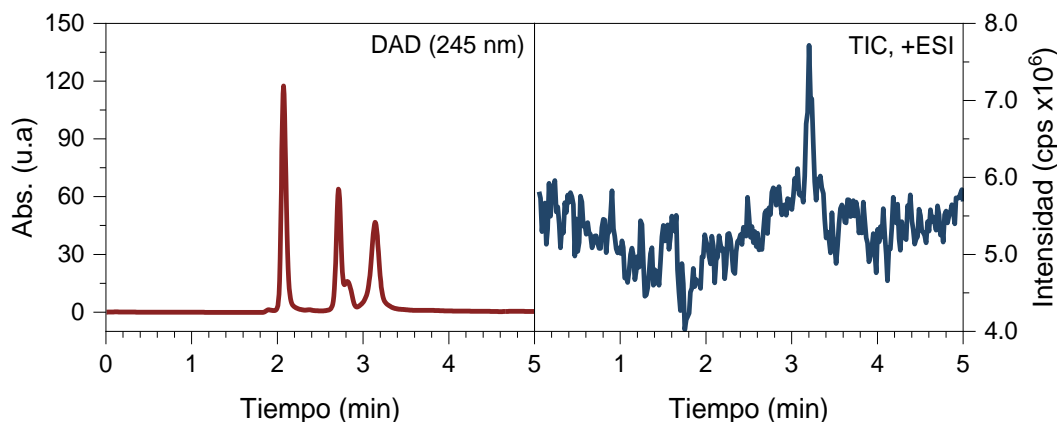


Figura 21. Cromatogramas DAD y ESI en ionización positiva de la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto

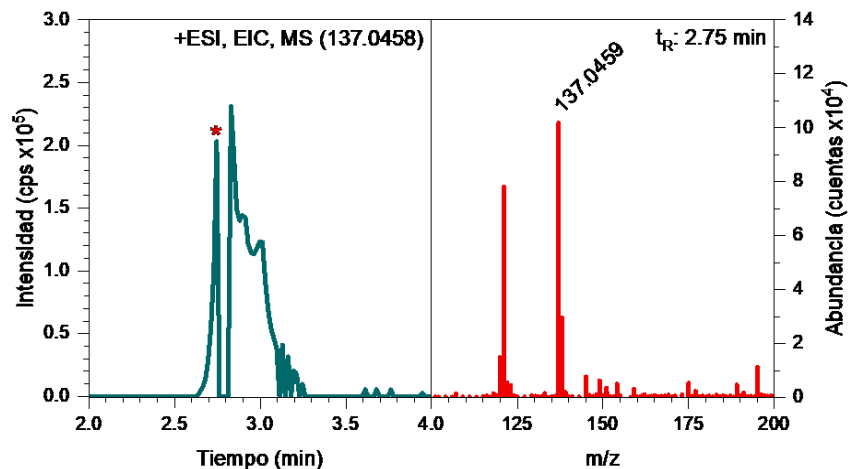


Figura 22. EIC y espectro de masas asignados al 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxamida

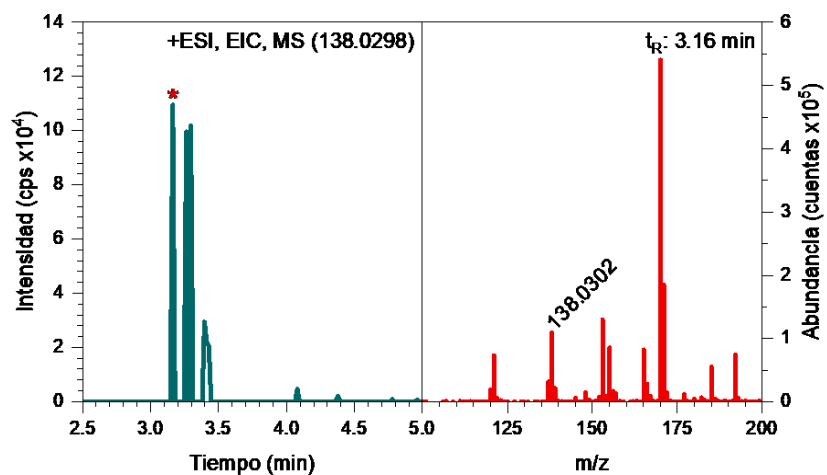


Figura 23. EIC y espectro de masas asignados al ácido 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxílico

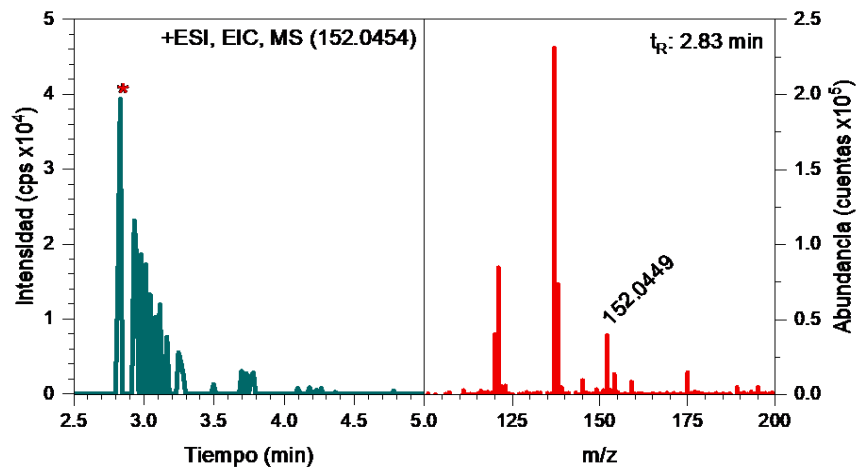


Figura 24. EIC y espectro de masas asignados al 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo

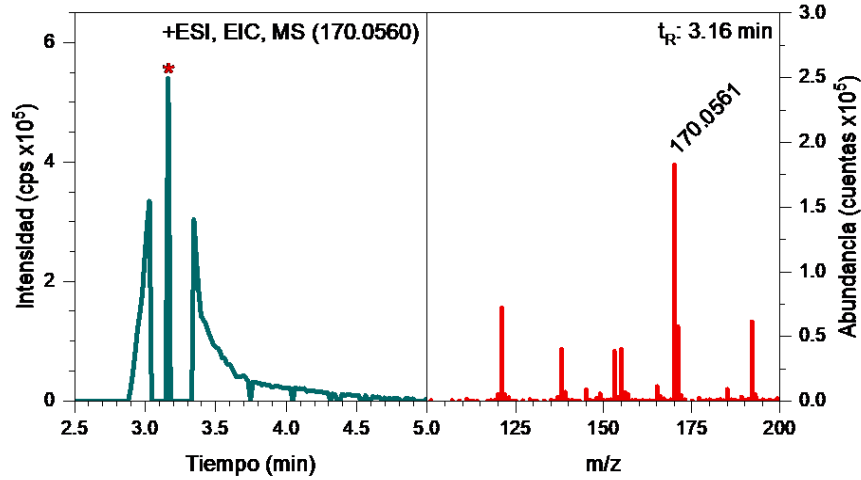


Figura 25. EIC y espectro de masas asignados al 4-carbamoil-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo

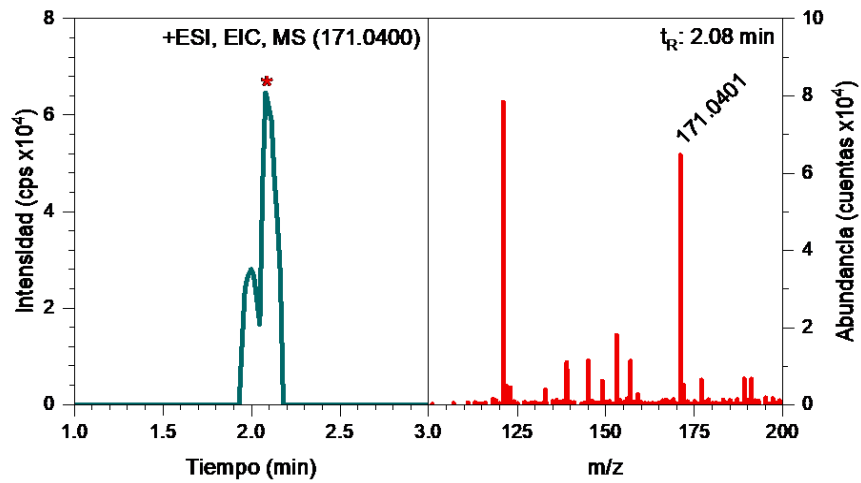


Figura 26. EIC y espectro de masas asignados al ácido 5-metoxicarbonil-1H-imidazol-4-carboxílico

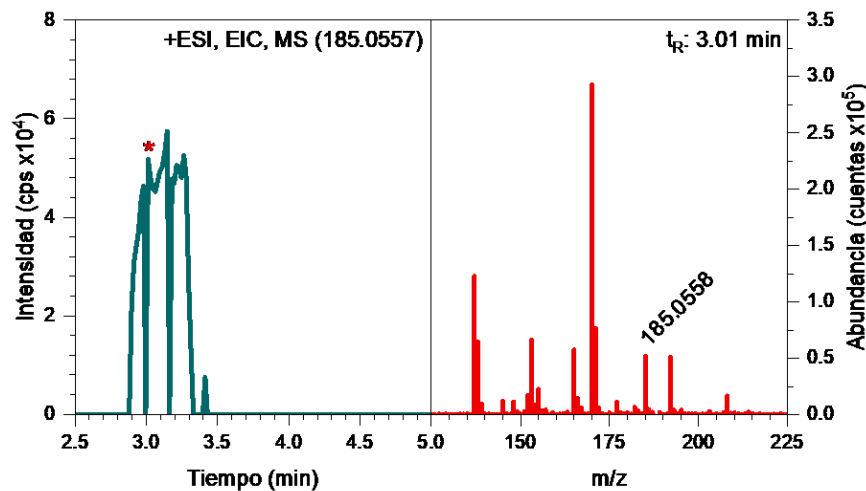
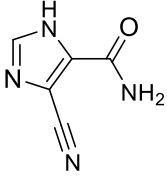
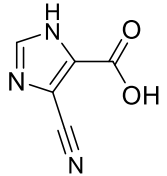
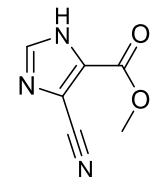
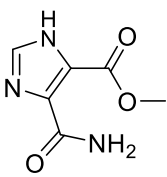
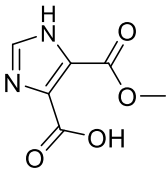
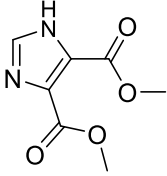


Figura 27. EIC y espectro de masas asignados al 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo

Tabla 6. Compuestos identificados por ionización positiva presentes en la disolución metanólica obtenida de la purificación del compuesto 1

Estructura molecular	Fórmula molecular	Nombre	[M+H] ⁺ calculado (g/mol)	[M+H] ⁺ observado (g/mol)	Δppm
	C ₅ H ₄ N ₄ O	4-ciano-1H-imidazol-5-carboxamida	137.0458	137.0459	0.73
	C ₅ H ₃ N ₃ O ₂	Ácido 4-ciano-1H-imidazol-5-carboxílico	138.0298	138.0302	2.90
	C ₆ H ₅ N ₃ O ₂	4-ciano-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	152.0454	152.0449	-3.29
	C ₆ H ₇ N ₃ O ₃	4-carbamoil-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo	170.0560	170.0561	0.59
	C ₆ H ₆ N ₂ O ₄	Ácido 5-metoxicarbonil-1H-imidazol-4-carboxílico	171.0400	171.0401	0.58
	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄	1H-imidazol-4,5-dicarboxilato de dimetilo	185.0557	185.0558	0.54

3.3 Difracción de rayos X de polvos

Debido a que no se lograron obtener monocristales del compuesto 1, tanto los reactivos de partida como el producto se analizaron por difracción de rayos X de polvos. Todas las muestras se molieron en un mortero de ágata hasta obtenerse polvos finos y se analizaron aproximadamente 5 mg de cada una. El análisis se realizó en un difractómetro de rayos X marca Panalytical con radiación Cu K α (λ =

1.5406 Å) y un filtro de Ni. El voltaje de aceleración y la corriente aplicada fueron de 40 kV y 35 mA, respectivamente. Los datos se recolectaron con un ancho de paso de 0.17° (2θ) desde 10° hasta 90° (2θ). Todos los refinamientos se realizaron con el software BGMN/Autoquan versión 4.2.22 [26] por medio de la interfaz gráfica Profex versión 4.3.5 [27].

En el caso del 4,5-dicianoimidazol, hay buena concordancia en la posición e intensidad de los picos del difractograma experimental y el reportado (CSD ZORTAB) (Figura 28a). Sin embargo, al comparar los patrones de difracción reportados de la materia prima con los obtenidos, se observó que la intensidad y posición de las reflexiones del patrón experimental del sulfato ferroso heptahidratado (melanterita) diferían en gran medida con las reportadas en la ficha COD 900-4782 (Figura 28b).

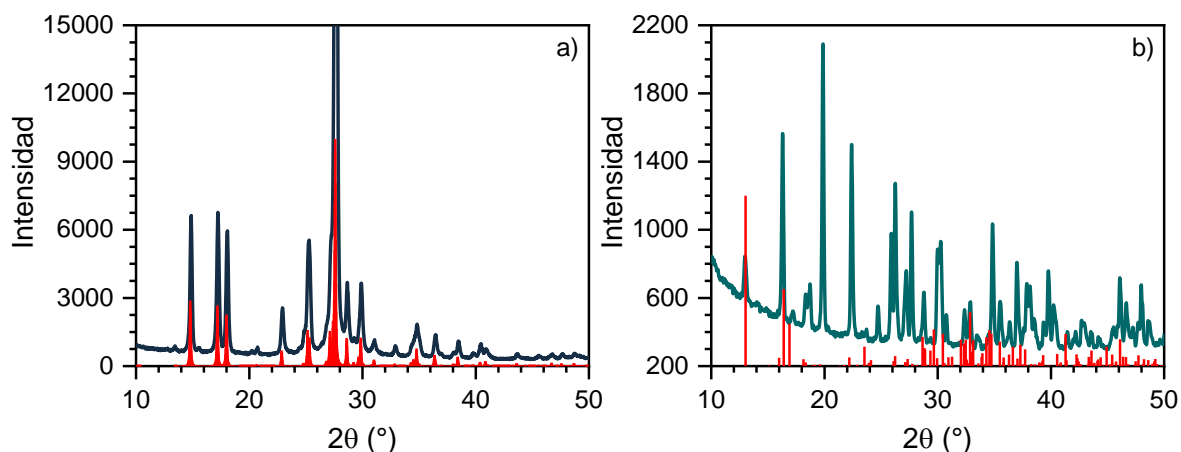


Figura 28. Comparación de los difractogramas experimentales y reportados de (a) 4,5-dicianoimidazol y (b) sulfato ferroso heptahidratado

Después de buscar en bases de datos, se identificó en la muestra al sulfato ferroso monohidratado (szomolnokita), con ficha COD 900-9370, y al sulfato ferroso tetrahidratado (rozenita), con ficha COD 900-7473. La szomolnokita pertenece al grupo espacial número 15 ($C2/c$) y la rozenita al grupo espacial número 14 ($P2_1/c$), pero ambas comparten el sistema cristalino monoclinico. Mediante refinamiento Rietveld se determinó el porcentaje y tamaño de cristalito de ambos sistemas. En la Tabla 7 se presentan los resultados cristalográficos obtenidos para cada fase, los

valores entre paréntesis indican la incertidumbre en los últimos dígitos de cada parámetro. En ambos casos se encontró un tamaño de cristalito anisotrópico, lo que podría esperarse de un sistema cristalino monoclinico. Para este refinamiento se obtuvo un valor del factor de difractograma ponderado, Rwp por sus siglas en inglés, de 5.55; y una bondad del ajuste, GoF por sus siglas en inglés, de 1.12. Ambos parámetros de refinamiento se encuentran dentro de los límites aceptables, menor a 10 para Rwp y cercano a uno para GoF. Esto indica que el ajuste del modelo calculado y los datos experimentales es adecuado. En la Figura 29 se muestra el gráfico del refinamiento para la sal de hierro, junto con la desviación de ajuste en la parte inferior.

Tabla 7. Resultados del refinamiento Rietveld de las fases szomolnokita y rozenita en el sulfato ferroso empleado para la síntesis de **1**

Parámetros de celda	Fase	
	Szomolnokita	Rozenita
a (nm)	0.71136(15)	0.59835(11)
b (nm)	0.75698(18)	1.36547(24)
c (nm)	0.78045(15)	0.79906(14)
γ (°)	118.7007(96)	90.4701(25)
Tamaños del cristalito		
<100>	62.2(4.8)	97.4(2.7)
<010>	78.0(13)	108.1(3.8)
<001>	99.0(23)	117.6(3.9)
Composición porcentual	16.41(41)	83.59(41)

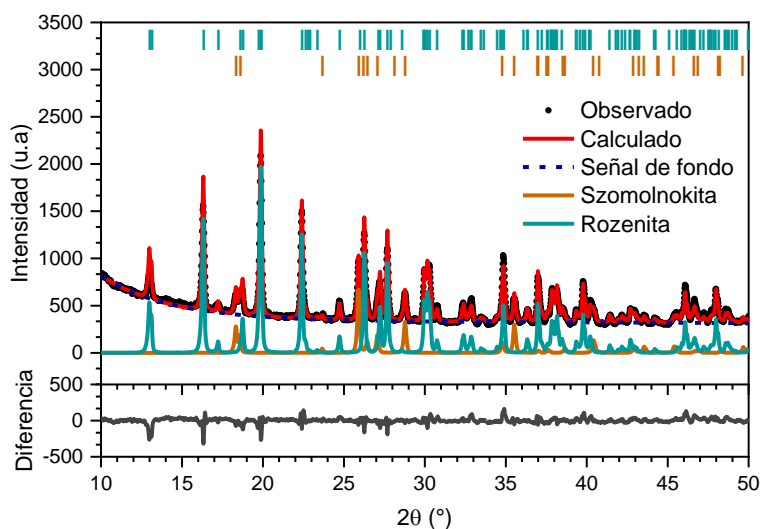
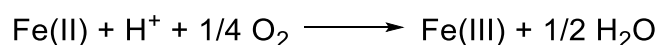


Figura 29. Gráfico de refinamiento Rietveld de las fases presentes en el sulfato ferroso empleado en la síntesis del compuesto **1**

Para encontrar patrones de difracción con similitud al obtenido para el compuesto **1**, se emplearon bases de datos de acceso libre y se encontraron dos fases probables como constituyentes del producto de síntesis. Una de ellas es la jarosita de hidronio, con ficha COD 900-7284, y la otra es la jarosita de amonio, con ficha COD 156-1375. Ambos son minerales de hierro donde el metal se encuentra en estado de oxidación 3+, lo que indicaría presencia de oxígeno en el medio de reacción (Esquema 3) [28].



Esquema 3. Reacción de oxidación de Fe(II)

Tanto la jarosita de hidronio, con fórmula $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, como la jarosita de amonio, con fórmula $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, forman parte del grupo espacial número 166 (*R-3m*), donde el sistema cristalino trigonal está conformado por una red hexagonal. En principio se usó refinamiento Rietveld considerando ambas fases para determinar la composición de cada una de ellas en la muestra. No obstante, al hacer esto el programa eliminaba por completo la aportación de la jarosita de hidronio, aun cuando sí se encuentran picos correspondientes a esta fase. Por tal motivo, se decidió realizar refinamientos para cada fase por separado. En la Tabla 8 se presentan los resultados cristalográficos obtenidos para ambas fases, los valores entre paréntesis indican la incertidumbre en los últimos dígitos, así como los criterios de ajuste de cada refinamiento. Si bien ambos refinamientos son apropiados, aún quedan picos sin asignar en el difractograma, lo que indica la presencia de otra fase en el producto. Sin embargo, no fue posible identificar la fase faltante con las bases de datos disponibles.

En la Figura 28 y 29 se muestran los gráficos de refinamiento de cada fase en el compuesto **1**, junto con la desviación de ajuste en la parte inferior. Ambos ajustes son prácticamente iguales y los parámetros del refinamiento no variaron en gran medida entre una fase y otra. Por lo tanto, sólo con esta técnica no es posible identificar cuál de las dos fases de jarosita está presente en la muestra. Esto se definirá más adelante con ayuda de diferentes técnicas espectroscópicas.

Tabla 8. Resultados del refinamiento Rietveld de las fases jarosita de hidronio y jarosita de amonio en el compuesto 1

Parámetros de celda	Fase	
	Jarosita de hidronio	Jarosita de amonio
a (nm)	0.73292(51)	0.73277(49)
b (nm)	1.7413(13)	1.7410(12)
Tamaños del cristalito		
<100>	25.10(45)	24.78(44)
<001>	24.30(100)	24.70(110)
<111>	25.07(41)	24.78(40)
Rwp	7.19	7.24
GoF	1.50	1.51

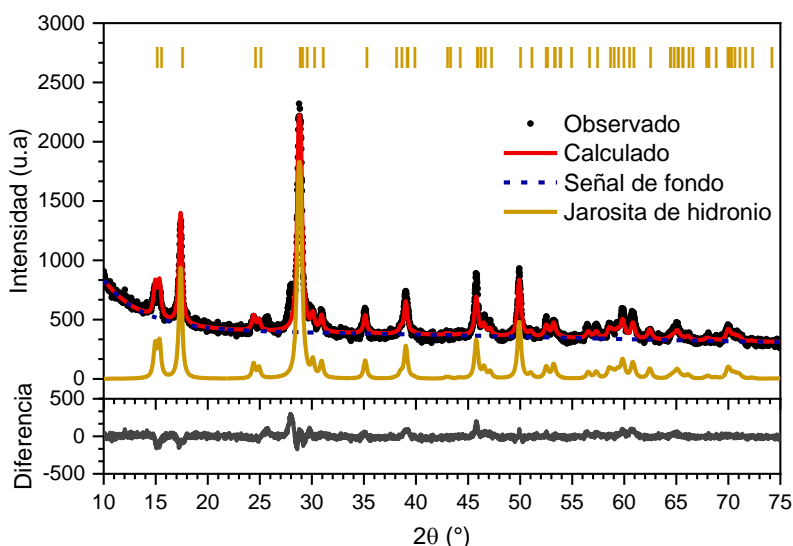


Figura 30. Gráfico de refinamiento Rietveld de la fase jarosita de hidronio presente en el compuesto 1

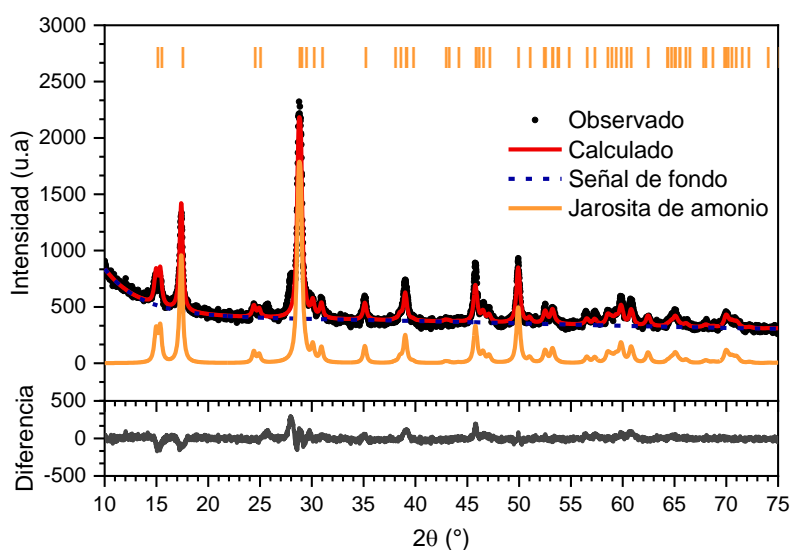


Figura 31. Gráfico de refinamiento Rietveld de la fase jarosita de amonio presente en el compuesto 1

3.4 Espectroscopía infrarroja

Para identificar similitudes y diferencias de los grupos funcionales presentes en los reactivos y el compuesto **1**, estos se analizaron por espectroscopía infrarroja. El análisis se realizó en un espectrofotómetro marca ThermoScientific con un aditamento de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés), accesorio que permite el análisis directo de las muestras. El espectro se obtuvo desde 650 hasta 4000 cm^{-1} con un ancho de paso de 0.5 cm^{-1} .

En la Figura 32 se muestran los espectros en la región IR del sulfato ferroso hidratado y del 4,5-dicianoimidazol. En el espectro de la sal únicamente se observan tres bandas. Una asignada a la vibración del grupo sulfato y dos correspondientes a vibraciones de las moléculas de agua presentes en la estructura cristalina. Por su parte, el espectro del ligante presenta bandas asociadas con vibraciones de enlace N-H, C-H, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ y C-N [29].

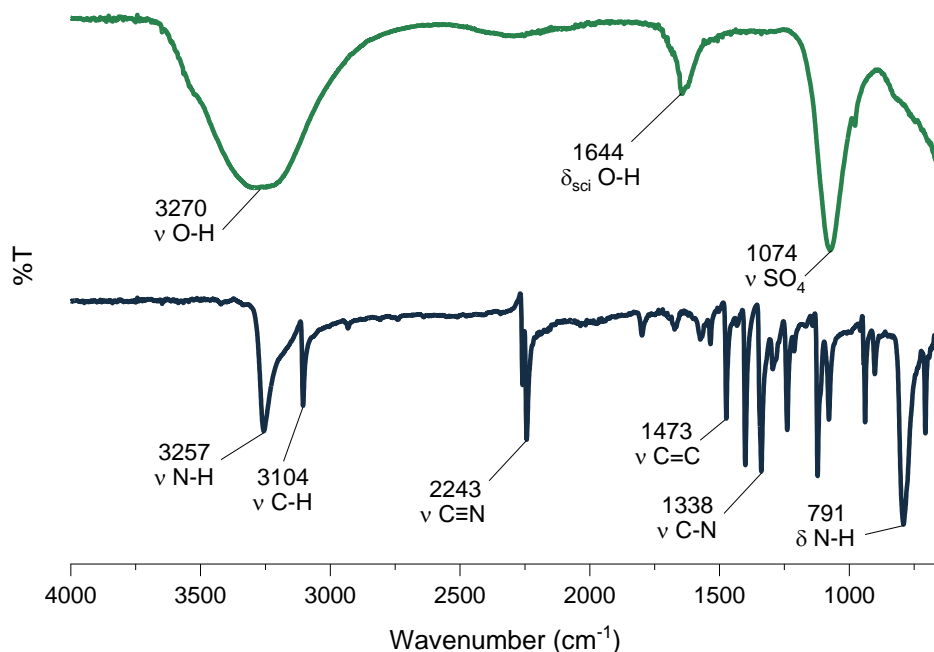


Figura 32. Espectro FTIR del sulfato ferroso (verde) y del 4,5-dicianoimidazol (azul)

En la Figura 33 se muestra el espectro IR del compuesto **1**. En él se observa la desaparición de la banda en 2243 cm^{-1} , relacionada con el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, indicador de que el grupo nitrilo ya no está presente en los productos. Además, aparecen

bandas asociadas con vibraciones de grupos amina y carbonilo, lo que indica la hidrólisis parcial del nitrilo y la formación de la 4,5-imidazol-dicarboxamida. Esto apunta a que una de las fases del producto **1** debe ser un compuesto de coordinación que contenga Fe(III) y 4,5-imidazol-dicarboxamida. Se descarta que sólo sean restos de 4,5-imidazol-dicarboxamida, porque este compuesto es soluble en metanol por lo que, si no estuviera coordinado, se habría eliminado del producto durante la purificación, como se comprobó en el análisis por HPLC-MS/QTOF. Asimismo, el espectro también contiene bandas asociadas con los grupos sulfato, amonio e hidroxilo, presentes en las jarositas de hidronio y amonio [30].

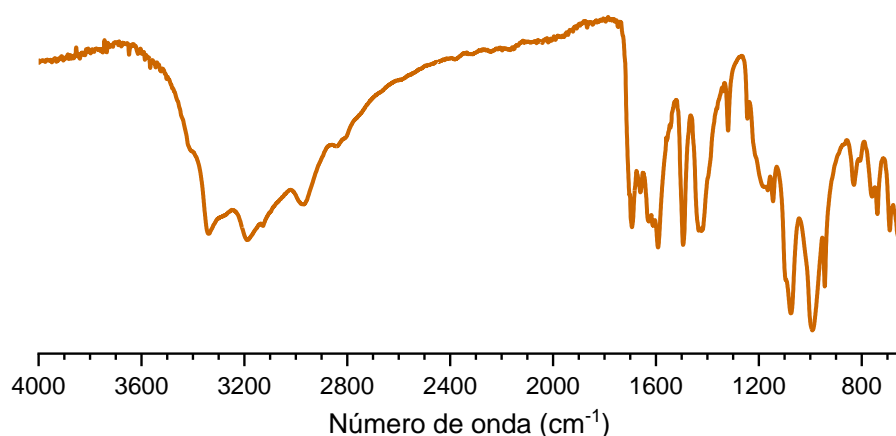


Figura 33. Espectro FTIR del compuesto **1**

En la Tabla 9 se presenta la asignación de bandas correspondientes a la jarosita de amonio, a la jarosita de hidronio y al compuesto de coordinación que se propone también es parte del compuesto **1**. Debido a que el espectro no llega a 400 cm^{-1} , no se observan las bandas correspondientes a vibraciones de enlace Fe-N y Fe-O.

Tabla 9. Asignación de bandas presentes en el espectro FTIR del compuesto **1**

Jarosita de amonio		Jarosita de hidronio		Compuesto de coordinación	
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Asignación	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Asignación	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Asignación
990	δ O-H	990	δ O-H	1494	ν C-N
1076	ν (SO_4) ²⁻	1076	ν (SO_4) ²⁻	1614	ν C-O
1177	ν (SO_4) ²⁻	1177	ν (SO_4) ²⁻	1694	ν C=O
1425	ν NH_4	1592	δ H_2O	2845	ν C-H
1660	δ H_2O	1630	δ H_2O	2968	ν N-H
3412	ν O-H	3200	ν O-H	3190	ν N-H
3340	ν NH_4				

Finalmente, se compara el espectro obtenido experimentalmente con los obtenidos a partir de los cálculos de frecuencias de las estructuras AMIDCO y AMIDCN (Figura 34). Hay que recordar que en AMIDCO el modo de coordinación es Fe-O, con el oxígeno de la amida; y en AMIDCN el modo de coordinación es Fe-N, con un nitrógeno del anillo de imidazol. En la comparación se observa una adecuada coincidencia de las vibraciones de enlace N-H asociadas con el grupo amida y el anillo de imidazol, en la zona de 3000 – 3600 cm^{-1} , así como una apropiada reproducción de las vibraciones de C=O alrededor de 1690 cm^{-1} , donde el hecho de tener ambos modos de coordinación explicaría la anchura de esta banda. Lo anterior respalda la suposición de que el compuesto **1** contiene en su estructura a un compuesto de coordinación conformado por hierro y la 4,5-imidazol-dicarboxamida y que dicho compuesto presenta los modos de coordinación Fe-O y Fe-N. Cabe mencionar que la diferencia en cuanto a la posición de las bandas se deba a que los cálculos se realizaron con Fe(II), porque en ese momento no se tenía conocimiento de que el compuesto contenía Fe(III).

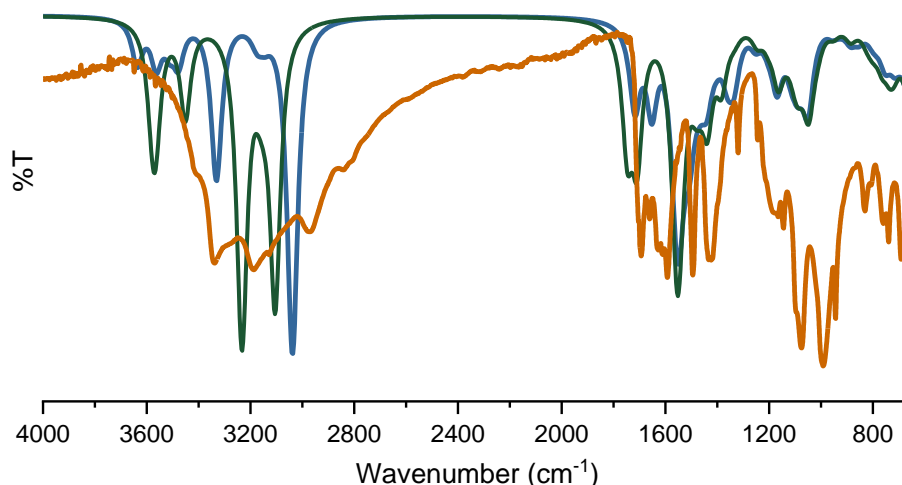


Figura 34. Comparación del espectro de IR del compuesto **1** (naranja) y los obtenidos a partir de los cálculos de frecuencias de las estructuras AMIDCO (azul) y AMIDCN (verde)

3.5 Resonancia paramagnética electrónica

El compuesto **1** se caracterizó mediante resonancia paramagnética electrónica o RPE, para conocer los valores de estado de espín electrónico y el número de oxidación del ion metálico. Adicionalmente, es posible concluir las características

magnéticas del material. Las mediciones se realizaron a 300 y 90 K, empleando una dilución sólido-sólido de 20 mg del compuesto **1** en 100 mg de H₄peol, ligante diamagnético. Los datos se obtuvieron en un espectrómetro Bruker operando a frecuencia de banda-X (9.4315 GHz), equipado con un campo de modulación de 100 kHz.

En la Figura 35 se muestran los espectros de RPE del compuesto **1** a 300 y 90 K. La relación de áreas entre ambos espectros A_{90K}/A_{300K} es 0.20. Al disminuir la temperatura, se logra apreciar el desdoblamiento de las señales asociadas con un mayor número de interacciones entre los centros metálicos, debido a que eliminamos el efecto térmico y se permite que las interacciones magnéticas sobresalgan. La marcada disminución del área bajo la curva a 90 K es un indicador de interacciones de intercambio del tipo antiferromagnético [31]. En total se logró identificar cinco especies de Fe(III) (Figura 36, Tabla 10).

Tanto a 300 como 90 K se observan tres señales con valores de g alrededor de 2, asignadas a las especies A y B. Estas son típicas de un espectro axial con $S = 5/2$, correspondientes a un ion Fe(III) de alto espín en un ambiente octaédrico con ligantes de campo débil [32]. De igual forma, ambos espectros comparten una señal con $g \sim 4$, que ha sido reportada para un espectro axial con especies que presentan mezcla cuántica de espín (MCS) con $S = 3/2, 5/2$, asignada a la especie C. La MCS se ha observado en iones Fe(III) con geometría octaédrica distorsionada, donde los ligantes que se encuentran en las posiciones ecuatoriales son de campo más fuerte que los que están en las posiciones axiales. Esto reduce las distancias de enlace entre los ligantes y el ion metálico en el eje ecuatorial, pero aumenta las distancias de enlace en las posiciones axiales. Lo que conduce a un aumento en la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ y una disminución en la energía del orbital d_{z^2} . Por su parte, en el espectro a 90 K se definen tres señales a campo bajo. Dos con valores de g_1 entre 7 y 9, y una con g_2 igual a 4.31. Estas corresponden a un espectro rómbico con $S = 5/2$, características de un ion Fe(III) de espín alto con geometría octaédrica altamente distorsionada, asignadas a las especies D y E. La señal de g_3 para estas especies no se define en los espectros [33]. Además, en el espectro se observa una

señal típica de radical libre con g igual a 1.04, que probablemente está unido a una cadena de átomos para mantenerse estable [34]. Esto junto con las fuertes interacciones antiferromagnéticas evidenciadas al disminuir la temperatura, indica que posiblemente algunos iones metálicos pudieran estar enlazados mediante ligantes puentes, como pueden ser el sulfato o la 4,5-imidazol dicarboxiamida.

Cabe resaltar que, aunque no están reportados en la literatura los espectros de RPE de las jarositas de hidronio y amonio, sí lo está el de la jarosita de potasio (COD 900-7015). Este es un espectro axial ancho con valores de g alrededor de 2. En este caso, el Fe(III) está en un ambiente octaédrico ligeramente distorsionado de campo bajo, donde las distancias de enlace de las posiciones axiales (2.06734 Å), ocupadas por los grupos sulfato, son ligeramente mayores a las ecuatoriales (1.98575 Å), ocupadas por los grupos hidroxilo [32,35]. Por lo anterior, se propone que las especies A y B presentes en nuestro espectro corresponden a Fe(III) de la fase jarosita, una especie para la jarosita de hidronio y la otra para la de amonio. Lo que confirma la presencia de ambas fases en el compuesto 1.

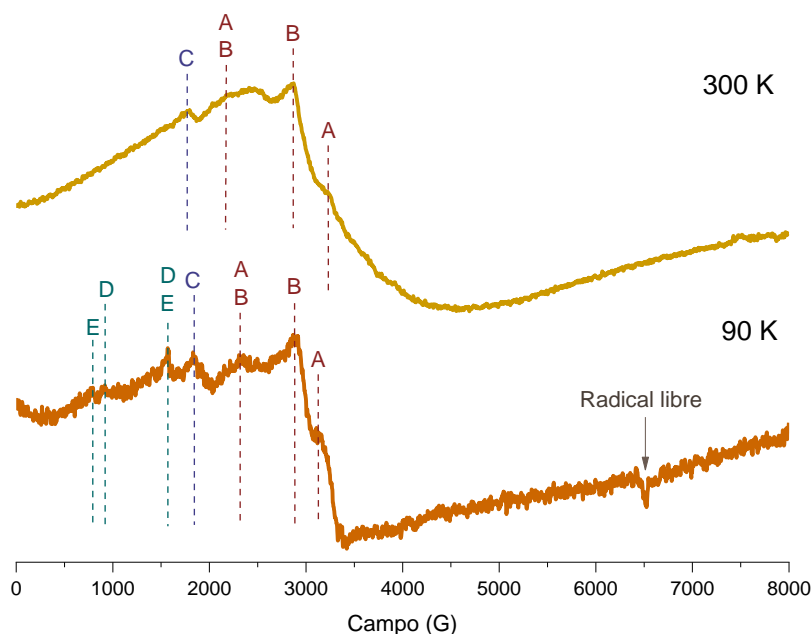


Figura 35. Espectro de RPE del compuesto 1 a 300 (arriba) y 90 K (abajo) en banda-X

Tabla 10. Valores de g para las diferentes especies de hierro identificadas en los espectros de RPE del compuesto **1**

T (K)	Alto espín S = 5/2 Axial		MCS S = 3/2, 5/2 Axial		Alto espín S = 5/2 Rómbico		
	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_1	g_2	g_3
300	2.80 (A)	2.04 (A)	3.79 (C)	-	-	-	-
	2.80 (B)	2.36 (B)			-	-	-
90	2.90 (A)	2.14 (A)	3.67 (C)	-	7.38 (D)	4.31 (D)	-
	2.90 (B)	2.34 (B)			8.83 (E)	4.31 (E)	-

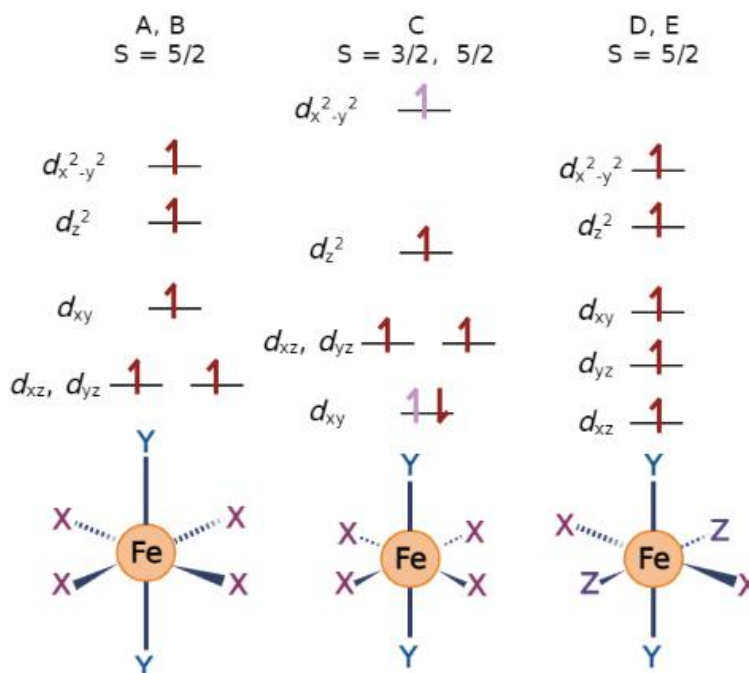


Figura 36. Diferentes arreglos y estados de espín de Fe(III) presentes en el compuesto **1** y su respectiva geometría distorsionada

3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El compuesto **1** se analizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS por sus siglas en inglés, en la zona de Fe 2p para descartar por completo la presencia de iones Fe(II). Las mediciones se realizaron en dos muestras por separado para asegurar la reproducibilidad de los datos. Para el análisis, se preparó una suspensión concentrada del compuesto **1** en glicerol que fue colocada sobre una oblea de Si y se fijó al portamuestra mediante cinta de carbono. Los datos fueron obtenidos con un sistema Kratos Axis Ultra DLD equipado con una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486.6 eV). La compensación de carga se llevó a cabo

mediante un neutralizador que funcionaba con una corriente de 7×10^{-6} A, un balance de carga de 5 eV y una polarización del filamento de 1.3 V. La pistola de rayos X se ajustó a una emisión de 10 mA. Las energías de enlace se referenciaron con respecto al pico de C 1s, proveniente de la cinta de carbono, con una energía de enlace de 284.8 eV. Los niveles internos C 1s y Fe 2p se obtuvieron con una energía de paso de 80 eV. Se colectaron tres escaneos para el hierro y uno para el carbono. Los datos se analizaron con el software CasaXPS, Version 2.3.22PR1.0 [36] y se empleó la función de Shirley para la sustracción de la señal de fondo.

En la Figura 37 se muestra el espectro XPS del compuesto **1** en la zona de Fe 2p. Debido a la morfología del producto, no fue posible obtener una capa homogénea de este sobre la oblea de silicón, lo que condujo a una baja relación señal/ruido en el espectro. No obstante, en él se observan los picos de los niveles Fe 2p_{1/2} y 2p_{3/2}. Las posiciones de los picos correspondiente a los niveles identificados concuerdan con los valores característicos para iones Fe(III) enlazados a átomos de oxígeno [37,38]. No se observan picos que sugieran la presencia de iones Fe(II) en la muestra. Esto, junto con los resultados obtenidos por EPR, confirman que el compuesto **1** contiene únicamente Fe(III).

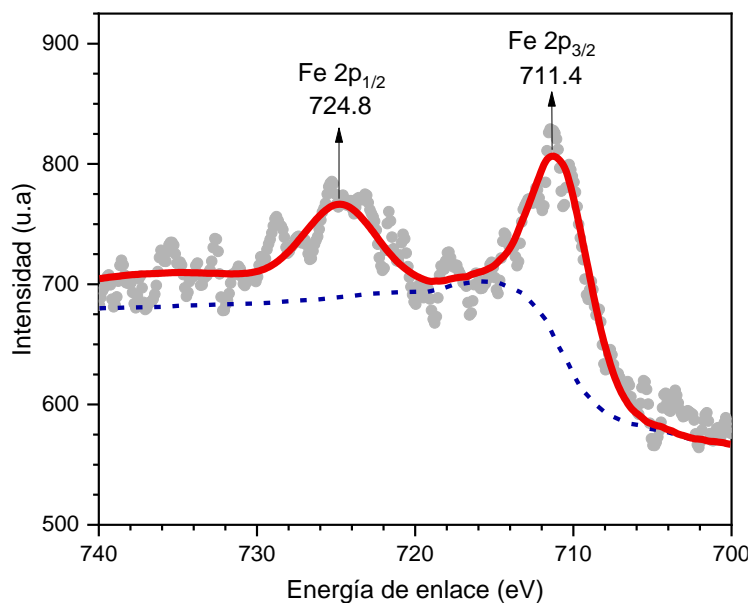


Figura 37. Espectro XPS del compuesto **1** en la zona de Fe 2p

3.7 Espectroscopía de reflectancia difusa

Debido a que el compuesto **1** es insoluble, no fue posible su caracterización por espectroscopía UV-Vis, no obstante, se decidió analizar por reflectancia difusa. Las mediciones se realizaron empleando una dilución sólido-sólido de 5 mg del compuesto **1** en 95 mg de sulfato de bario en un espectrómetro acoplado a un accesorio de reflectancia difusa interna, ambos de Agilent-Varian. Los espectros se registraron de 200 a 2500 nm con una velocidad de barrido de 300 nm/min y un paso de 0.5 nm. El ancho de banda del espectro UV-Vis fue de 2 nm.

En la Figura 38 se presentan los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis de los reactivos de partida y del compuesto obtenido, graficados en función Kubelka-Munk que es equivalente al coeficiente de absorción de la Ley de Lambert-Beer [39]. El espectro del 4,5-Hdci presenta dos bandas de absorción, una en 250 nm, asignada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo de imidazol; y otra en 340 nm, atribuida a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los sustituyentes nitrilo [40]. Por otro lado, el espectro del sulfato ferroso, mezcla de szomolnokita y rozenita, no exhibe señales de absorción en el UV, pero en la zona del visible muestra una banda ancha alrededor de 1060 nm que envuelve tres bandas de absorción: una en 750 nm, otra en 980 nm y la tercera en 1130 nm. Estas corresponden a transiciones $d-d$ debidas a la coordinación del Fe(II) con las moléculas de sulfato y agua. La banda en 750 nm se asigna a transiciones $d-d$ del Fe(II) de la fase szomolnokita y las dos restantes a transiciones $d-d$ del Fe(II) presente en la fase rozenita [41]. Respecto al espectro del compuesto **1**, en la región UV se observan bandas asociadas con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo de imidazol, en 260 nm; $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo de la amida, en 280 nm; y $n \rightarrow \pi^*$ del átomo de oxígeno del carbonilo de la amida, en 300 nm [40].

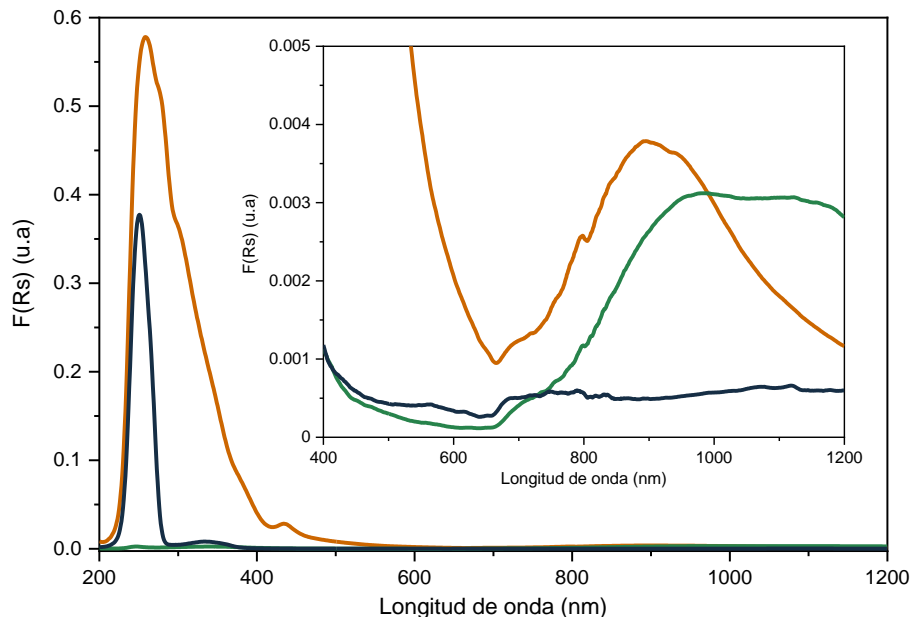


Figura 38. Espectros de reflectancia difusa graficados en función Kubelka-Munk en la región UV-Vis de 4,5-Hdci (azul), sulfato ferroso (verde) y del compuesto **1** (naranja)

En la Figura 39 se muestra un acercamiento del espectro del producto en la zona del visible y la asignación de las transiciones de acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^6 , con término de estado basal ${}^6A_{1g}({}^6S)$, en entorno octaédrico de campo bajo. En él se observa una banda ancha centrada en 895 nm que envuelve al menos seis señales. Sin embargo, debido a la gran extensión de la banda envolvente (~700 - 1200 nm) no fue posible realizar una deconvolución con gaussianas. De acuerdo con la literatura, la jarosita de hidronio presenta tres transiciones: $({}^4A_{1g}, {}^4E_g) \leftarrow {}^6A_{1g}$ en 430 nm, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ en 680 nm y ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ en 895 [41]. Por lo que las señales en 435, 690 y 895 nm se asignan a las transiciones antes mencionadas. La diferencia entre los valores de longitud de onda reportados y observados se atribuye a la presencia de la fase jarosita de amonio. Asimismo, las bandas en 750 y 840 nm son cercanos a los reportados para transiciones ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ y ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$, respectivamente, para compuestos donde el Fe(III) está en un ambiente octaédrico ligado a átomos de oxígeno [42]. Finalmente, se propone que las bandas en 800 y 945 nm corresponden a transiciones ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^6A_{1g}$ y ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$, respectivamente, de un compuesto de coordinación donde el Fe(III) esté enlazado a átomos de nitrógeno, puesto que los

ligantes que contienen este elemento suelen ser de campo más alto que los contienen oxígeno.

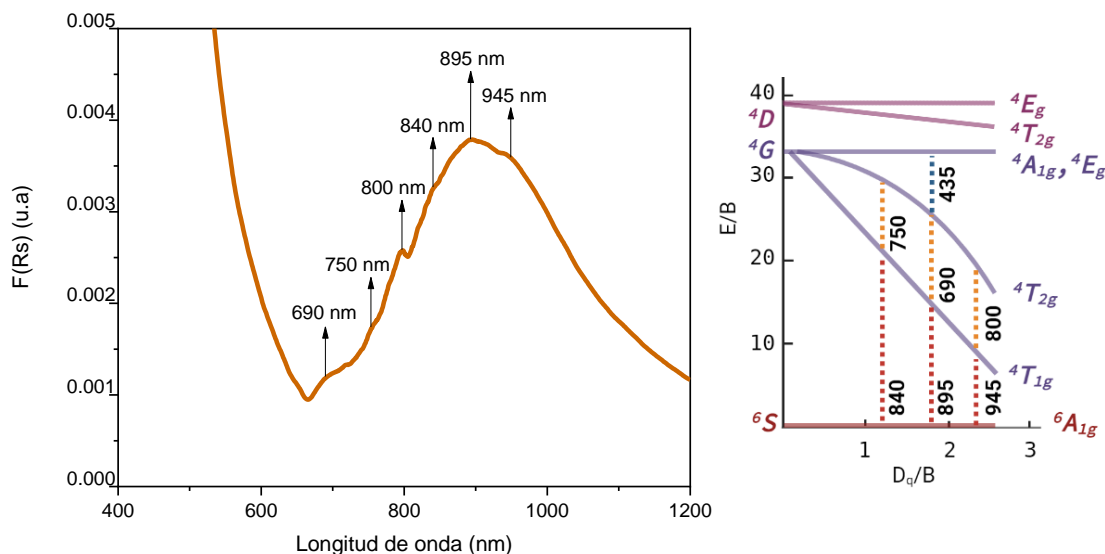


Figura 39. Acercamiento del espectro del compuesto **1** en la región visible (izquierda) y asignación de bandas en su diagrama Tanabe-Sugano (derecha)

En la Figura 40 se presentan los espectros de reflectancia difusa en la región de infrarrojo cercano-medio de los reactivos de partida y del compuesto obtenido, graficados en porcentaje de reflectancia. En el espectro del 4,5-dicianoimidazol se observa un gran número de bandas que deben estar asociadas con vibraciones fundamentales del anillo de imidazol. Por su parte, el espectro del sulfato ferroso presenta únicamente tres señales. Las bandas en 1446 y 1968 nm están reportadas para combinaciones de modos vibracionales de las moléculas de agua de la fase rozenita y szomolnokita, respectivamente. La banda en 2415 nm corresponde a una vibración del enlace S-O de los grupos sulfato presentes en ambas fases [41].

En el caso del compuesto **1**, se decidió hacer un acercamiento para observar las ocho señales presentes en el espectro (Figura 41). La banda en 1465 nm corresponde a una vibración del enlace O-H. Las bandas en 1540, 1850 y 2258 nm se asignan a vibraciones de enlace Fe-OH. Las señales en 1625, 2021 y 2115 nm son originadas por vibraciones del grupo amonio. La banda en 2457 nm se atribuye a una vibración de estiramiento del grupo sulfato [30]. Cabe mencionar que los valores obtenidos para las vibraciones antes mencionadas difieren de los

reportados en la literatura para las jarositas de hidronio y amonio, tanto por separado como en mezcla, lo que confirma la presencia de una fase diferente a estas en el compuesto **1**.

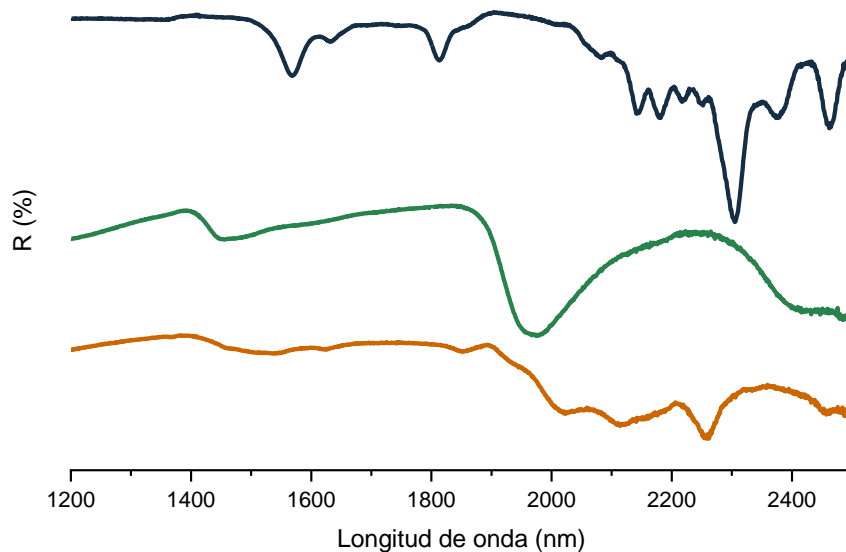


Figura 40. Espectros de reflectancia difusa en la región infrarrojo cercano-medio de 4,5-Hdci (azul), sulfato ferroso (verde) y del compuesto **1** (naranja)

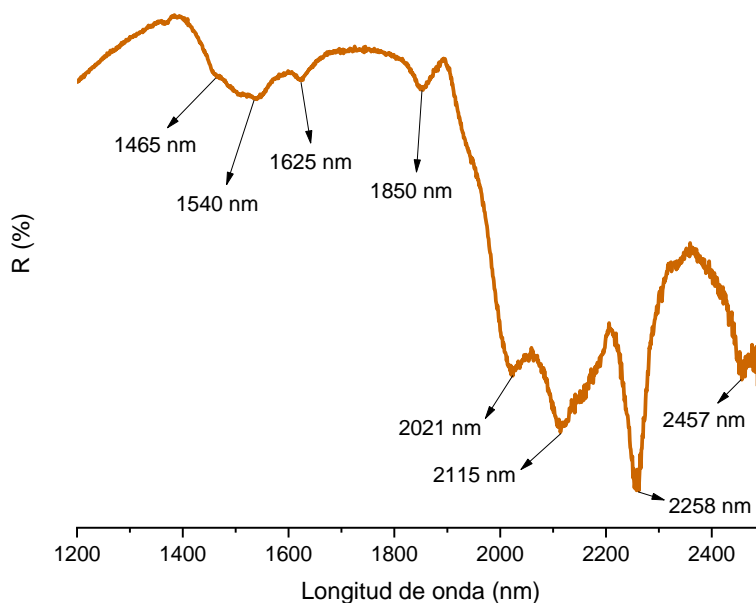


Figura 41. Espectro de reflectancia difusa en la región infrarrojo cercano-medio del compuesto **1**

3.8 Caracterización morfológica y textural

3.8.1 Adsorción/desorción de nitrógeno

Para determinar si el compuesto **1** presentaba una superficie altamente desarrollada, comúnmente asociada con la presencia de polímeros de coordinación tipo MOF o ZIF, se obtuvo la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno en el producto de reacción. El análisis se realizó en un equipo de fisisorción/quimisorción marca AntonPaar. Se pesaron 20 mg de muestra y estos se mantuvieron en desgasificación durante 24 horas a temperatura de 100 °C. Se registraron 23 puntos de adsorción, en el intervalo de presión relativa de 0.01 – 0.99, y 17 puntos de desorción, en el intervalo de presión relativa de 0.99 - 0.05, los datos se obtuvieron con una tolerancia de tres y un tiempo de equilibrio de cuatro minutos.

En la Figura 42 se observa la isoterma obtenida a 77 K. El compuesto **1** exhibe una isoterma tipo IIb con lazo de histéresis tipo H3. La isoterma es característica de adsorbentes no porosos o macroporosos, con partículas tipo plato que poseen poros no rígidos con forma de hendidura. La forma de la isoterma es el resultado de una adsorción multicapa sin restricciones, donde la curvatura poco marcada indica solapamiento significativo entre la cobertura de la monocapa y el inicio de la adsorción multicapa. El lazo de histéresis es tipo H3, propio de agregados no rígidos de partículas tipo plato o de redes de macroporos que no se llenan por completo con la condensación capilar [43,44]. Lo anterior explica por qué la muestra presenta una S_{BET} baja, aproximadamente $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. El hecho de que el lazo de desorción pase por debajo del de adsorción, se debe a la poca cantidad de muestra empleada y al alto porcentaje de error inherente al análisis, así como a la heterogeneidad de la muestra.

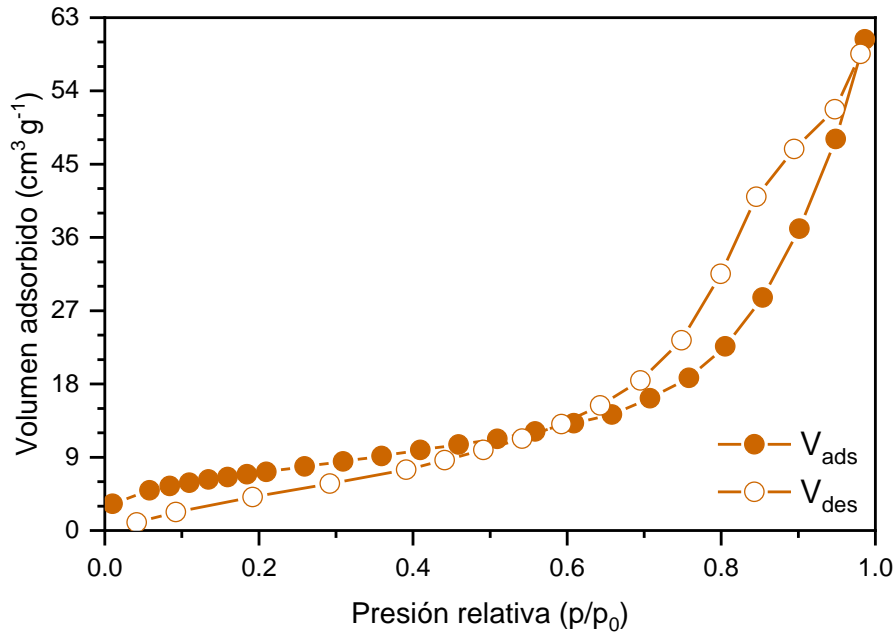


Figura 42. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en el compuesto 1

3.8.2 Microscopía electrónica de barrido

Se estudió la morfología del compuesto 1 mediante microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés. El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, FE-SEM por sus siglas en inglés, marca Jeol. En la Figura 43 se presentan micrografías de la muestra con a) 200, b) 1000, c) 2000 y d) 5000 aumentos, obtenidas con un voltaje de aceleración de 2.00 kV. No fue posible trabajar a mayores voltajes porque estos ocasionaban que la muestra se cargara, lo que impedía obtener micrografías adecuadas. En las imágenes se observa que el producto está conformado por partículas tipo plato con superficie rugosa. Al acercarse a una de estas partículas, se observa que presentan hendiduras y estrías en su superficie, lo que concuerda con los resultados de adsorción/desorción de nitrógeno.

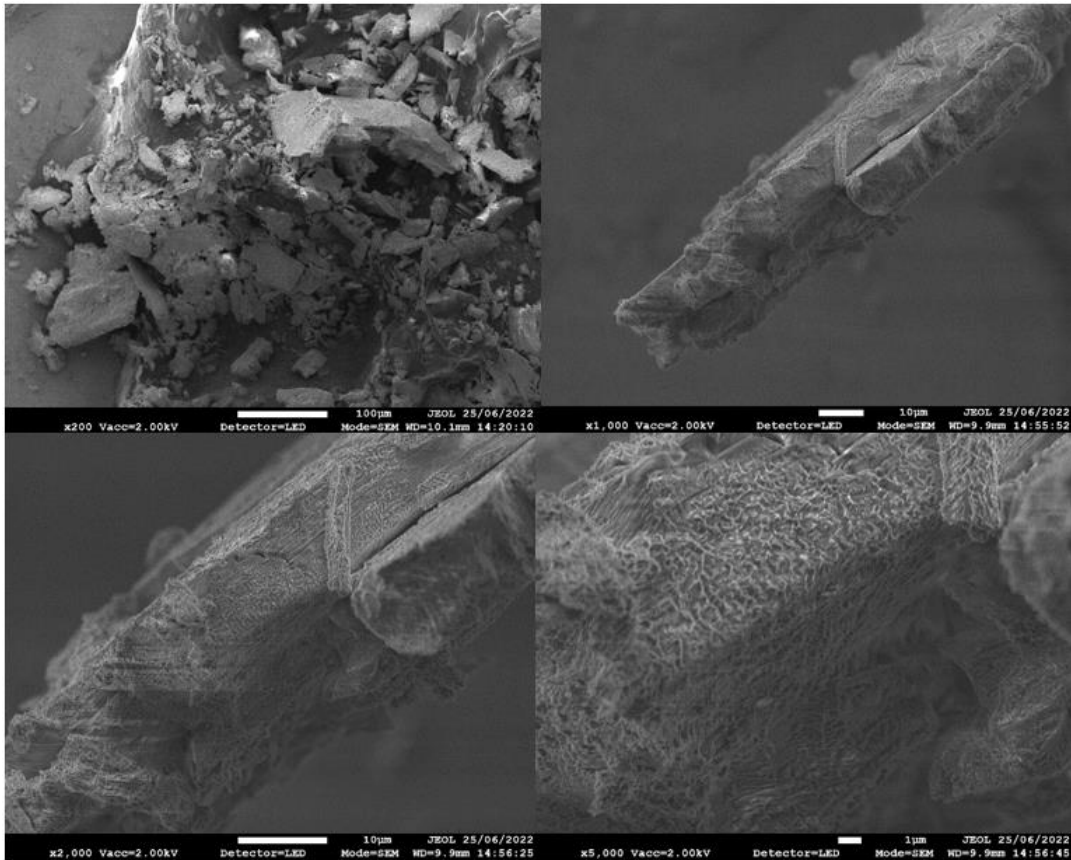


Figura 43. Micrografías del compuesto 1 con a) 200X, b) 1000X, c) 2000X y d) 5000X obtenidas con un voltaje de aceleración de 2.00 kV

Capítulo 4. Conclusiones

- Se determinó que, al menos teóricamente, es posible la formación de las estructuras monomérica y dimérica de un ZIF de hierro con 4,5-dicianoimidazol. La estructura monomérica tendrá una multiplicidad quintuplete y la dimérica nonete, con fuertes interacciones antiferromagnéticas.
- Las condiciones de reacción empleadas en este trabajo no condujeron a la formación del ZIF deseado. Por el contrario, promovieron las reacciones de hidrólisis y Pinner, típicas de los nitrilos, llevando a la formación de derivados de imidazol con grupos amida, ácido carboxílico y éster, y a la formación del compuesto **1**.
- El sulfato ferroso empleado en la síntesis está compuesto por sulfato ferroso monohidratado (~16.41%) y tetrahidratado (~83.59%).
- El compuesto **1** contiene las fases jarosita de hidronio y jarosita de amonio y una tercera fase sin determinar que probablemente sea un compuesto de coordinación de Fe(III) con imidazol-4,5-dicarboxamida.
- Es probable que los iones de Fe(III) estén unidos a la imidazol-4,5-dicarboxamida tanto por el átomo de oxígeno de la amida, como por un átomo de nitrógeno del anillo de imidazol.
- El compuesto **1** contiene cinco especies de Fe(III) en un ambiente octaédrico. Dos asociadas con las jarositas de hidronio y amonio, y tres asociadas con estructuras de distintos compuestos de coordinación.
- El compuesto **1** presenta absorción en la región visible, asociada a transiciones electrónicas *d-d* reportadas para la jarosita de hidronio y para compuestos donde el Fe(III) está en un ambiente octaédrico ligado a átomos de oxígeno.
- El compuesto **1** es un sólido no poroso conformado por partículas tipo plato con superficie rugosa y tiene baja superficie específica generada por espacios interparticulares.

Referencias

- [1] P. Hohenberg y W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, vol. 136, pp. 864–871, 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [2] R. Martin, *Electronic Structure*, Segunda edición. Cambridge University Press, 2020.
- [3] I. N. Levine, *Química Cuántica*, Quinta. Madrid: Pearson Education, 2001.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys Rev Lett*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [5] Y. Zhao y D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals", *Theor Chem Acc*, vol. 120, núm. 1–3, pp. 215–241, may 2008, doi: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [6] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J Chem Phys*, vol. 98, núm. 7, pp. 5648–5652, 1993, doi: 10.1063/1.464913.
- [7] C. Lee, eitao Yang, y R. G. Parr, "Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Phys Rev B*, vol. 37, pp. 785–789, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [8] C. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Segunda edición. John Wiley & Sons, 2004.
- [9] H. Chermette, "Density functional theory. A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry", *Coord Chem Rev*, vol. 178, pp. 699–721, 1998, doi: 10.1016/S0010-8545(98)00179-9.
- [10] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, y C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*. Wiley-VCH, 2019.
- [11] B. R. Pimentel, A. Parulkar, E. K. Zhou, N. A. Brunelli, y R. P. Lively, "Zeolitic imidazolate frameworks: Next-generation materials for energy-efficient gas separations", *ChemSusChem*, vol. 7, núm. 12, pp. 3202–3240, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402647.
- [12] B. P. Biswal, T. Panda, y R. Banerjee, "Solution mediated phase transformation (RHO to SOD) in porous Co-imidazolate based zeolitic frameworks with high water stability", *Chemical Communications*, vol. 48, núm. 97, pp. 11868–11870, 2012, doi: 10.1039/c2cc36651g.
- [13] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, y O. M. Yaghi, "Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties", *J Am Chem Soc*, vol. 131, núm. 11, pp. 3875–3877, 2009, doi: 10.1021/ja809459e.

- [14] S. R. Venna y M. A. Carreon, "Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation", *J Am Chem Soc*, vol. 132, núm. 1, pp. 76–78, 2010, doi: 10.1021/ja909263x.
- [15] Y. Pan y Z. Lai, "Sharp separation of C₂/C₃ hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions", *Chemical Communications*, vol. 47, núm. 37, pp. 10275–10277, 2011, doi: 10.1039/c1cc14051e.
- [16] J. Cravillon, C. A. Schröder, R. Nayuk, J. Gummel, K. Huber, y M. Wiebcke, "Fast nucleation and growth of ZIF-8 nanocrystals monitored by time-resolved in situ small-angle and wide-angle X-ray scattering", *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, núm. 35, pp. 8067–8071, 2011, doi: 10.1002/anie.201102071.
- [17] A. F. Gross, E. Sherman, y J. J. Vajo, "Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks", *Dalton Transactions*, vol. 41, núm. 18, pp. 5458–5460, 2012, doi: 10.1039/c2dt30174a.
- [18] Y. Ban, Y. Li, X. Liu, Y. Peng, y W. Yang, "Solvothermal synthesis of mixed-ligand metal-organic framework ZIF-78 with controllable size and morphology", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 173, pp. 29–36, 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2013.01.031.
- [19] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 09". 2016.
- [20] K. Bowman, A. P. Gaughan, y Z. Dori, "Crystal and Molecular Structure of Bis(dimethylglyoximato)diimidazoleiron(II)-Dimethanol", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, pp. 727–731, 1972, doi: 10.1021/ja00758a008.
- [21] J. López-Cabrelles *et al.*, "Solvent-Free Synthesis of ZIFs: A Route toward the Elusive Fe(II) Analogue of ZIF-8", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, núm. 17, pp. 7173–7180, may 2019, doi: 10.1021/jacs.9b02686.
- [22] J. X. Li *et al.*, "A potassium and cadmium coordination polymer connected by two kinds of coordination modes of 4,5-dicyanoimidazole ligands: Synthesis, crystal structure and fluorescent properties of {[K[Cd(dci)₂(H₂O)₂]₆Cl]_n", *Inorg Chem Commun*, vol. 13, núm. 1, pp. 127–130, 2010, doi: 10.1016/j.inoche.2009.10.037.
- [23] J. X. Li, Z. X. Du, J. G. Wang, T. Wang, y J. N. Lv, "Zinc and manganese coordination polymers constructed by a new coordination mode of 4, 5-dicyanoimidazolate ligand: Syntheses, crystal structures, fluorescent and magnetic properties", *Inorg Chem Commun*, vol. 15, pp. 243–247, 2012, doi: 10.1016/j.inoche.2011.10.036.
- [24] L. G. Wade, *Química Orgánica*, Séptima edición., vol. 2. México: Person Educación, 2011.
- [25] R. Bruckner, *Organic Mechanisms*, Primera edición. Springer, 2010.
- [26] J. Bergmann, P. Friedel, y R. Kleeberg, "BGMN-A New Fundamental Parameters Based Rietveld Program for Laboratory X-ray Sources, It's Use in Quantitative Analysis and Structure Investigations", *IUCr Newsl*, vol. 20, pp. 5–8, 1998.

- [27] N. Doebelin y R. Kleeberg, "Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, pp. 1573–1580, 2015, doi: 10.1107/S1600576715014685.
- [28] W. Stumm y G. F. Lee, "Oxygenation of Ferrous Iron", vol. 53, pp. 143–146, 1961, doi: 10.1021/ie50614a030.
- [29] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, y J. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Quinta edición. Stamford: Cengage Learning, 2015.
- [30] L. C. Basciano y R. C. Peterson, "The crystal structure of ammoniojarosite, (NH₄)Fe₃(SO₄)(OH)₆ and the crystal chemistry of the ammoniojarosite–hydronium jarosite solid-solution series", *Mineral Mag.*, vol. 71, núm. 4, pp. 427–441, ago. 2007, doi: 10.1180/minmag.2007.071.4.427.
- [31] L. Escriche-Tur, M. Font-Bardia, B. Albelá, y M. Corbella, "Determination of ZFS parameters from the EPR spectra of mono-, di- and trinuclear MnII complexes: impact of magnetic coupling", *Dalton Transactions*, vol. 46, núm. 8, pp. 2699–2714, 2017, doi: 10.1039/c6dt04012h.
- [32] G. Srinivasulu, B. Madhu Sudhana, B. J. Reddy, y P. S. Rao, "Optical absorption, mossbauer and epr spectra of jarosite mineral", *Ferroelectrics*, vol. 145, núm. 1, pp. 9–14, 1993, doi: 10.1080/00150199308222430.
- [33] S. Hernández-anzaldo, N. Sánchez-Morales, R. Zamorano-Ulloa, y Y. Reyes-ortega, "Structure ESR and magnetic studies of octahedral [Fe(III)(Cl)(pcd)(H₂O)(DMSO)] (pcd=pyridine-2,6-dicarboxylato) compound showing Fe (III) species with different spin states in solution", *J. of Molecular Structure*, vol. 1040, pp. 39–46, 2013, doi: 10.1016/j.molstruc.2013.02.021.
- [34] S. Hernández Anzaldo, U. Arroyo Abad, A. León García, D. Ramírez Rosales, R. Zamorano Ulloa, y Y. Reyes Ortega, "Spectroscopic and Kinetic Characterization of Peroxidase-Like π-Cation Radical Pinch-Porphyrin-Iron(III) Reaction Intermediate Models of Peroxidase Enzymes", *Molecules*, vol. 21, núm. 7, jun. 2016, doi: 10.3390/molecules21070804.
- [35] U. Becker y Á. B. Gasharova, "AFM observations and simulations of jarosite growth at the molecular scale: probing the basis for the incorporation of foreign ions into jarosite as a storage mineral", *Phys. Chem. Minerals*, vol. 28, pp. 545–556, 2001, doi: 10.1007/s002690100188.
- [36] N. Fairley *et al.*, "Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy", *Applied Surface Science Advances*, vol. 5, sep. 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100112.
- [37] B. Tan, K. Klabunde, y P. Sherwood, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Monometallic Iron and Bimetallic Iron-Cobalt Particles on Alumina", *Chemistry of Materials*, vol. 2, pp. 186–191, 1990, doi: 10.1021/cm00008a021.
- [38] L. Andersson y R. Howe, "An X-ray Photoelectron Study of Metal Clusters in Zeolites", *J. Phys. Chem.*, vol. 93, pp. 4913–4920, 1989, doi: 10.1021/j100349a047.

- [39] F. C. Jentoft, *Electronic Spectroscopy: Ultra Violet-visible and Near IR Spectroscopies*, Quinta edición. Wiley-VCH, 2012.
- [40] E. Pretsch, P. Bühlmann, y M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Cuarta edición. Berlin: Springer, 2009.
- [41] E. A. Cloutis *et al.*, "Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy", *Icarus*, vol. 184, núm. 1, pp. 121–157, 2006, doi: 10.1016/j.icarus.2006.04.003.
- [42] S. J. Palmer, B. J. Reddy, y R. L. Frost, "Characterisation of red mud by UV-vis-NIR spectroscopy", *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 71, núm. 5, pp. 1814–1818, ene. 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.06.038.
- [43] J. Rouquerol, F. Rouquerol, y K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*. California: Academic Press, 1999.
- [44] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, núm. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.

Anexos

Anexo A.1

Comparación de las distancias y ángulos de enlace de GLIMFE calculadas con los funcionales B3LYP y M06.

B3LYP			
Distancia de enlace	Reportada (Å)	Singulete (Å)	Quintuplete (Å)
Fe-N1	1.893	1.930 ± 0.037	NC
Fe-N2	1.918	1.936 ± 0.018	NC
Fe-N3	1.986	1.988 ± 0.002	NC
Fe-N1B	1.893	1.930 ± 0.037	NC
Fe-N2B	1.918	1.936 ± 0.018	NC
Fe-N3B	1.986	1.988 ± 0.002	NC
Ángulo de enlace	Reportado (°)	Singulete (°)	Quintuplete (°)
N1-Fe-N2	80.41	81.81 ± 1.40	NC
N1-Fe-N3	90.72	89.86 ± 0.86	NC
N1-Fe-N2B	99.59	98.19 ± 1.40	NC

M06			
Distancia de enlace	Reportada (Å)	Singulete (Å)	Quintuplete (Å)
Fe-N1	1.893	1.928 ± 0.035	NC
Fe-N2	1.918	1.930 ± 0.012	NC
Fe-N3	1.986	1.978 ± 0.008	NC
Fe-N1B	1.893	1.928 ± 0.035	NC
Fe-N2B	1.918	1.930 ± 0.012	NC
Fe-N3B	1.986	1.978 ± 0.008	NC
Ángulo de enlace	Reportado (°)	Singulete (°)	Quintuplete (°)
N1-Fe-N2	80.41	81.41 ± 1.00	NC
N1-Fe-N3	90.72	89.62 ± 1.10	NC
N1-Fe-N2B	99.59	98.59 ± 1.00	NC

NC: No convergió

Anexo A.2

Coordenadas de la estructura monomérica de RODLUU empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2TZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Fe	8.5830	0.0000	12.8740	C	8.4830	2.1460	15.0200
C	6.4370	-0.1000	10.7290	C	10.5310	2.9990	15.0680
N	7.0690	0.5890	11.6260	H	11.2680	3.5430	15.3200
C	6.4850	1.9480	11.5820	C	7.0740	1.7920	15.3740
H	6.7370	2.6860	12.1260	H	6.4570	2.2760	14.7870
C	6.7910	-1.5090	10.3750	H	6.9000	2.0380	16.3070
H	6.6790	-1.6410	9.4100	C	10.5310	2.0980	14.1670
H	6.2050	-2.1260	10.8590	H	11.2680	1.8460	13.6230
N	5.5390	0.5890	10.0970	H	6.9000	0.8590	15.1270
C	5.5840	1.9480	10.6800	C	8.6820	-2.1460	15.0200
H	5.0400	2.6860	10.4290	C	6.6350	-2.0980	14.1670
C	10.7290	0.1000	10.7290	H	5.8970	-1.8460	13.6230
N	10.0970	-0.5890	11.6260	C	10.0920	-1.7920	15.3740
C	10.6800	-1.9480	11.5820	H	10.2240	-1.9040	16.3390
H	10.4290	-2.6860	12.1260	H	10.7090	-2.3780	14.8890
C	10.3750	1.5090	10.3750	N	7.9940	-3.0430	15.6520
H	10.4870	1.6410	9.4100	C	6.6350	-2.9990	15.0680
N	11.6260	-0.5890	10.0970	H	5.8970	-3.5430	15.3200
C	11.5820	-1.9480	10.6800	H	10.2240	-0.8270	15.2620
H	12.1260	-2.6860	10.4290	H	10.9855	2.1578	10.9855
H	9.4100	1.6410	10.4870	H	7.8180	-1.7008	10.6488
N	9.1720	1.5140	14.1220	H	8.3154	-3.6427	16.3848
N	7.9940	-1.5140	14.1220	H	8.8509	3.6427	16.3849
N	9.1720	3.0430	15.6520				

Coordenadas de la estructura monomérica de RODMOP empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2TZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
N	-2.0190	4.8540	20.4580	N	-2.0190	9.7310	14.6610
N	1.8080	9.0900	20.8200	N	-1.4530	8.4740	16.4300
N	1.0030	7.9710	19.0510	C	-2.6760	8.0440	15.9620
C	2.7920	8.2450	20.3520	H	-3.1910	7.3300	16.3220
H	3.6680	8.1560	20.7110	C	-1.1040	9.4960	15.6170
C	0.7490	8.8810	20.0070	C	-3.0220	8.8190	14.8970
C	2.2940	7.5590	19.2870	H	-3.8260	8.7410	14.3970
H	2.7630	6.9010	18.7870	C	0.0830	11.2470	17.0040
C	-1.3610	9.0330	21.3940	H	-0.7370	11.7820	16.9660
H	-1.4140	8.0550	21.3560	H	0.8620	11.8410	16.9940
H	-2.2650	9.4100	21.3840	H	0.0880	10.7150	17.8270
H	-0.9030	9.3040	22.2170	C	0.1390	10.3130	15.7930
C	-0.5800	9.5490	20.1820	H	0.2850	10.8540	14.9770
H	-1.1220	9.4050	19.3670	H	0.9120	9.7030	15.8930
H	-0.4380	10.5230	20.2830	N	-1.4530	6.1110	18.6890
Fe	-0.2190	7.2920	17.5590	C	-2.6760	6.5410	19.1570
N	1.8080	5.4950	14.2990	H	-3.1910	7.2540	18.7970
N	1.0030	6.6140	16.0680	C	-1.1040	5.0890	19.5020
C	2.7920	6.3400	14.7670	C	-3.0220	5.7660	20.2220
H	3.6680	6.4280	14.4070	H	-3.8260	5.8430	20.7220
C	0.7490	5.7040	15.1120	C	0.0830	3.3380	18.1150
C	2.2940	7.0260	15.8320	H	-0.7370	2.8030	18.1530
H	2.7630	7.6840	16.3320	H	0.8620	2.7430	18.1250
C	-1.3610	5.5520	13.7250	H	0.0880	3.8700	17.2920
H	-1.4140	6.5300	13.7630	C	0.1390	4.2720	19.3260
H	-2.2650	5.1750	13.7350	H	0.2850	3.7310	20.1420
H	-0.9030	5.2810	12.9020	H	0.9120	4.8820	19.2260
C	-0.5800	5.0360	14.9370	H	-1.9795	4.1662	21.1829
H	-1.1220	5.1800	15.7520	H	1.8656	9.7210	21.5937
H	-0.4380	4.0620	14.8360				

Coordenadas de la estructura monomérica de RODMUV empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2TZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
N	5.7080	10.9270	24.4190	N	9.8480	10.8080	20.5390
N	12.0730	12.2360	24.9810	C	9.1940	9.9740	19.6890
C	11.1680	11.6350	24.1680	C	11.2570	9.2340	19.6900
N	10.3290	12.4490	23.5430	C	11.1660	10.3750	20.5200
C	10.6510	13.7200	23.9990	C	12.3120	10.8400	21.1680
C	11.7710	13.5930	24.8780	H	12.2780	11.6300	21.6940
C	12.2940	14.7080	25.5100	C	13.4890	10.1440	21.0360
H	13.0660	14.6410	26.0590	H	14.2700	10.4610	21.4750
C	11.6650	15.9150	25.3210	C	13.5570	8.9710	20.2630
H	12.0010	16.6890	25.7580	H	14.3670	8.4760	20.2200
C	10.5250	16.0290	24.4870	C	12.4410	8.5370	19.5610
H	10.1010	16.8730	24.3870	H	12.4910	7.7710	19.0010
C	10.0240	14.9370	23.8180	C	7.7330	10.1210	19.3950
H	9.2670	15.0170	23.2500	H	7.5920	10.9090	18.8280
C	11.1000	10.1290	24.0500	H	7.2400	10.2300	20.2340
H	11.9940	9.7770	23.8560	H	7.4120	9.3210	18.9280
H	10.4880	9.8860	23.3250	N	7.4510	11.1400	22.9820
Fe	9.0190	12.0510	21.9680	C	6.5460	11.7410	23.7940
N	9.9670	9.0300	19.1400	C	6.0290	9.6560	23.9640
N	8.6390	15.4830	19.4300	C	7.1500	9.7820	23.0840
C	9.2920	14.6490	20.2800	C	7.6720	8.6680	22.4530
N	8.5200	13.7050	20.8290	H	8.4450	8.7340	21.9040
C	7.2300	13.9100	20.2790	C	7.0430	7.4610	22.6420
C	7.3210	15.0500	19.4490	H	7.3800	6.6870	22.2050
C	6.1750	15.5150	18.8010	C	5.9040	7.3470	23.4760
H	6.2090	16.3050	18.2750	H	5.4790	6.5020	23.5750
C	4.9980	14.8190	18.9330	C	5.4020	8.4390	24.1440
H	4.2160	15.1360	18.4940	H	4.6460	8.3590	24.7130
C	4.9300	13.6460	19.7060	C	6.4790	13.2470	23.9130
H	4.1200	13.1510	19.7490	H	7.3720	13.5990	24.1070
C	6.0460	13.2120	20.4080	H	5.8660	13.4900	24.6370
H	5.9960	12.4460	20.9680	H	6.1540	13.6260	23.0690
C	10.7540	14.7960	20.5740	H	10.7415	9.7095	24.9784
H	10.8950	15.5840	21.1410	H	4.9971	11.1752	25.0771
H	11.2470	14.9050	19.7350	H	9.0237	16.2425	18.9055
H	11.0750	13.9970	21.0410				

Coordenadas de la estructura monomérica de ZIF-LAC empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2TZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Fe	8.5830	0.0000	12.8740	H	8.8509	3.6427	16.3849
C	6.4370	-0.1000	10.7290	H	9.7239	-1.9450	15.2211
N	7.0690	0.5890	11.6260	H	7.4410	1.9453	15.2208
C	6.4850	1.9480	11.5820	H	10.5286	1.1421	10.5286
N	5.5390	0.5890	10.0970	H	6.6378	-1.1420	10.5283
C	5.5840	1.9480	10.6800	C	5.4397	-3.8807	15.4747
C	10.7290	0.1000	10.7290	N	4.5367	-4.5467	15.7819
N	10.0970	-0.5890	11.6260	C	5.4393	-1.6911	13.2859
C	10.6800	-1.9480	11.5820	N	4.5360	-1.3838	12.6203
N	11.6260	-0.5890	10.0970	C	4.7036	3.1438	10.2720
C	11.5820	-1.9480	10.6800	N	4.0385	4.0472	9.9637
N	9.1720	1.5140	14.1220	C	6.8912	3.1432	12.4641
N	7.9940	-1.5140	14.1220	N	7.1980	4.0461	13.1304
N	9.1720	3.0430	15.6520	C	12.4634	-3.1433	10.2727
C	8.4830	2.1460	15.0200	N	13.1293	-4.0463	9.9650
C	10.5310	2.9990	15.0680	C	10.2727	-3.1433	12.4634
C	10.5310	2.0980	14.1670	N	9.9650	-4.0463	13.1293
C	8.6820	-2.1460	15.0200	C	11.7263	3.8807	15.4747
C	6.6350	-2.0980	14.1670	N	12.6293	4.5467	15.7819
N	7.9940	-3.0430	15.6520	C	11.7267	1.6911	13.2859
C	6.6350	-2.9990	15.0680	N	12.6300	1.3838	12.6203
H	8.3154	-3.6427	16.3848				

Anexo A.3

Coordenadas de la estructura dimérica de RODLUU empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2ZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Fe	8.5830	0.0000	12.8740	C	15.0200	2.1460	8.4830
C	6.4370	-0.1000	10.7290	C	14.1670	2.0980	10.5310
N	7.0690	0.5890	11.6260	H	13.6230	1.8460	11.2680
C	6.4850	1.9480	11.5820	C	15.3740	1.7920	7.0740
H	6.7370	2.6860	12.1260	H	14.8890	2.3780	6.4570
C	6.7910	-1.5090	10.3750	C	15.0680	2.9990	10.5310
H	6.6790	-1.6410	9.4100	H	15.3200	3.5430	11.2680
H	6.2050	-2.1260	10.8590	H	15.2620	0.8270	6.9420
H	7.7240	-1.6830	10.6210	H	16.3070	2.0380	6.9000
N	5.5390	0.5890	10.0970	C	15.0200	-2.1460	8.6820
C	5.5840	1.9480	10.6800	C	14.1670	-2.0980	6.6350
H	5.0400	2.6860	10.4290	H	13.6230	-1.8460	5.8970
C	10.7290	0.1000	10.7290	C	15.3740	-1.7920	10.0920
N	10.0970	-0.5890	11.6260	H	14.8890	-2.3780	10.7090
C	10.6800	-1.9480	11.5820	N	15.6520	-3.0430	7.9940
H	10.4290	-2.6860	12.1260	C	15.0680	-2.9990	6.6350
C	10.3750	1.5090	10.3750	H	15.3200	-3.5430	5.8970
H	10.4870	1.6410	9.4100	H	15.2620	-0.8270	10.2240
H	10.9610	2.1260	10.8590	H	16.3070	-2.0380	10.2660
H	9.4420	1.6830	10.6210	C	8.4830	2.1460	15.0200
N	11.6260	-0.5890	10.0970	C	10.5310	2.9990	15.0680
C	11.5820	-1.9480	10.6800	H	11.2680	3.5430	15.3200
H	12.1260	-2.6860	10.4290	C	7.0740	1.7920	15.3740
Fe	12.8740	0.0000	8.5830	H	6.9420	0.8270	15.2620
N	9.1720	1.5140	14.1220	H	6.4570	2.2760	14.7870
N	7.9940	-1.5140	14.1220	H	6.9000	2.0380	16.3070
C	10.7290	-0.1000	6.4370	C	10.5310	2.0980	14.1670
N	10.0970	0.5890	5.5390	H	11.2680	1.8460	13.6230
C	10.6800	1.9480	5.5840	C	8.6820	-2.1460	15.0200
H	10.4290	2.6860	5.0400	C	6.6350	-2.0980	14.1670
C	10.3750	-1.5090	6.7910	H	5.8970	-1.8460	13.6230
H	10.9610	-2.1260	6.3070	C	10.0920	-1.7920	15.3740
N	11.6260	0.5890	7.0690	N	7.9940	-3.0430	15.6520
C	11.5820	1.9480	6.4850	C	6.6350	-2.9990	15.0680
H	12.1260	2.6860	6.7370	H	5.8970	-3.5430	15.3200
H	9.4100	-1.6410	6.6790	H	10.2240	-0.8270	15.2620
H	10.6210	-1.6830	7.7240	H	10.7090	-2.2760	14.7870
N	15.6520	3.0430	9.1720	H	10.2660	-2.0380	16.3070

N	9.1720	3.0430	15.6520	H	8.3154	-3.6427	16.3848
N	14.1220	1.5140	9.1720	H	4.9385	0.2675	9.3649
N	14.1220	-1.5140	7.9940	H	16.3849	3.6427	8.8509

Coordenadas de la estructura dimérica de RODMOP empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2ZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
N	-0.3560	2.9790	9.9090	C	-1.3610	5.5520	13.7250
N	1.0160	3.1170	11.6780	H	-1.4140	6.5300	13.7630
C	-0.1160	1.7040	10.3770	H	-2.2650	5.1750	13.7350
H	-0.4770	0.9020	10.0180	H	-0.9030	5.2810	12.9020
C	0.3550	3.7920	10.7220	C	-0.5800	5.0360	14.9370
C	0.7280	1.7920	11.4420	H	-1.1220	5.1800	15.7520
H	1.0630	1.0580	11.9420	H	-0.4380	4.0620	14.8360
C	1.2780	5.6950	9.3350	N	2.1910	2.4390	14.6610
H	2.1520	5.2520	9.3730	N	-2.0190	9.7310	14.6610
H	1.4040	6.6670	9.3450	N	2.7580	1.1810	16.4300
H	0.8150	5.4340	8.5120	C	1.5340	0.7520	15.9620
C	0.4410	5.2770	10.5470	H	1.0200	0.0380	16.3220
H	0.8360	5.6740	11.3630	C	3.1060	2.2040	15.6170
H	-0.4740	5.6410	10.4460	C	1.1890	1.5260	14.8970
Fe	2.2140	3.8360	13.1700	H	0.3850	1.4490	14.3970
N	-2.0190	4.8540	20.4580	C	4.2930	3.9550	17.0040
N	5.2270	4.1760	10.2710	H	3.4730	4.4900	16.9660
N	1.8080	9.0900	20.8200	H	5.0720	4.5490	16.9940
N	1.0030	7.9710	19.0510	H	4.2980	3.4220	17.8270
C	2.7920	8.2450	20.3520	C	4.3490	3.0210	15.7930
H	3.6680	8.1560	20.7110	H	4.4960	3.5610	14.9770
C	0.7490	8.8810	20.0070	H	5.1220	2.4100	15.8930
C	2.2940	7.5590	19.2870	N	-1.4530	8.4740	16.4300
H	2.7630	6.9010	18.7870	C	-2.6760	8.0440	15.9620
C	-1.3610	9.0330	21.3940	H	-3.1910	7.3300	16.3220
H	-1.4140	8.0550	21.3560	C	-1.1040	9.4960	15.6170
H	-2.2650	9.4100	21.3840	C	-3.0220	8.8190	14.8970
H	-0.9030	9.3040	22.2170	H	-3.8260	8.7410	14.3970
C	-0.5800	9.5490	20.1820	C	0.0830	11.2470	17.0040
H	-1.1220	9.4050	19.3670	H	-0.7370	11.7820	16.9660
H	-0.4380	10.5230	20.2830	H	0.8620	11.8410	16.9940
Fe	-0.2190	7.2920	17.5590	H	0.0880	10.7150	17.8270
N	3.8550	4.3130	12.0400	C	0.1390	10.3130	15.7930
C	4.0950	5.5880	11.5730	H	0.2850	10.8540	14.9770
H	3.7330	6.3900	11.9320	H	0.9120	9.7030	15.8930

C	4.5660	3.5000	11.2280	N	-1.4530	6.1110	18.6890
C	4.9380	5.5000	10.5070	C	-2.6760	6.5410	19.1570
H	5.2730	6.2350	10.0070	H	-3.1910	7.2540	18.7970
C	5.4890	1.5970	12.6140	C	-1.1040	5.0890	19.5020
H	6.3620	2.0400	12.5760	C	-3.0220	5.7660	20.2220
H	5.6140	0.6260	12.6050	H	-3.8260	5.8430	20.7220
H	5.0250	1.8590	13.4370	C	0.0830	3.3380	18.1150
C	4.6520	2.0160	11.4030	H	-0.7370	2.8030	18.1530
H	5.0470	1.6190	10.5870	H	0.8620	2.7430	18.1250
H	3.7370	1.6510	11.5030	H	0.0880	3.8700	17.2920
N	1.8080	5.4950	14.2990	C	0.1390	4.2720	19.3260
N	1.0030	6.6140	16.0680	H	0.2850	3.7310	20.1420
C	2.7920	6.3400	14.7670	H	0.9120	4.8820	19.2260
H	3.6680	6.4280	14.4070	H	-1.9795	4.1662	21.1829
C	0.7490	5.7040	15.1120	H	-1.9795	10.4188	13.9361
C	2.2940	7.0260	15.8320	H	-0.9315	3.2446	9.1355
H	2.7630	7.6840	16.3320				

Coordenadas de la estructura dimérica de RODMUV empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2ZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
N	14.4700	3.2170	11.4360	C	6.8220	11.2400	14.6480
C	13.8160	4.0510	12.2860	H	6.4850	12.0140	14.2110
N	14.5890	4.9960	12.8350	C	7.9610	11.3540	15.4820
C	15.8780	4.7910	12.2850	H	8.3860	12.1980	15.5820
C	15.7880	3.6500	11.4550	C	8.4630	10.2620	16.1510
C	16.9340	3.1860	10.8080	H	9.2200	10.3420	16.7190
H	16.9000	2.3960	10.2810	C	7.3860	5.4540	15.9190
C	18.1110	3.8810	10.9390	H	6.4930	5.1020	16.1130
H	18.8920	3.5650	10.5010	H	7.9990	5.2110	16.6440
C	18.1790	5.0550	11.7130	H	7.7110	5.0740	15.0750
H	18.9890	5.5500	11.7550	N	13.2610	7.8930	12.5450
C	17.0620	5.4890	12.4140	C	13.9140	8.7270	11.6950
H	17.1120	6.2550	12.9740	C	11.8520	9.4660	11.6970
C	12.3550	3.9050	12.5810	C	11.9420	8.3260	12.5260
H	12.2130	3.1170	13.1470	C	10.7960	7.8610	13.1740
H	11.8610	3.7960	11.7410	H	10.8300	7.0710	13.7000
H	12.0340	4.7040	13.0480	C	9.6200	8.5560	13.0430
Fe	14.0900	6.6500	13.9740	H	8.8380	8.2400	13.4810
N	13.1410	9.6710	11.1470	C	9.5510	9.7300	12.2690
Fe	9.4680	7.3750	18.0010	H	8.7420	10.2250	12.2270
N	8.6390	6.1330	19.4300	C	10.6680	10.1640	11.5670

C	9.2920	5.2990	20.2800	H	10.6180	10.9300	11.0070
N	8.5200	4.3540	20.8290	C	15.3750	8.5800	11.4010
C	7.2300	4.5590	20.2790	H	15.5170	7.7920	10.8350
C	7.3210	5.7000	19.4490	H	15.8690	8.4710	12.2400
C	6.1750	6.1650	18.8010	H	15.6970	9.3790	10.9340
H	6.2090	6.9550	18.2750	N	15.6570	7.5610	14.9880
C	4.9980	5.4690	18.9330	C	16.5620	6.9590	15.8010
H	4.2160	5.7850	18.4940	N	17.4010	7.7740	16.4260
C	4.9300	4.2960	19.7060	C	17.0790	9.0450	15.9700
H	4.1200	3.8010	19.7490	C	15.9590	8.9180	15.0910
C	6.0460	3.8620	20.4080	C	15.4360	10.0330	14.4590
H	5.9960	3.0960	20.9680	H	14.6640	9.9660	13.9100
C	10.7540	5.4460	20.5740	C	16.0650	11.2400	14.6480
H	10.8950	6.2330	21.1410	H	15.7290	12.0140	14.2110
H	11.2470	5.5540	19.7350	C	17.2050	11.3540	15.4820
H	11.0750	4.6460	21.0410	H	17.6300	12.1980	15.5820
N	11.0360	6.4650	16.9870	C	17.7070	10.2620	16.1510
C	11.9410	7.0660	16.1750	H	18.4630	10.3420	16.7190
N	12.7790	6.2520	15.5500	C	16.6300	5.4540	15.9190
C	12.4570	4.9810	16.0050	H	15.7360	5.1020	16.1130
C	11.3370	5.1070	16.8850	H	17.2420	5.2110	16.6440
C	10.8150	3.9930	17.5160	H	16.9540	5.0740	15.0750
H	10.0420	4.0590	18.0650	N	9.8480	10.8080	20.5390
C	11.4430	2.7850	17.3270	C	9.1940	9.9740	19.6890
H	11.1070	2.0120	17.7640	C	11.2570	9.2340	19.6900
C	12.5830	2.6710	16.4930	C	11.1660	10.3750	20.5200
H	13.0080	1.8270	16.3940	C	12.3120	10.8400	21.1680
C	13.0850	3.7630	15.8250	H	12.2780	11.6300	21.6940
H	13.8410	3.6830	15.2560	C	13.4890	10.1440	21.0360
C	12.0080	8.5710	16.0560	H	14.2700	10.4610	21.4750
H	11.1150	8.9240	15.8620	C	13.5570	8.9710	20.2630
H	12.6210	8.8150	15.3320	H	14.3670	8.4760	20.2200
H	12.3320	8.9510	16.9000	C	12.4410	8.5370	19.5610
N	9.9670	9.0300	19.1400	H	12.4910	7.7710	19.0010
N	8.1570	7.7740	16.4260	C	7.7330	10.1210	19.3950
N	6.4140	7.5610	14.9880	H	7.5920	10.9090	18.8280
C	7.3190	6.9590	15.8010	H	7.2400	10.2300	20.2340
C	7.8360	9.0450	15.9700	H	7.4120	9.3210	18.9280
C	6.7150	8.9180	15.0910	H	8.7946	3.6528	21.4869
C	6.1930	10.0330	14.4590	H	9.4636	11.5677	21.0635
H	5.4200	9.9660	13.9100	H	13.4149	10.3724	10.4889

Coordenadas de la estructura dimérica de ZIF-LAC empleadas para los cálculos de optimización de geometría y energías en un solo punto con la base def2ZVPP.

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Fe	8.5830	0.0000	12.8740	H	4.9385	0.2675	9.3649
C	6.4370	-0.1000	10.7290	H	16.3849	3.6427	8.8509
N	7.0690	0.5890	11.6260	C	13.2859	-1.6911	5.4393
C	6.4850	1.9480	11.5820	N	12.6203	-1.3838	4.5360
N	5.5390	0.5890	10.0970	C	15.4747	-3.8807	5.4397
C	5.5840	1.9480	10.6800	N	15.7819	-4.5467	4.5367
C	10.7290	0.1000	10.7290	C	5.4393	-1.6911	13.2859
N	10.0970	-0.5890	11.6260	N	4.5360	-1.3838	12.6203
C	10.6800	-1.9480	11.5820	C	5.4397	-3.8807	15.4747
N	11.6260	-0.5890	10.0970	N	4.5367	-4.5467	15.7819
C	11.5820	-1.9480	10.6800	H	15.2211	-1.9450	9.7239
Fe	12.8740	0.0000	8.5830	H	9.7239	-1.9450	15.2211
N	9.1720	1.5140	14.1220	H	10.5286	1.1421	10.5286
N	7.9940	-1.5140	14.1220	C	12.4634	-3.1433	10.2727
C	10.7290	-0.1000	6.4370	N	13.1293	-4.0463	9.9650
N	10.0970	0.5890	5.5390	C	10.2727	-3.1433	12.4634
C	10.6800	1.9480	5.5840	N	9.9650	-4.0463	13.1293
N	11.6260	0.5890	7.0690	H	10.5283	-1.1420	6.6378
C	11.5820	1.9480	6.4850	H	6.6378	-1.1420	10.5283
N	15.6520	3.0430	9.1720	C	12.4641	3.1432	6.8912
N	9.1720	3.0430	15.6520	N	13.1304	4.0461	7.1980
N	14.1220	1.5140	9.1720	C	10.2720	3.1438	4.7036
N	14.1220	-1.5140	7.9940	N	9.9637	4.0472	4.0385
C	15.0200	2.1460	8.4830	C	6.8912	3.1432	12.4641
C	14.1670	2.0980	10.5310	N	7.1980	4.0461	13.1304
C	15.0680	2.9990	10.5310	C	4.7036	3.1438	10.2720
C	15.0200	-2.1460	8.6820	N	4.0385	4.0472	9.9637
C	14.1670	-2.0980	6.6350	H	15.2208	1.9453	7.4410
N	15.6520	-3.0430	7.9940	H	7.4410	1.9453	15.2208
C	15.0680	-2.9990	6.6350	C	15.4747	3.8807	11.7263
C	8.4830	2.1460	15.0200	N	15.7819	4.5467	12.6293
C	10.5310	2.9990	15.0680	C	13.2859	1.6911	11.7267
C	10.5310	2.0980	14.1670	N	12.6203	1.3838	12.6300
C	8.6820	-2.1460	15.0200	C	11.7267	1.6911	13.2859
C	6.6350	-2.0980	14.1670	N	12.6300	1.3838	12.6203
N	7.9940	-3.0430	15.6520	C	11.7263	3.8807	15.4747
C	6.6350	-2.9990	15.0680	N	12.6293	4.5467	15.7819
H	8.3154	-3.6427	16.3848				

Anexo A.4

Energías relativas y de distorsión (kcal) de las estructuras diméricas, sin y con restricciones, en multiplicidad septuplete, triplete y quintuplete.

Septuplete		Energías relativas		Energía de distorsión
Estructura	Sin restricciones	Con restricciones		
RODLUU	22.19	25.80	3.61	
RODMOP	18.71	22.04	3.33	
RODMUV	21.71	27.60	5.89	
ZIF-LAC	21.29	27.42	6.13	
Triplete		Energías relativas		Energía de distorsión
Estructura	Sin restricciones	Con restricciones		
RODLUU	52.14	24.06	-28.09	
RODMOP	18.67	48.47	29.79	
RODMUV	23.88	30.19	6.32	
ZIF-LAC	21.30	25.04	3.74	
Quintuplete		Energías relativas		Energía de distorsión
Estructura	Sin restricciones	Con restricciones		
RODLUU	29.82	48.58	18.76	
RODMOP	40.25	40.91	0.66	
RODMUV	31.16	50.77	19.62	
ZIF-LAC	42.57	49.73	7.16	

Anexo B.1

Detalles de los reactivos empleados en este proyecto de tesis

Reactivo	Marca	Características
4,5-dicianoimidazol	Aldrich	Pureza de 95% Peso molecular: 118.1 g/mol Temperatura de fusión: 168 – 175 °C Grado HPLC
Metanol	Millipore	Peso molecular: 32.04 g/mol Temperatura de ebullición: 64.7 °C
Sulfato ferroso heptahidratado	Aldrich	Pureza > 98% Peso molecular: 278.02 g/mol Temperatura de fusión: 64 °C

Anexo B.2

Detalles de los equipos utilizados en este proyecto de tesis

Instrumento	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus	D250
Cromatógrafo de líquidos	Agilent	Serie 1200 infinity
Detector de arreglo de diodos	Agilent	Serie 1260 infinity
Detector MS/QTOF	Agilent	Serie 6520
Cubeta ultrasónica	Cole Parmer	08895-12
Difractómetro de rayos-X	Panalytical	Empyrean
Equipo de adsorción volumétrica	Anton Paar	Autosorb iQ MP
Espectrofotómetro ATR-FTIR	Thermo Fisher Scientific	Nicolet 6700
Espectrofotómetro RPE	Jeol	JES-RES 3X
Espectrofotómetro UV-Vis-NIR	Agilent-Varian	Cary 5000
Espectrofotómetro XPS	Kratos-Shimadzu	AXIS Ultra DLD
Microscopio electrónico de barrido	Jeol	JSM 7800F

Anexo B.3

Comparación de las modificaciones de síntesis entre los cinco lotes de reacción del compuesto 1

Lote	m _{Sal} (g)	m _{Hdci} (g)	t _{cal.} (hr)	t _{ref.} (hr)	m _{Producto} (g)	Observaciones
S1	0.13974	0.11807	0	0	0.01298	Sal disuelta completamente
S2	0.13942	0.11815	48	24	0.02932	Sal disuelta completamente
S3	0.13977	0.11807	96	3	0.03666	Restos de sal sin disolver
S4	0.14061	0.11817	96	0	0.01075	Sal disuelta completamente
S5	0.14015	0.11825	96	0	0.03816	Restos de sal sin disolver