

Anexos

6. Anexos

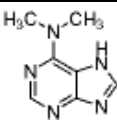
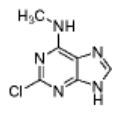
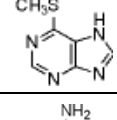
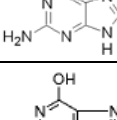
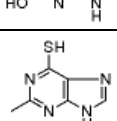

Anexo A. Búsqueda de ligandos

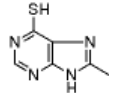
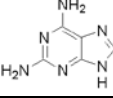
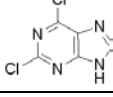
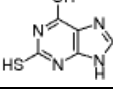
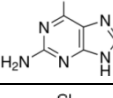
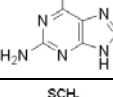
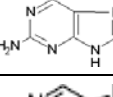
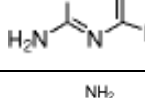
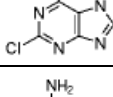
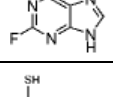
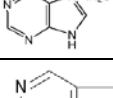
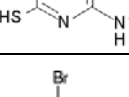
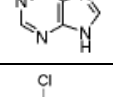
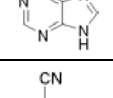
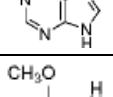
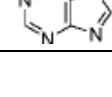
Cuando se observó que resultaba muy complicado que el átomo de S de la MP no se coordinara al Zn, se decidió buscar otros ligandos con los que formar un nuevo MOF. De esta manera se seleccionaron 4 de una larga lista, considerando que no tenían que estar reportados como ligandos en otros MOFs y teniendo en cuenta la experiencia adquirida con la MP, sin olvidar el precio.

Así, se eligieron los ligandos 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol, hipoxantina, 4(5)-(hidroximetil)imidazol y 6-(metilmercapto)purina. Todos ellos presentan en su estructura un anillo imidazol gracias al cual se podría obtener una topología zeolítica. Asimismo, con la MP, HX y mMP sería posible que esta topología fuera tipo LTA, debido al N de la posición 1⁽²³⁾, produciendo un MOF que correspondería al ZIF-20 funcionalizado. Se pensó que en la HX y en el hmIM el átomo de O, el cual posee dos pares de electrones sin compartir, podría coordinarse al metal del mismo modo que lo hace el átomo de S en la MP y, además, se podrían formar diferentes tautómeros. Sin embargo, en la bibliografía se encontraron ejemplos de ZIFs con ligandos con grupos hidroxilo, tanto en su forma tautomérica enol como ceto, en los que el O no influía (ZIF-90, -91 y -92⁽³⁵⁾; ZIF-93 y -97⁽³⁰⁾), de manera que se optó por emplearlos. En la mMP también podría ocurrir algo parecido a lo que sucede con la MP, pero al tener un número de tautómeros notablemente menor y un grupo metilo unido al S, que podría provocar impedimento estérico, se consideró que el átomo de S posiblemente no interviniera en este caso.

En las tablas siguientes se encuentran todos los ligandos estudiados para la obtención de un nuevo MOF; en la Tabla 1 se presentan los ligandos basados en la purina y en la Tabla 2 los basados en el imidazol.

Tabla 1. Ligandos tipo purina.

Código y proveedor	Nombre	Molécula
D2629 Sigma	6-(Dimethylamino)purine	
644595 Aldrich	2-Chloro-6(methylamino)purine dihydrochloride	
852732 Aldrich	6-Methylmercaptapurine	
R701904 Aldrich	9H-Murine-2,6-diamine	
R734721 Aldrich	9H-Purine-2,6-diol	
R734659 Aldrich	2-Methyl-9H-purine-6-thiol	

R734608 Aldrich	8-Methyl-9H-purine-6-thiol	
247847 Aldrich	2,6-Diaminopurine	
36390 Fluka	2,6-Dichloropurine	
D8505 Sigma	2,6-Dithiopurine	
475254 Aldrich	2-Amino-6-bromopurine	
109789 Aldrich	2-Amino-6-chloropurine	
A9546 Sigma	2-Amino-6-methylmercaptapurine	
A3509 Sigma	2-Aminopurine	
717592 Aldrich	2-Chloroadenine	
535087 Aldrich	2-Fluoroadenine	
A12197	6-Metilmercaptapurine monohydrate	
M6875 Sigma	2-Mercaptopurine	
104981 Aldrich	6-Bromopurine	
C6128 Sigma	6-Chloropurine	
C5392 Sigma	6-Cyanopurine	
M3626 Sigma	6-Methoxypurine	


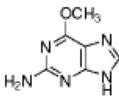
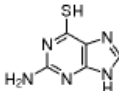


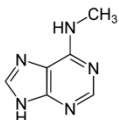
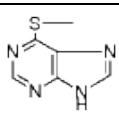
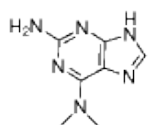
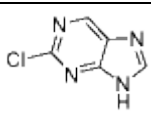
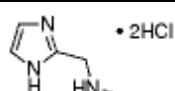
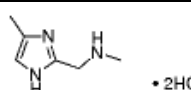
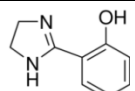
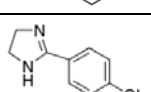
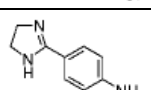
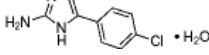
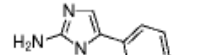
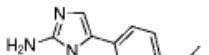
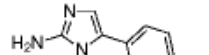
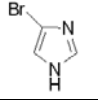
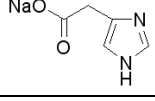
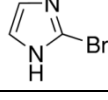
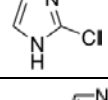
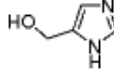
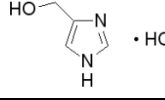
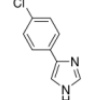
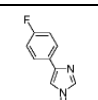
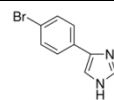
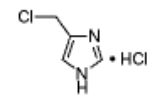
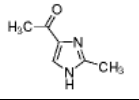
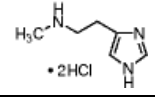
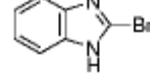
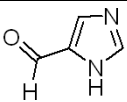
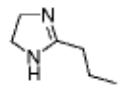
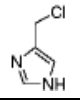
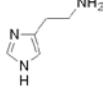
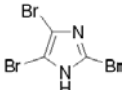
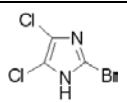
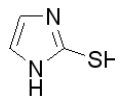
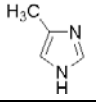
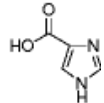
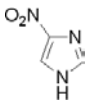
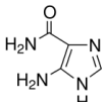
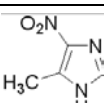
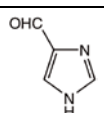
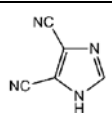
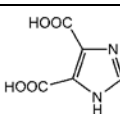
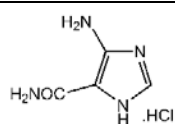
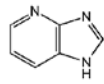
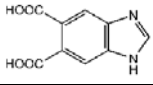
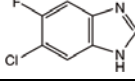
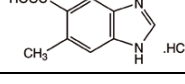
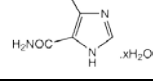
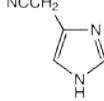
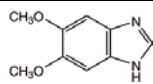
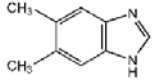
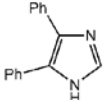
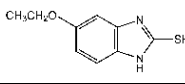
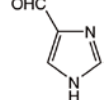
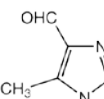
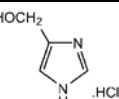

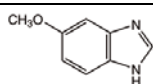
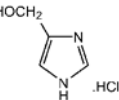
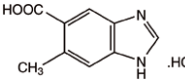
M6502 Sigma	6-Methylpurine	
363057 Aldrich	6-O-Methylguanine	
A4882 Sigma	6-Thioguanine	
104965 Aldrich	Adenine	
H9377 Sigma	Hypoxanthine	
65700 Aldrich	N6-Methyladenine	
S244228 Aldrich	6-(Methylthio)purine	
S783684 Aldrich	2-Amino-6-(dimethylamino)purine	
T319414 Aldrich	2-Chloro-9H-purine	

Tabla 2. Ligandos tipo imidazol.

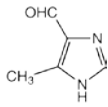
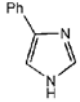
Código y proveedor	Nombre	Molécula
CBR00689 Aldrich	(1H-Imidazol-2-ylmethyl)methylamine dihydrochloride	
CBR00691 Aldrich	N-Methyl-1-(4-methyl-1H-imidazol-2-yl)methanamine dihydrochloride	
654698 Aldrich	2-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl)phenol	
666106 Aldrich	3-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl)phenol	
666092 Aldrich	4-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl)phenol	
666084 Aldrich	4-(4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl)phenylamine	

CBR00722 Aldrich	5-(4-Chlorophenyl)-1H-imidazol-2-amine hydrate	
CBR00372 Aldrich	5-(4-Fluorophenyl)-1H-imidazol-2-amine	
CBR00460 Aldrich	5-(4-Methoxyphenyl)-1H-imidazol-2-amine	
CBR00536 Aldrich	5-(4-Methylphenyl)-1H-imidazol-2-amine	
478695 Aldrich	4-Bromo-1H-imidazole	
I7013 Sigma	Imidazole-4-acetic acid sodium salt	
666521 Aldrich	2-Bromo-1H-imidazole	
666408 Aldrich	2-Chloro-1H-imidazole	
576182 Aldrich	4(5)-(Hydroxymethyl)imidazole	
219908 Aldrich	1H-imidazol-4-ylmethanol hydrochloride	
687049 Aldrich	4-(4-Chlorophenyl)-1H-imidazole	
687065 Aldrich	4-(4-Fluorophenyl)-1H-imidazole	
687057 Aldrich	4-(4-Bromophenyl)-1H-imidazole	
CBR00821 Aldrich	4-(Chloromethyl)-1H-imidazole hydrochloride	
PH000026 Aldrich	1-(2-methyl-1H-imidazol-4-yl)ethano	
H5914 Sigma	N ^α -Methylhistamine dihydrochloride	
703826 Aldrich	2-Bromo-1H-benzimidazole	

S336238 Aldrich	1h-imidazole-4-carbaldehyde	
PH011420 Aldrich	2-propyl-4,5-dihydro-1H-imidazole	
PH009731 Aldrich	4-(Chloromethyl)-1H-imidazole	
H7125 Sigma	Histamine	
141704 Aldrich	2,4,5-Tribromoimidazole	
548723 Aldrich	2-Bromo-4,5-dichloroimidazole	
284297 Aldrich	2-Mercaptoimidazole	
67580 Fluka	4(5)-Methylimidazole	
425842 Aldrich	4-Imidazolecarboxylic acid	
73400 Fluka	4-Nitroimidazole	
552410 Aldrich	5-Aminoimidazole-4-carboxamide	
473596 Aldrich	5-Methyl-4-nitroimidazole	
B25050 Alfa Aesar	Imidazole-4-carboxaldehyde	
L12215 Alfa Aesar	4,5-Dicyanoimidazole	
A17783 Alfa Aesar	4,5-Imidazoledicarboxylic acid	
B24012 Alfa Aesar	4-Aminoimidazole-5-carboxamide hydrochloride	

B25051 Alfa Aesar	4-Azabenzimidazole	
L14754 Alfa Aesar	Benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid	
A10904 Alfa Aesar	6-Chloro-5-fluorobenzimidazole	
H25926 Alfa Aesar	6-Methylbenzimidazole-5-carboxylic acid hydrochloride	
B22535 Alfa Aesar	4-Cyanoimidazole-5-carboxamide hydrate	
H32992 Alfa Aesar	4-(Cyanomethyl)imidazole, (4-Imidazolyl)acetonitrile	
H25942 Alfa Aesar	5,6-Dimethoxybenzimidazole	
L07469 Alfa Aesar	5,6-Dimethylbenzimidazole	
A14939 Alfa Aesar	4,5-Diphenylimidazole	
L17781 Alfa Aesar	5-Ethoxy-2-mercaptobenzimidazole	
B25050 Alfa Aesar	4-Formylimidazole	
B20608 Alfa Aesar	5-Methylimidazole-4-carboxaldehyde	
L20182 Alfa Aesar	4(5)-Imidazolemethanol hydrochloride	
L20184 Alfa Aesar	4(5)-Iodoimidazole	
B24313 Alfa Aesar	5-Methoxybenzimidazole	
L20182 Alfa Aesar	4(5)-Imidazolemethanol hydrochloride	
H25926 Alfa Aesar	6-Methylbenzimidazole	

Anexo A. Búsqueda de ligandos

B20608 Alfa Aesar	5-Methylimidazole-4-carboxaldehyde	
L02237 Alfa Aesar	4-Phenylimidazole	

Anexo B. Síntesis con 6-mercaptopurina

B.1. Síntesis realizadas

En total, se llevaron a cabo 49 síntesis con el ligando MP, escogido por la posibilidad de producir el ZIF-20 funcionalizado. Las síntesis a.1, a.2, a.13-a.17 y a.19-a.21, como ya se ha mencionado en la memoria, son las que se realizaron antes de comenzar este Proyecto. Se emplearon las condiciones del ZIF-8⁽²⁾, ZIF-11⁽²⁾ y ZIF-20⁽²³⁾ para prepararlas según el método de Yaghi⁽⁷⁾. Inicialmente, se tomaron las del ZIF-20 por el parecido entre la purina y la MP (véanse la Figura 7 y la Figura 8), mientras que las de los otros ZIFs se adoptaron por las propiedades tan notables que poseen⁽²⁾.

Las síntesis a.1-a.12 corresponden a las condiciones del ZIF-8, en las que se fueron variando los parámetros de la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-8 con la 6-mercaptopurina.

Parámetro	Modificación
Método	Estufa, ultrasonidos, mezcla directa/indirecta
Siembra	Sin/con siembra
Temperatura y tiempo de reacción	120-180 °C, 1-7 días
Uso de moléculas	NaCl, TMABr, TPABr

En condiciones del ZIF-11 sólo tuvieron lugar 2 síntesis, a.13 y a.14, debido a que la MP no se disuelve bien en DEF. Una de ellas se realizó sin siembra y la otra con siembra, como se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-11 con la 6-mercaptopurina.

Parámetro	Modificación
Siembra	Sin/con siembra

Con condiciones del ZIF-20 se desarrollaron el resto de síntesis, de la a.15 a la a.49. En éstas, se cambiaron las características mostradas en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-20 con la 6-mercaptopurina.

Parámetro	Modificación
Método	Estufa, reflujo, ultrasonidos, mezcla directa/indirecta
Siembra	Sin/con siembra
Temperatura	65-230 °C
Tiempo de reacción	2,5-168 h
Concentración de Zn	0,003-0,050 M
Ratio Zn:ligando	1:50-1,1:1
Rotación	Sin/con rotación
Disolvente	DMF, DEF, H ₂ O, MeOH
Uso de moléculas	NaCl, TMABr, TPABr
Uso de NaOH	No, sí (ratio NaOH:ligando = 1:2-2:1)

En la Tabla 6 se presentan las 49 síntesis con la cantidad de producto incluida.

Tabla 6. Síntesis con el ligando 6-mercaptopurina. Directo significa el uso de trietilamina mediante contacto directo e, Indirecto, por medio de sus vapores; Amb, temperatura ambiente; L, ligando; US, ultrasonidos.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Siembra [%]	Rotación [rpm]	Ratio TEA:L	Ratio NaOH:L	Molécula	Ratio molécula:Zn	Masa [mg]
a. 1	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	24	140	0	0	0	0	-	-	29,7
a. 2	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	24	140	2,5 mg ³	0	0	0	-	-	18,5
a. 3	Estufa	0,045	1:5	DMF	168	120	0	0	0	0	-	-	106,0
a. 4	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	168	150	0	0	0	0	-	-	139,1
a. 5	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	168	150	8,3 mg ⁴	0	0	0	-	-	0,1
a. 6	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	168	150	0	0	0	0	TMABr	1:1	82,9
a. 7	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	168	150	0	0	0	0	NaCl	1:1	100,7
a. 8	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	168	150	0	0	0	0	TPABr	1:1	138,5
a. 9	Estufa	0,045	1,1:1	DMF	72	180	0	0	0	0	-	-	31,9
a. 10	US	0,045	1,1:1	DMF	6	60/80	0	0	0	0	-	-	36,7
a. 11	Directo	0,045	1,1:1	DMF	0,5	Amb	0	0	6,7	0	-	-	165,5
a. 12	Indirecto	0,045	1,1:1	DMF	0,5	Amb	0	0	1	0	-	-	231,1
a. 13	Estufa	0,006	1:15,6	DEF	96	100	0	0	0	0	-	-	42,0
a. 14	Estufa	0,006	1:15,6	DEF	96	100	0,9 mg ⁵	0	0	0	-	-	41,9
a. 15	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	28,1
a. 16	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	65	10	0	0	0	-	-	68,9
a. 17	Estufa	0,025	1:5	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	21,2

³ Siembra de ZIF-8 (en metanol) por un compañero del departamento.

⁴ Siembra del producto a. 4.

⁵ Siembra de ZIF-11 (en ultrasonidos durante 9 horas) por un compañero del departamento.

Tabla 6. Síntesis con el ligando 6-mercaptopurina (continuación). L indica ligando.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Siembra [%]	Rotación [rpm]	Ratio TEA:L	Ratio NaOH:L	Molécula	Ratio molécula:Zn	Masa [mg]
a. 18	Estufa	0,035	1:8	MeOH	-	-	0	0	0	0	-	-	⁶
a. 19	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	95	0	0	0	0	-	-	42,9
a. 20	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	125	0	0	0	0	-	-	71,7
a. 21	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	150	0	0	0	0	-	-	86,0
a. 22	Estufa	0,050	1:5	DMF	168	150	0	0	0	0	-	-	89,5
a. 23	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	180	0	0	0	0	-	-	12,9
a. 24	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	180	0	0	0	0	TMABr	1:1	14,2
a. 25	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	180	0	0	0	0	NaCl	1:1	19,9
a. 26	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	180	0	0	0	0	NaCl	1:1	175,0
a. 27	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	180	0	0	0	0	TPABr	1:1	20,9
a. 28	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	200	0	0	0	0	-	-	3,2
a. 29	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	230	0	0	0	0	-	-	1,7
a. 30	Estufa	0,012	1:50	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	875,3
a. 31	Estufa	0,012	1:50	DMF	72	65	0	25	0	0	-	-	872,4
a. 32⁷	Estufa	0,012	-	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	16,8
a. 33⁸	Estufa	0,008	-	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	71,4
a. 34	Estufa	0,006	1:50	DEF	72	65	0	0	0	0	-	-	147,6

⁶ La MP no se disuelve en metanol.

⁷ El gel de síntesis se saturó en el ligando, por lo que se centrifugó 15 minutos a 10.000 rpm y se retiró el sobrenadante, convirtiéndose éste en el nuevo gel de síntesis.

⁸ Ídem nota 7.

Tabla 7. Síntesis realizadas con el ligando 6-mercaptopurina (continuación). Directo significa el uso de trietilamina mediante contacto directo e, Indirecto, por medio de sus vapores; Amb, temperatura ambiente; L, ligando; US, ultrasonidos.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Siembra [%]	Rotación [rpm]	Ratio TEA:L	Ratio NaOH:L	Molécula	Ratio molécula:Zn	Masa [mg]
a. 35	Estufa	0,012	1:50	DMF	72	65	0	0	0	0	TMABr	1:1	1,2
a. 36	Estufa	0,012	1:50	DMF	72	65	0	0	0	0	NaCl	1:1	1,3
a. 37	Estufa	0,012	1:5	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	23,8
a. 38	Estufa	0,012	1:1	DMF	72	65	0	0	0	0	-	-	5,1
a. 39	Estufa	0,020	1:5	DMF	72	65	0	0	0	0,5	-	-	118,5
a. 40	Estufa	0,020	1:5	DMF	72	65	0	0	0	0,5	-	-	2,9
a. 41	Estufa	0,025	1:5	DMF/H ₂ O	72	65	0	0	0	1	-	-	0,0
a. 42	Estufa	0,017	1:5	DMF/H ₂ O	72	65	0	0	0	2	-	-	0,0
a. 43	Reflujo	0,003	1:5	H ₂ O	24	85	0	0	0	2	-	-	3,8
a. 44	Reflujo	0,003	1:5	H ₂ O	24	85	0	0	0	2	-	-	0,0
a. 45	Reflujo	0,003	1:5	H ₂ O	2,5	85	0	0	0	2	-	-	4,8
a. 46	Reflujo	0,003	1:5	MeOH	24	85	0	0	0	2	-	-	0,0
a. 47	US	0,050	1:5	DMF	14	60/80	0	0	0	0	-	-	4,7
a. 48	Directo	0,050	1:5	DMF	0,5	Amb	0	0	1,7	0	-	-	68,5
a. 49	Indirecto	0,050	1:5	DMF	0,5	Amb	0	0	1	0	-	-	141,4

B.2. Resultados

Difracción de rayos X (XRD)

El XRD se realizó a todas las muestras con MP como ligando para determinar su cristalinidad y tener cierta idea de su porosidad.

A continuación se van a ir mostrando los diferentes difractogramas de los productos obtenidos con la MP como ligando, agrupándolos según las condiciones de síntesis.

Condiciones del ZIF-8

En la Figura 34 se presenta la comparación de los difractogramas del material obtenido en 4 síntesis según el método empleado: estufa (a.1), ultrasonidos (a.10) y mezcla indirecta (a.11) y directa (a.12) con TEA. En todos los casos el polvo es amorfo.

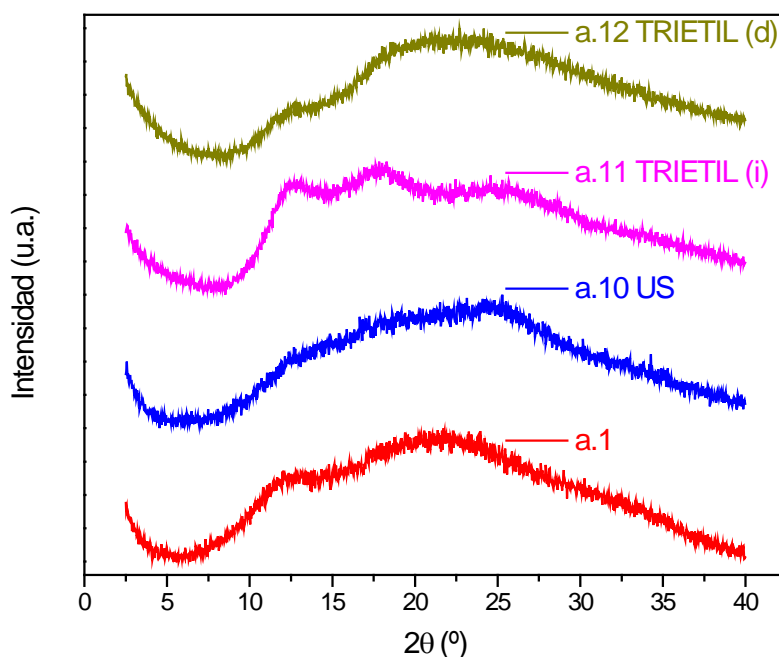


Figura 34. Difractogramas en condiciones del ZIF-8 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según el método. US simboliza ultrasonidos, mientras que TRIETIL indica mezcla indirecta (i) o directa (d) con trietilamina.

Para comparar la influencia de la siembra en las síntesis, se ha preparado la Figura 35, donde se observa que en condiciones de referencia (a.1) la siembra no produce ningún efecto (a.2); sin embargo, con 150 °C y 7 días (a.4), los pocos picos presentes desaparecen (a.5), pudiendo decir que, para esta síntesis, la siembra disminuye la cristalinidad del material.

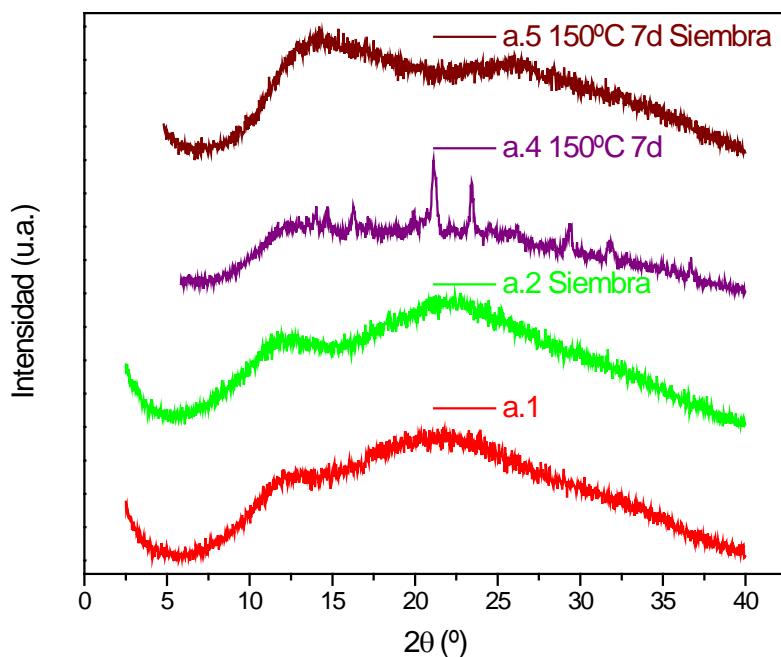


Figura 35. Difractogramas en condiciones del ZIF-8 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según el uso o no de siembra (en condiciones de referencia y a 150 °C y 7 días). d significa días.

La temperatura y el tiempo de reacción se comparan en la Figura 36, en la que es posible determinar que las condiciones más favorables de esta figura son 150 °C y 7 días (a.4), porque presenta picos cristalinos, aunque no hay indicios de que exista porosidad. Con esto se puede concluir que la cristalinidad aumenta con el tiempo de reacción hasta alcanzar un óptimo en 7 días y con una temperatura intermedia de 150 °C. Los otros sólidos son amorfos.

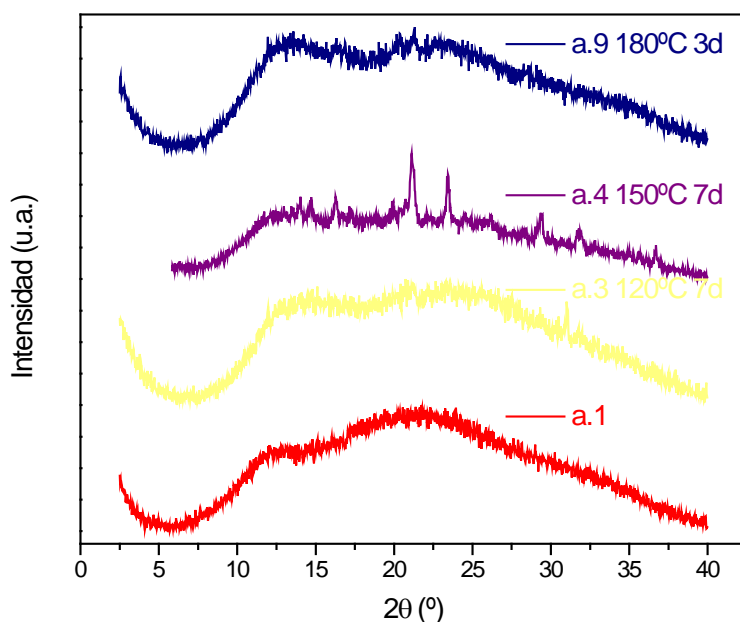


Figura 36. Difractogramas en condiciones del ZIF-8 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según la temperatura y el tiempo de reacción. d significa días.

Para crear porosidad en la muestra a.4, se intentó introducir en su estructura las moléculas NaCl, TMABr y TPABr ⁽¹⁰⁾ para que el compuesto formado por el ligando y el metal se

coordinaran a dichas moléculas voluminosas obteniendo porosidad. Los difractogramas se encuentran en la Figura 13 de la memoria. Con la de menor tamaño (a.7) el material se densifica, ya que los picos se desplazan hacia ángulos 2θ mayores. En cambio, con la de tamaño medio (a.6) y la grande (a.8) se vuelve el material más amorfo.

Condiciones del ZIF-11

Los difractogramas XRD de los únicos materiales obtenidos a partir de estas condiciones se muestran en la Figura 37. En ésta se observa que el sólido en condiciones de referencia (a.13) es amorfo, al igual que lo es con siembra (a.14). De modo que la siembra en las condiciones del ZIF-11 no influye en los productos resultantes.

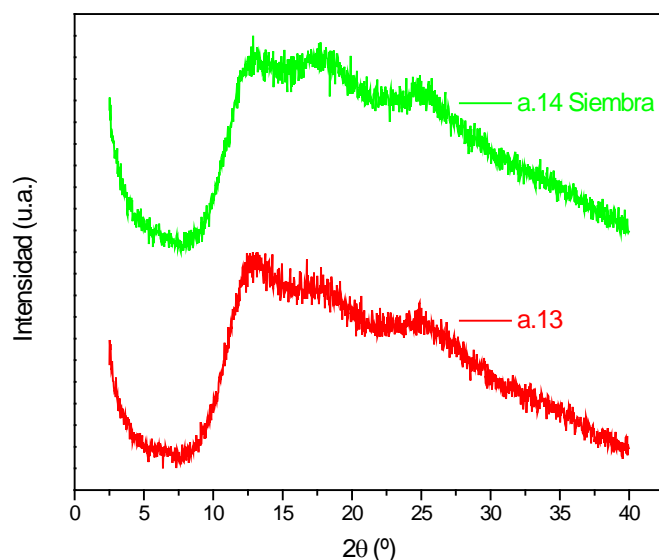


Figura 37. Difractogramas en condiciones del ZIF-11 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando.

Condiciones del ZIF-20

La Figura 38 compara el método de síntesis seguido. Tanto el producto en condiciones de referencia (a.15) como el resto son amorfos, independientemente de dicho método.

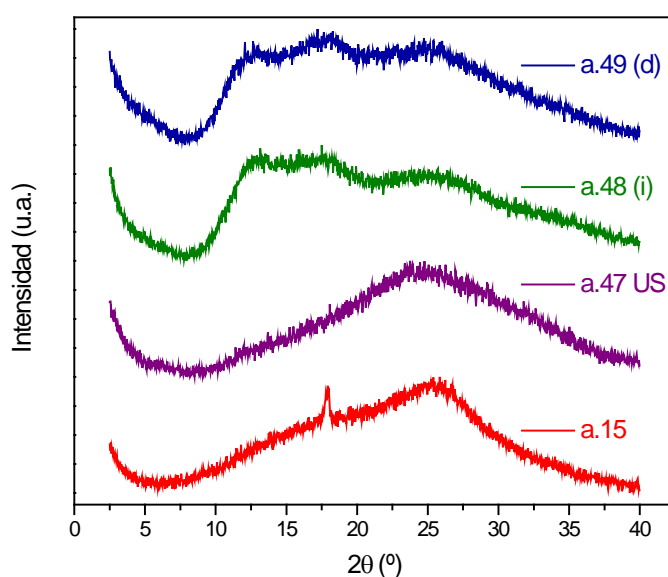


Figura 38 Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según el método. US simboliza ultrasonidos, mientras que TRIETIL indica mezcla indirecta (i) o directa (d) con trietilamina.

El efecto de la siembra se puede ver en la Figura 39, donde se aprecia que no influye de manera notable; únicamente desaparece un pico y surge otro a mayor ángulo 2θ .

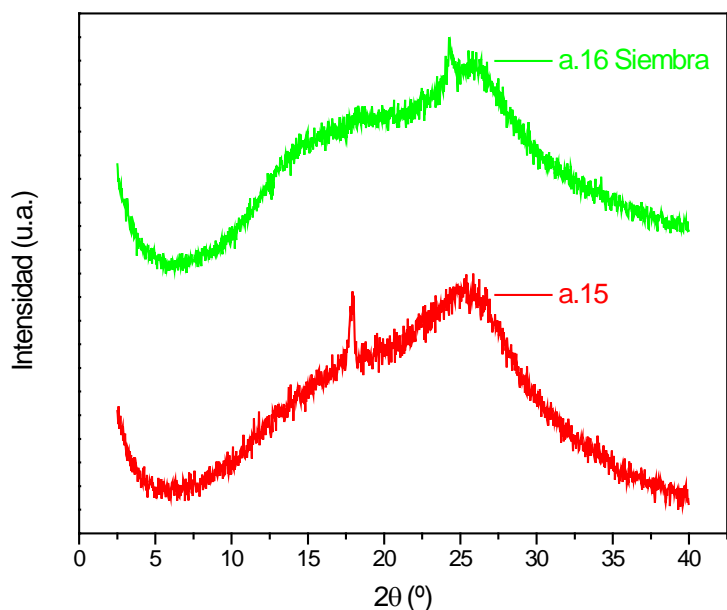


Figura 39. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según el uso o no de siembra.

Para estudiar la concentración de metal se muestra la Figura 40. Sólo existe un cambio sustancial: el pico del sólido a.15 desaparece cuando la concentración es la mitad (a.17).

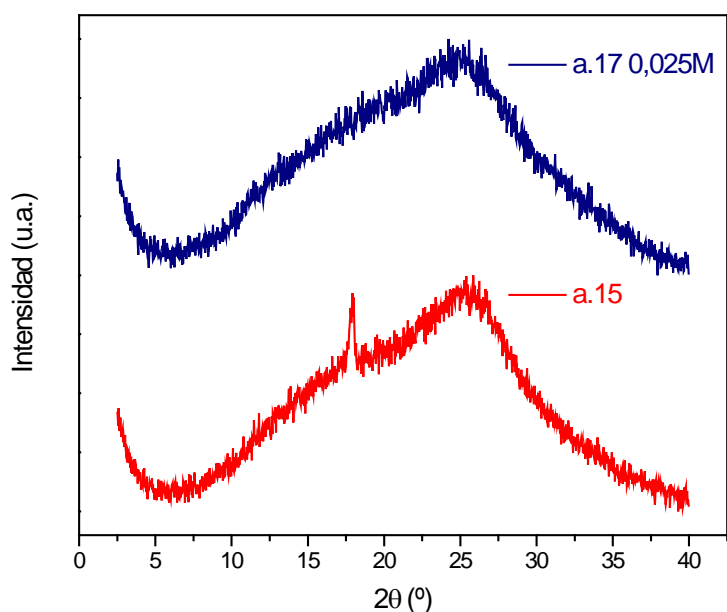


Figura 40. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según la concentración de Zn. La concentración que aparece es la de Zn.

Con el fin de estudiar la proporción Zn:MP se presenta la Figura 41. En esta se observa que con ratio 1:50 (a.30) se consigue un sólido cristalino y puede que poroso, porque el primer pico está a un ángulo bajo, mientras que las otras dos muestras son amorfas. No obstante, se observa que al aumentar la cantidad de ligando, aumenta en la cantidad de producto

obtenido, y el gel de síntesis estaba saturado, lo que podría implicar que el material a.30 se tratara de MP.

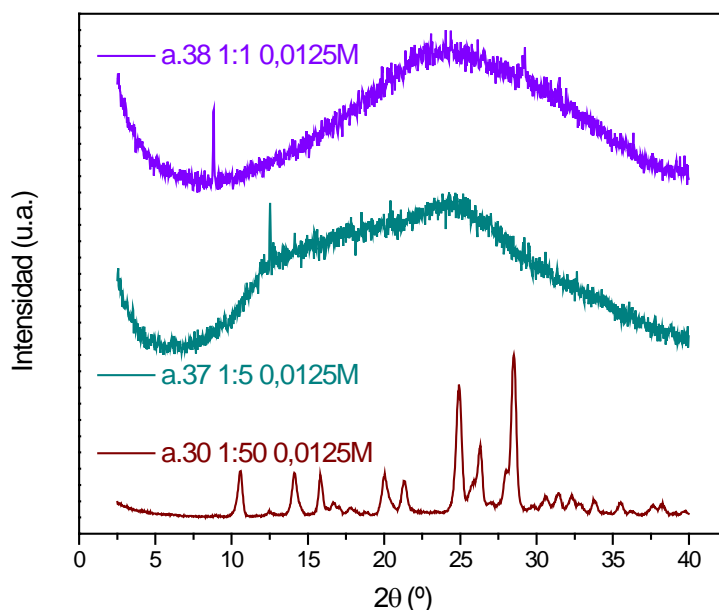


Figura 41. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según el ratio metal:ligando con $[Zn] = 0,0125\text{ M}$.

Partiendo de un ratio metal:ligando de 1:50 y una concentración de Zn de 0,025 M (a.30) y al usar diferentes condiciones (rotación (a.31), usar el sobrenadante como gel de síntesis (a.32) (véase el apartado anterior, B.1. Síntesis realizadas), lo mismo pero más diluido (a.32) y utilizar DEF como disolvente (a.34)) se obtienen los difractogramas de la Figura 42. La rotación no influye en la estructura cristalina, al igual que el cambio del disolvente por DEF. Cuando se emplea el sobrenadante como gel de síntesis y se diluye, el polvo resultante es amorfo y no hay cambios con la dilución. Todo esto puede indicar que las muestras cristalinas sean MP.

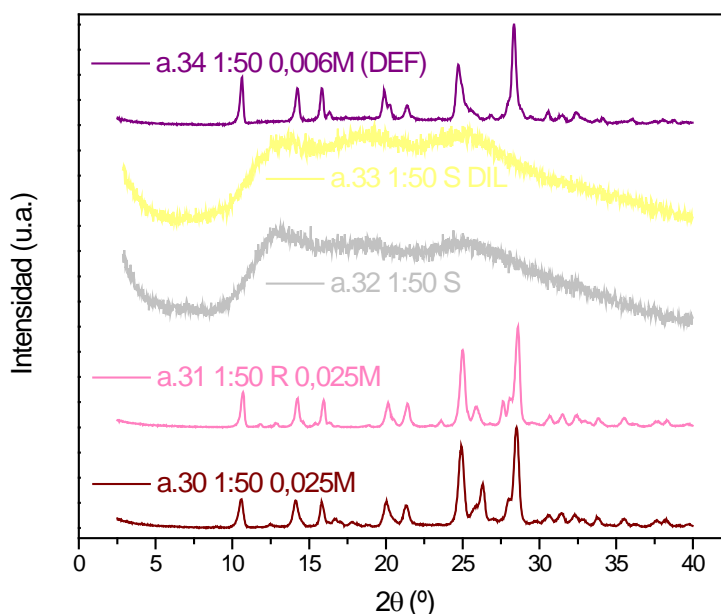


Figura 42. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según el ratio metal:ligando = 1:50. La concentraciones que aparecen son las de Zn. R significa rotación; S, sobrenadante; DIL, diluido.

Además, al introducir las moléculas NaCl y TMABr se obtienen los mismos difractogramas que para el sólido a.30, como se ve en la Figura 43, lo que aumenta la sospecha de que se trate del ligando.

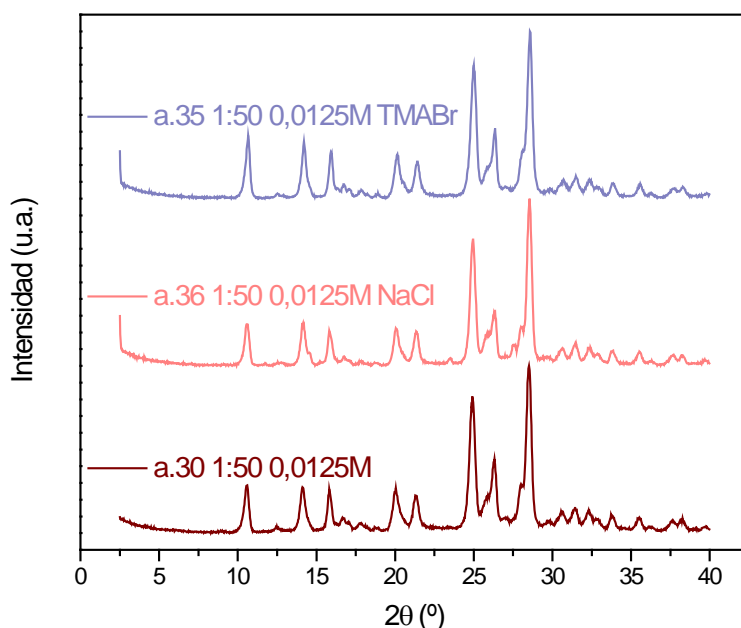


Figura 43. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando con ratio metal:ligando = 1:50, [Zn] = 0,0125 M y NaCl o TMABr.

Comparando los difractogramas de la muestra a.30 y de la MP se puede señalar que son muy parecidos, aunque el producto a.30 presenta los picos a bajo ángulo 2θ adelantados y los de alto, retrasados (véase la Figura 44). Asimismo, la intensidad de los picos es mayor. Por tanto, para resolver esta cuestión de forma adecuada será necesario realizar la TGA de este material.

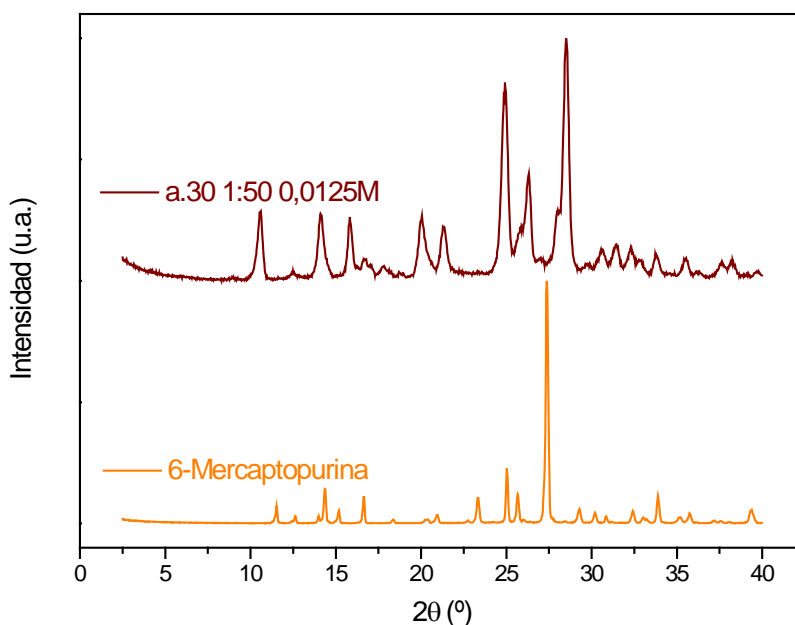


Figura 44. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando. Comparación entre la MP y la muestra a.30 con ratio metal:ligando = 1:50 y [Zn] = 0,0125 M.

En la Figura 45 se hallan los experimentos llevados a cabo variando a temperatura y el tiempo de reacción. En ésta se observa, como se ha comentado antes, que la cristalinidad aumenta cuando la temperatura también lo hace, pero sólo hasta llegar a un óptimo (200 °C), a partir del cual disminuye. Sin embargo, el tiempo de reacción no afecta al variar con una temperatura de 150 °C de 3 (a.21) a 7 días (a.22). De todas maneras, todos estos sólidos, excepto el a.23, que presenta una fase cristalina, son amorfos.

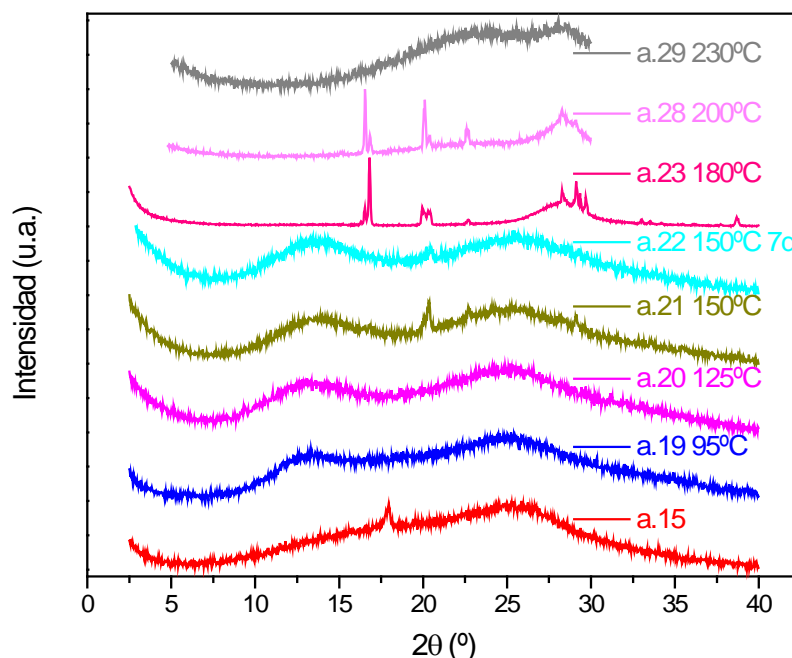


Figura 45 Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando según la temperatura y el tiempo de reacción. d indica días.

Así pues, se decidió introducir las moléculas NaCl, TMABr y TPABr para producir porosidad y estudiar así sus difractogramas (Figura 14 de la memoria). Como se observa, con NaCl (a.25) los primeros picos se desplazan hacia altos ángulos 2θ , produciendo el efecto contrario al que se deseaba llegar, y aparecen nuevos. Con TMABr (a.24) el material se vuelve más amorfo, algo que se repite de manera más importante con el TPABr (a.27). Cabe señalar que existe una especie de pico por debajo de $2\theta = 5^\circ$ en el sólido a.25, lo que podría corresponder a picos en el rango meso. Como el pico aparece en el límite de detección del equipo, se comprobó que efectivamente se trataba de un pico realizándose el SAXS ($2\theta = 1-8^\circ$) del polvo a.25 y del producto de otra síntesis en las mismas condiciones que se llevó a cabo para tener más material (a.26). Los resultados se pueden ver en la Figura 46, con los que se corrobora que es una cresta producida por estar en el límite de detección del equipo.

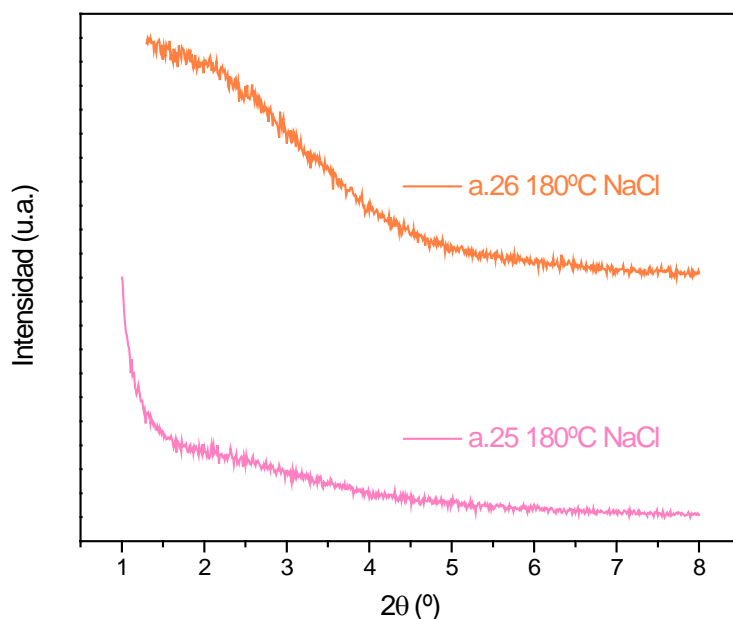


Figura 46 Difractogramas a bajo ángulo en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando a 180 °C con NaCl.

Se pensaba que en la síntesis se desprotonaba el átomo de S y un N. Con el fin de desprotonar los dos átomos de N de las posiciones 7 y 9 de la MP y que se coordinara al Zn mediante éstos, se añadió al gel de síntesis NaOH. Los difractogramas correspondientes se muestran en Figura 47. Las síntesis a.39 y a.40 se realizaron en las mismas condiciones, pero en la a.40 se consiguió disolver mejor el NaOH. Así, el producto a.39, mal disuelto, es amorfo, al igual que el a.40; sin embargo, éste presenta picos que le proporcionan cristalinidad y un primer pico por debajo de $2\theta = 10^\circ$, con lo que podría ser poroso. Por tanto, este último es interesante para seguir avanzando en la consecución del objeto del Proyecto. No obstante, se prefirió centrarse en otros materiales con propiedades más interesantes, teniendo en cuenta que se pueden retomar en cualquier momento las condiciones de síntesis de este producto.

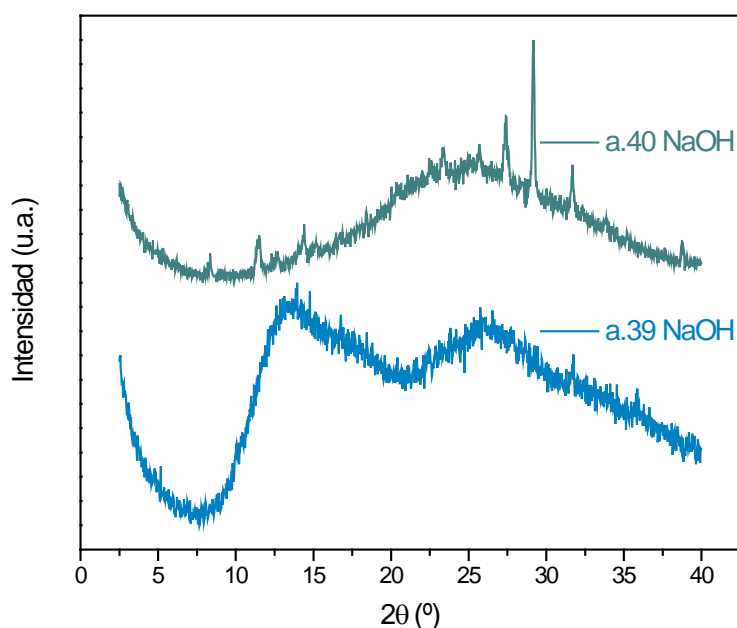


Figura 47. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando con NaOH.

Con este ligando también se probó el reflujo como método de síntesis, añadiendo NaOH para desprotonar a la MP. Los difractogramas se hallan en la Figura 48. La diferencia reside en el tiempo de reacción, que fue de 24 o de 2,5 horas según se trate de la muestra a.43 o a.45, respectivamente. El material a.43 es completamente amorfo, mientras que el a.45 presenta picos cristalinos, además de un primer pico a un ángulo bajo que podría significar que es poroso.

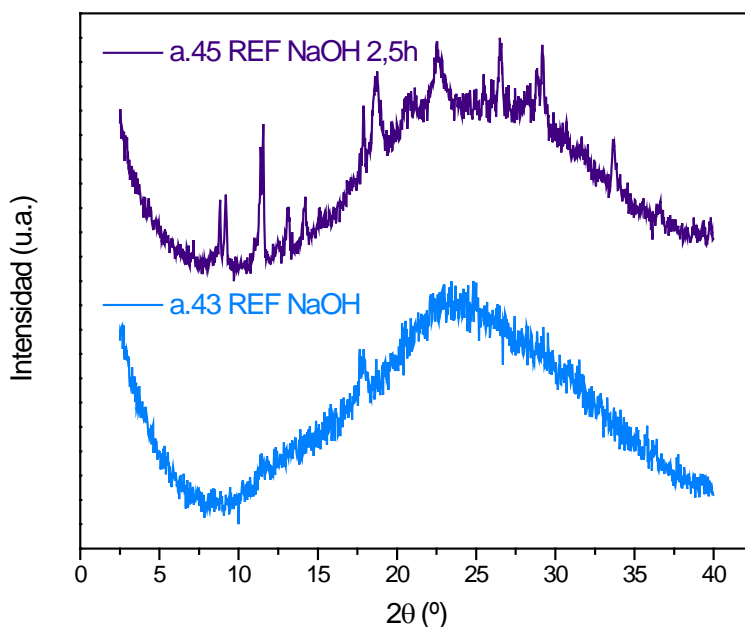


Figura 48. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando 20 en reflujo con NaOH. REF significa reflujo.

En la Figura 49 se encuentran los materiales destacados de esta sección. A estos materiales y a algunos otros, que también presentaron cristalinidad y/o podrían tener porosidad, se les realizó TGA con el fin de saber si pueden ser porosos y si se ha formado un residuo metálico.

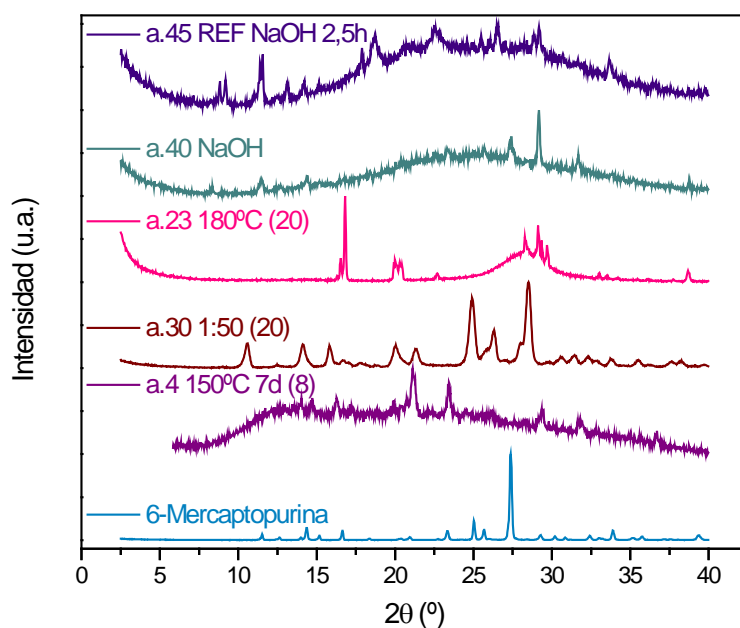


Figura 49. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando con características cristalinas.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Condiciones del ZIF-8

En estas condiciones sólo se habían obtenido 4 materiales con cierta cristalinidad necesaria para lograr el objetivo del presente Proyecto.

Primero, se compara la muestra a.4 con la MP (Figura 50) y se observa que queda un residuo de ZnO de un 23,7 %, cantidad que refleja que la MP podría estar coordinada al metal. También es posible ver que podría tener porosidad por la pérdida de masa inicial.

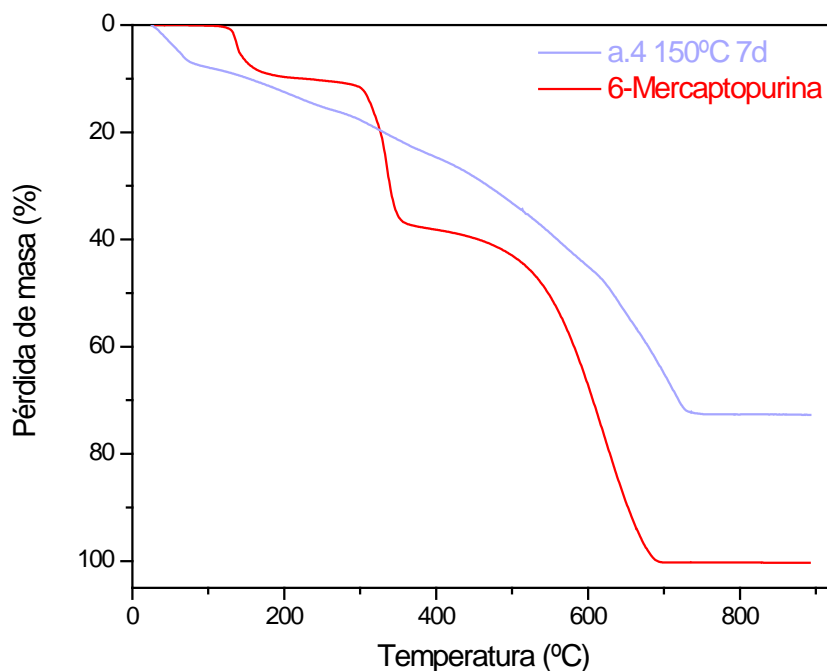


Figura 50. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-8 de la muestra a.4 a 150 °C y 7 días con 6-mercaptopurina como ligando en comparación con el de la 6-mercaptopurina.

Se hizo igualmente TGA al sólido resultante de síntesis en las mismas condiciones, pero añadiendo NaCl, TMABr y TPABr. Los termogramas están en la Figura 15 de la memoria.

En éstos se muestra que queda un residuo de ZnO importante en todos (22-38 %), lo que significa que el ligando podría estar coordinado al metal. Con NaCl el residuo representa un porcentaje mayor que para las otras moléculas, por lo que se podrían haber formado sólidos inorgánicos con el Na. Además, quizás presenten porosidad, en especial el de la molécula de mayor tamaño (a.8), donde la pérdida de masa inicial es más alta. Estas pérdidas son mayores cuanto mayor es el tamaño de la molécula incorporada. Estos materiales tienen aspectos interesantes para continuar estudiándolos, pero no son altamente cristalinos. De todas formas, se caracterizó por FTIR al a.4 para determinar si el Zn estaba coordinado a través de los átomos de N del anillo imidazol.

Condiciones del ZIF-20

En la Figura 51 se observan los termogramas de las muestras con a.30 y a.23. En la a.30 no hay residuo final y se observa que su termograma es muy similar al del ligando, comprobándose que se trata de la propia MP. La diferencia de los termogramas se debe a que en el primer salto, la MP pierde una molécula de agua, mientras que en la a.30 esa molécula de agua parece estar sustituida por una molécula de DMF. El material a.23 podría mostrar porosidad debido a la pérdida de masa inicial.

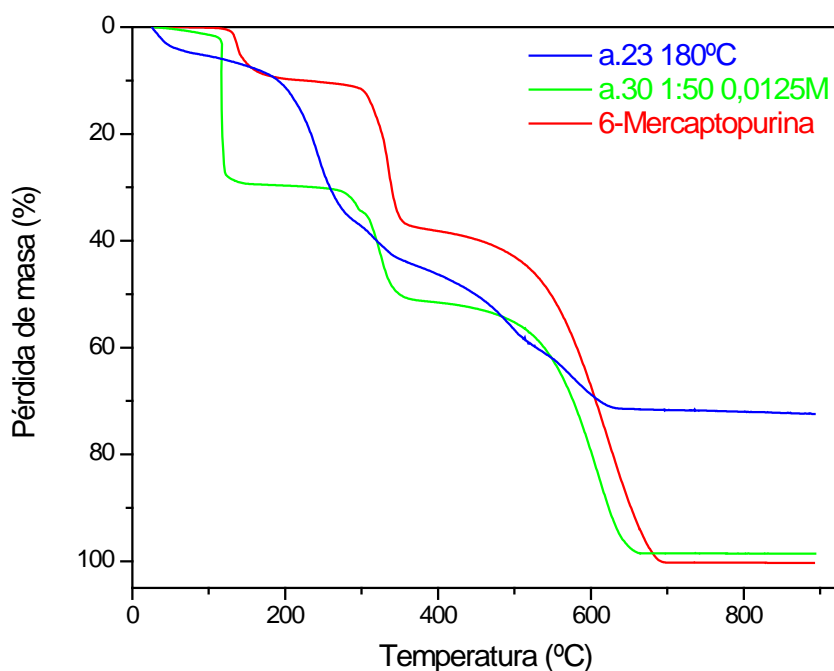


Figura 51. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 de muestras en con ratio metal:ligando = 1:50 y a 150 °C con 6-mercaptopurina como ligando.

Así pues, con la muestras en las mismas condiciones que la a.30 pero con NaCl y TMABr sucede lo mismo; se trata de MP y esto se puede observar en la forma de los termogramas, que es idéntica a la del material a.30 (Figura 52).

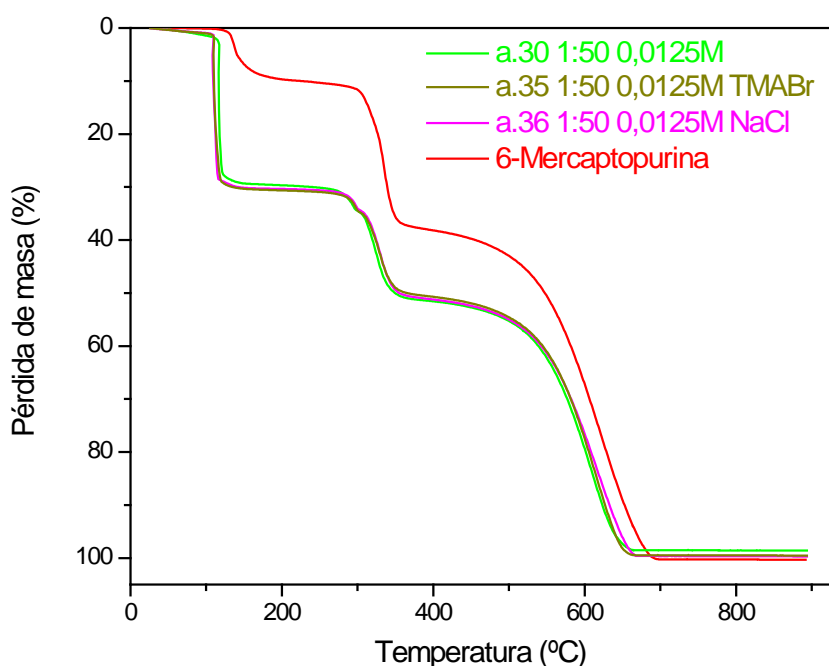


Figura 52. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 de muestras con ratio metal:ligando = 1:50, [Zn] = 0,0125 M y NaCl o TMABr con 6-mercaptopurina como ligando.

A 180 °C, las moléculas introducidas producen un aumento del porcentaje del residuo de ZnO, tal como se ve en la Figura 16 (memoria), lo que podría conllevar a una coordinación más efectiva entre MP y metal o a la formación de otros sólidos inorgánicos. El efecto del NaCl es mayor, alcanzando una pérdida de masa total de solamente el 36 %, mientras que para el

TMABr y el TPABr es de un 67 % aproximadamente, casi el doble. Una explicación es la posibilidad de haberse formado un residuo de Na, lo que significaría que el Na ha coordinado a la MP. Al igual que el a.23, estos tres sólidos parece que podrían tener porosidad, reflejada en la pérdida de masa inicial. Con todo esto, se puede decir que éstos presentan características prometedoras, a falta de realizarles un FTIR para conocer su composición y si el Zn se ha coordinado a los átomos de N del imidazol y no al S de la pirimidina.

Comparando el polvo obtenido en condiciones de referencia añadiendo NaOH y en reflujo, se observa que éste último (a.45) ni es poroso ni tiene Zn en su estructura, porque no existe pérdida de masa inicial ni tampoco hay residuo, respectivamente (véase la Figura 53). Por el contrario, el sólido a.40 podría ser poroso, tiene un residuo del 30 %, por lo que el ligando es probable que se haya coordinado al metal. A pesar de estas propiedades, este material es amorfo, por tanto, se descartó y no se caracterizó más.

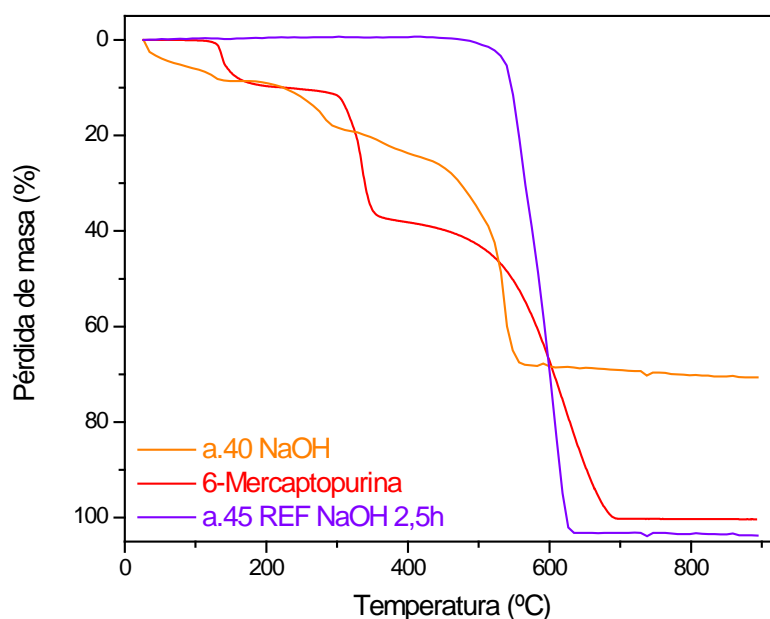


Figura 53. Termogramas en aire en condiciones del ZIF-20 de muestra con NaOH y en reflujo con 6-mercaptopurina como ligando. h significa horas.

Resumiendo, los materiales que presentan características apropiadas para obtener un nuevo MOF se caracterizaron posteriormente mediante FTIR y son los que se muestran en la Figura 54.

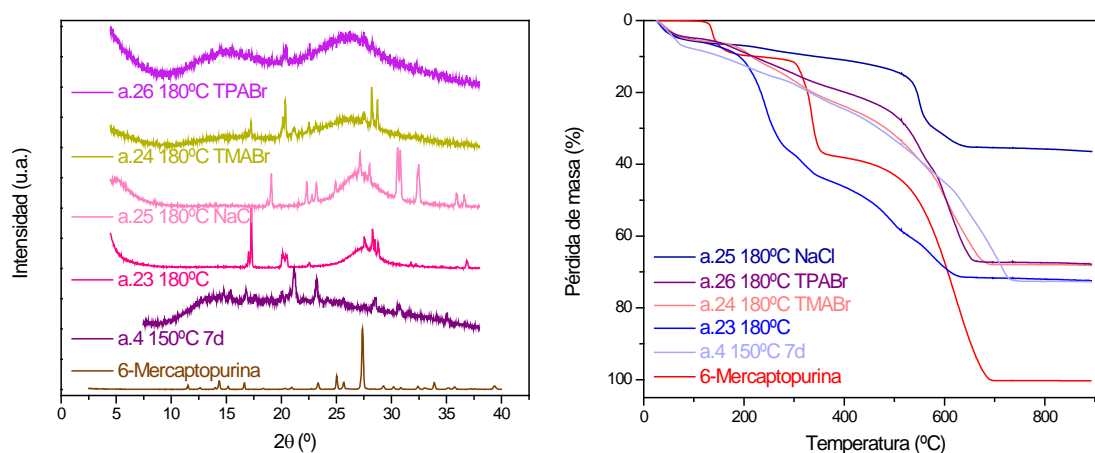


Figura 54. Polvo caracterizado posteriormente mediante FTIR.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 18 y 19 (véase la memoria) y Tabla 8 se muestran los espectros y las bandas de los materiales a.4 y a.23. El pico de la MP a 3432 cm^{-1} (N-H) se ensancha para las dos muestras, originándose puentes de H que producen diferentes tipos de enlace N-H con distintas longitudes y fuerza. Asimismo, se desplaza hacia menores frecuencias (3429 cm^{-1} y 3408 cm^{-1} para la a.4 y a.23, respectivamente) por la coordinación de un N. El pico situado a 619 cm^{-1} (C-S) en estos productos es intenso o muy intenso, respectivamente, mientras que para la MP (600 cm^{-1}) es débil y está desplazado hacia frecuencias menores. Es decir, el número de enlaces C-S aumenta con respecto al ligando y son más fuertes. Además, la banda a 1224 cm^{-1} (C-H, C-N, C=S) en la MP es muy débil para la muestra a.4 (1231 cm^{-1}) y desaparece para la a.23, reduciéndose la cantidad de estos tipos de enlace. Por tanto, los productos a.4 y a.23 estarán posiblemente en forma tienol y la MP estará como tiocetona, que es más estable⁽³³⁾.

Tabla 8. Asignaciones de las bandas FTIR en condiciones del ZIF-8 y ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando⁽³³⁾. Comparación entre a.4, a.23 y 6-mercaptopurina. La intensidad de los picos se indica con las letras siguientes: vw (muy débil), w (débil), m (medio), s (fuerte) y vs (muy fuerte).

Número de onda (cm ⁻¹)						Asignaciones
MP		a.4		a.23		
3432	m	3429	w	3408	m	N-H
				3177	vs	
				3156	vs	C-H
				3129	vs	C-H
3097	s	3114	m			C-H
		2797	w	2779	w	
2615	m					S-H
2592	vw					
1865	vs					
1671	vs					C-H, C-N
1616	s	1654	s	1653	w	C-N, C=C
1578	w	1604	vs	1617	w	C=C, C-N
1529	w					C=C
1473	vs					C=C
1452	w	1465	m	1462	m	C-H, C-N, C=C
1408	vs	1409	m	1402	s	N-H, C-H, C-N
1378	w	1389	m			C-N, C-C
1346	vs	1338	w			C-N, C-H, C-C
		1316	w			
1276	w					C-N, C-H
1224	vs	1231	w			C-H, C-N, C=S
		1182	s			
		1153	vs	1153	vs	
				1140	s	
1124	w			1128	s	C-N
				1119	vs	
		1103	vs	1104	s	
				1094	vs	
		1054	m			
1014	s			1020	w	C-N, S-H, C-S, C-C
		983	vw	979	vw	

Número de onda (cm ⁻¹)						Asignaciones
MP		a.4		a.23		
938	w	953	vw			C-H, S-H, C-C
876	s					S-H, C-H, N-H
783	w	801	vw	790	vw	
		696	vw			
677	w	663	w			C-N, anillo purina
650	w	647	w			
600	w	619	s	619	vs	C-S
588	m					C-C
562	w	562	vw			N-H, C-S
507	w					N-H, C-S
444	vw					
434	vw					

Los espectros FTIR de las muestras a.24, a.25 y a.27 están en la Figura 19 de la memoria y las bandas se hallan en la Tabla 9. El primer pico (N-H, 3432 para MP, 3403 para a.27, 3377 para a.24 y 3390 cm⁻¹ para a.25) es más ancho en las muestras, de forma que existen enlaces de H. Además, está desplazado hacia frecuencias menores, por lo que existe coordinación a través de un N. El pico de media intensidad a 2615 cm⁻¹ (S-H) en la MP se pierde en los otros sólidos, disminuyendo el número de enlaces S-H, lo que significaría que se trata de una especie tiocetona. La banda muy intensa de la MP a 1224 cm⁻¹ (C-H, C-N, C=S) disminuye para los productos (1233 para a.27 y a.24, 1244 cm⁻¹ para a.25), lo que indica una reducción del número de esos enlaces. En 876 cm⁻¹ (S-H, C-H, N-H) la MP posee un pico fuerte que en las muestras a.27 (867 cm⁻¹) y a.24 (872 cm⁻¹) es muy débil y se encuentra a frecuencias menores, así que la cantidad de enlaces correspondientes decrece y son más débiles, por tanto, podría haberse coordinado la MP mediante los átomos de N y/o S para formarlos.

Tabla 9. Asignaciones de las bandas FTIR en condiciones del ZIF-20 de muestras con 6-mercaptopurina como ligando ⁽³³⁾. Comparación con NaCl, TMABr y TPABr. La intensidad de los picos se indica con las letras siguientes: vw (muy débil), w (débil), m (medio), s (fuerte) y vs (muy fuerte).

Número de onda (cm ⁻¹)								Asignaciones
MP		a.27		a.24		a.25		
3432	m	3403	w	3377	m	3388	s	N-H
3097	s	3108	w	3119	m			C-H
		2784	w	2773	w			
2615	m							S-H
2592	vw							
		2456	vw	2445	vw			
1865	vs							
1671	vs	1653	w	1648	w	1648	w	C-H, C-N
1616	s							C-N, C=C
1578	w	1594	vs	1594	vs	1599	vs	C=C, C-N
1529	w	1540	w	1546	w	1540	w	C=C
1473	vs							C=C
1452	w	1454	w	1460	w	1443	w	C-H, C-N, C=C
1408	vs							N-H, C-H, C-N
1378	w	1384	m	1389	s	1378	m	C-N, C-C
1346	vs	1335	w	1330	vw	1324	w	C-N, C-H, C-C
		1292	vw	1298	vw			

Número de onda (cm ⁻¹)								Asignaciones
MP		a.27		a.24		a.25		
1276	w	1266	w	1271	vw	1271	w	C-N, C-H
1224	vs	1233	m	1233	w	1244	m	C-H, C-N, C=S
		1179	m	1185	m			
1124	w	1115	m	1115	vs	1120	vs	C-N
		1039	w	1045	w	1045	w	
1014	s							C-N, S-H, C-S, C-C
		969	w	980	vw	975	vw	
938	w							C-H, S-H, C-C
		900	w	900	w	905	vw	
876	s	867	w	872	vw			S-H, C-H, N-H
783	w	792	w	792	vw	792	vw	
677	w	662	w	662	w	657	vw	C-N, anillo purina
650	w							
600	w	614	w	619	m	619	m	C-S
588	m							C-C
562	w	560	w	560	vw	554	w	N-H, C-S
507	w							N-H, C-S
444	vw							
434	vw							

Resumiendo, la MP libre se encuentra en su forma tiocetona, que es la más estable⁽³³⁾ porque el anillo imidazol le confiere estabilidad, todas las muestras (a.4, a.23, a.24, a.25 y a.27) están como especies tienol y existe coordinación mediante un átomo de N. Además, para los casos a.24 y a.27 también podría haber coordinación a través del S.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para tener una idea de la estructura tridimensional y de la textura de la superficie de las muestras a.4 y a.23, éstas se estudiaron mediante SEM.

Condiciones del ZIF-8

Las imágenes obtenidas del polvo a.4 se pueden observar en la Figura 17 (memoria) y Figura 55. El polvo a.4 está constituido por esferas agregadas (c) de aproximadamente 1 µm de diámetro. La muestra no es homogénea (a) ya que presenta esferas de mayor tamaño (5 µm), como la que se observa en la imagen (d).

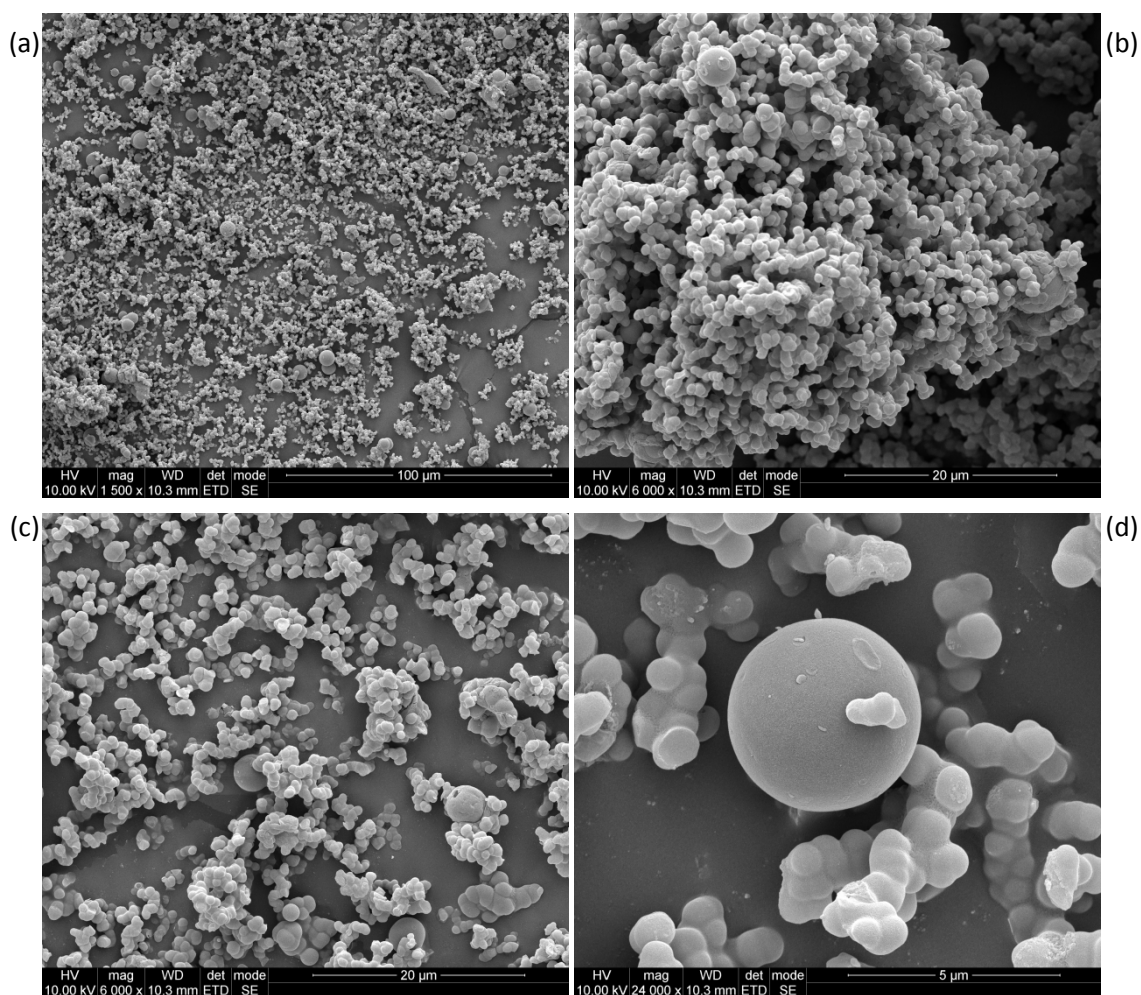


Figura 55. Imágenes SEM en condiciones del ZIF-8 con 6-mercaptopurina como ligando. Muestra a.4 a 150 °C y 7 días. (a) 1500, (b) (c) 6000 y (d) 24000 aumentos.

Condiciones del ZIF-20

La Figura 17 (memoria) y Figura 56 recogen las imágenes SEM de la muestra de polvo obtenida en la síntesis a.23. En éstas se ve que el producto está formado también por pequeñas esferas agregadas, pero de tamaño inferior a 1 μm (d). Además, su heterogeneidad (a) es mayor que en el caso a.4 porque presenta, aparte de dichas esferas, unos bloques más o menos grandes (b), de unos 5 a 100 μm , aproximadamente.

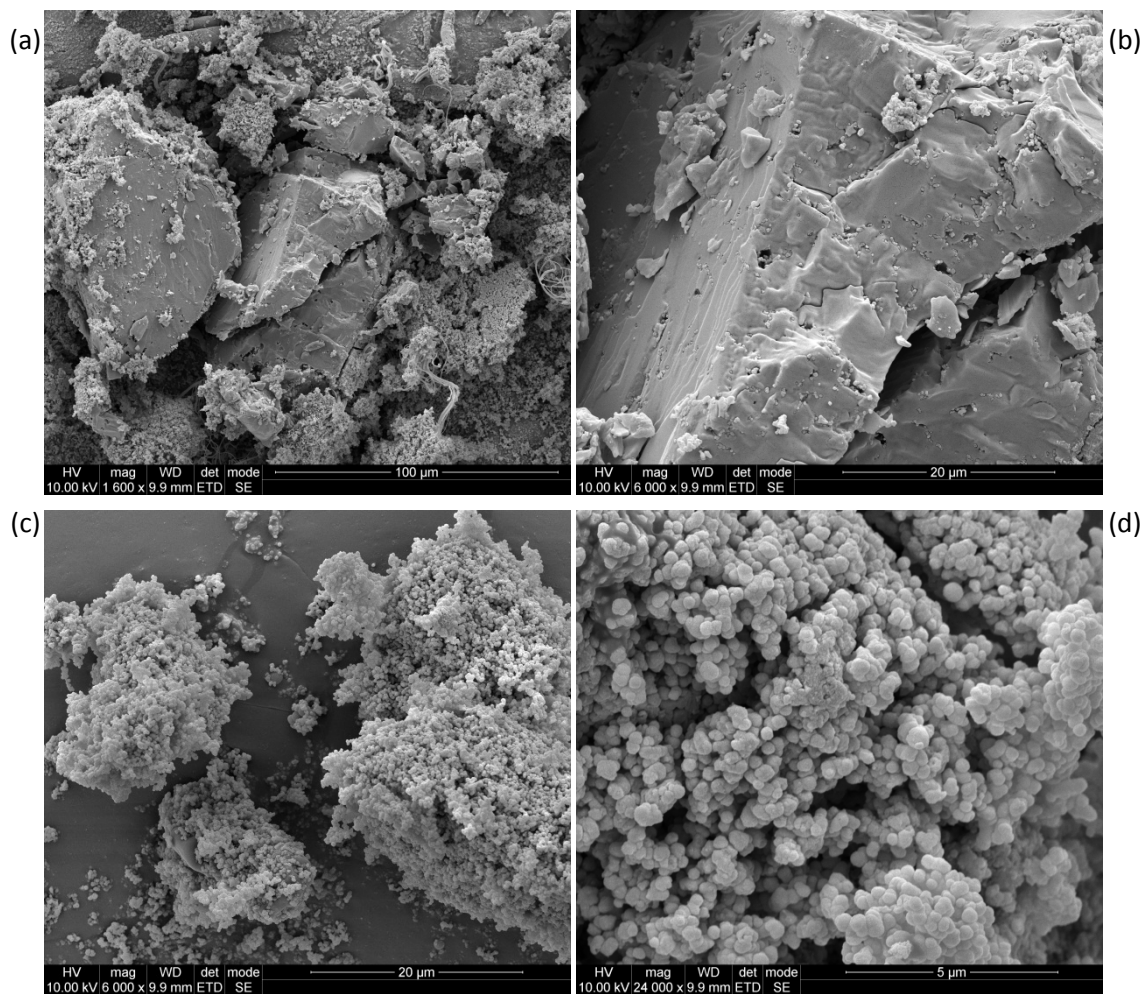


Figura 56. Imágenes SEM en condiciones del ZIF-20 con 6-mercaptopurina como ligando. Muestra a.23 a 180 °C. (a) 1600, (b) (c) 6000 y (d) 24000 aumentos.

Anexo C. Síntesis con 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol

C.1. Síntesis realizadas

El bpIM se utilizó en 10 síntesis (b.1-b.10) en las que se cogieron como referencia las condiciones del ZIF-81⁽²⁹⁾, que tiene un ligando de estructura parecida a la del bpIM, y se programaron síntesis simulando las de Yaghi⁽⁷⁾.

La síntesis b.1 tuvo lugar en idénticas condiciones que el ZIF-81 y se cambiaron los parámetros que se detallan en la Tabla 10 para el resto de experimentos.

Tabla 10. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-81 con el 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol.

Parámetro	Modificación
Temperatura	90-150 °C
Concentración de Zn	0,05-0,10 M
Ratio Zn:ligando	1:12-1:1,25
Disolvente	DMF, DEF

Por otra parte, en la Tabla 11 se hallan las condiciones de todas las síntesis con este ligando.

Tabla 11. Síntesis con el ligando 4-(4-bromofenil)-1H-imidazol.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Masa [mg]
b. 1	Estufa	0,08	1:1,25	DMF	96	90	0,0
b. 2	Estufa	0,08	1:1,25	DMF	96	120	20,6
b. 3	Estufa	0,08	1:1,25	DMF	96	150	17,8
b. 4	Estufa	0,05	1:1,25	DMF	96	90	0,0
b. 5	Estufa	0,10	1:1,25	DMF	96	90	0,0
b. 6	Estufa	0,08	1:3	DMF	96	90	0,0
b. 7	Estufa	0,08	1:5	DMF	96	90	41,6
b. 8	Estufa	0,08	1:7	DMF	96	90	57,7
b. 9	Estufa	0,08	1:12	DMF	96	90	17,0
b. 10	Estufa	0,08	1:1,25	DEF	96	90	0,0

Se observa que de los 10 experimentos sólo se obtuvieron productos sólidos en 5. Éstos se caracterizaron por XRD y/o TGA con el fin de determinar si se eran cristalinos y porosos.

C.2. Resultados

Difracción de rayos X (XRD)

En los difractogramas de 4 de las 5 muestras obtenidas con bpIM (Figura 22 de la memoria), se observa que los productos de las síntesis son cristalinos y que los sólidos b.7 y b.8 podrían ser porosos, porque el primer pico aparece a un ángulo bajo. Asimismo, al aumentar la temperatura, el sólido se densifica, situándose los picos más intensos a partir de $2\theta = 30^\circ$.

Para tener una idea de si los productos b.7 y b.8 son porosos, se procedió a realizar TGA.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Tal como se muestra en la Figura 23 (memoria), la cantidad de residuo final en todos los casos, salvo en uno, es menor del 10 %, lo que conllevaría a una pobre coordinación del

ligando al Zn si la hubiera. Esto implica que los materiales b.7 y b.8 no corresponden al bpIM. En el producto b.3 este residuo representa el 95,0 %, un porcentaje muy elevado y que hace sospechar que exista coordinación del metal al ligando, ya que el porcentaje de residuo en los MOFs normalmente es de un 30 %. Una explicación es que se hayan formado otros sólidos inorgánicos durante la reacción. Al no parecer que presente porosidad ninguno de estos materiales puede concluirse que con el bpIM no se ha obtenido un nuevo MOF.

Anexo D. Síntesis con hipoxantina

D.1. Síntesis realizadas

La HX es semejante a la purina, por lo que se partió de las condiciones del ZIF-20⁽²³⁾ para una síntesis basada en la de Yaghi⁽⁷⁾, en la que tuvieron lugar 4 síntesis.

La similitud entre los ligandos produjo cierta desconfianza hacia la HX, ya que posee tantos taurómeros como la MP y dispone también de pares de electrones libres que podrían coordinar al metal. Sin embargo, en la bibliografía consultada se encontraron ejemplos de ZIFs (ZIF-90,-91 y -92⁽³⁵⁾; ZIF-93 y -97⁽³⁰⁾) con grupos enol y ceto en los ligandos, en los que el átomo de O no intervenía en la formación de la estructura. Por ello y por la posibilidad de obtener un MOF correspondiente al ZIF-20 funcionalizado finalmente se escogió a la HX como ligando.

Las variaciones realizadas fueron las mostradas en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-20 con la hipoxantina.

Parámetro	Modificación
Temperatura	65-125 °C
Concentración de Zn	0,050-0,075 M

Los detalles de la síntesis c.1 en condiciones del ZIF-20 y de las demás se pueden ver en la Tabla 13.

Tabla 13. Síntesis con el ligando hipoxantina.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Masa [mg]
c. 1	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	65	47,8
c. 2	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	95	49,9
c. 3	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	125	65,8
c. 4	Estufa	0,075	1:5	DMF	72	65	115,0

Con este ligando se había programado una más con un ratio metal:ligando de 1:3 que no llegó a realizarse debido a los resultados del resto de síntesis.

En todos los experimentos se obtuvieron sólidos a los que se les realizó XRD y/o TGA para conocer si se trataba de materiales cristalinos y porosos.

D.2. Resultados

Difracción de rayos X (XRD)

Dos de los productos sintetizados se caracterizaron mediante XRD y sus resultados indican que las muestras c.2 y c.3 son cristalinas y posiblemente no porosas (Figura 24 de la memoria), pudiendo tratarse de propio ligando.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Para saber si la HX y el Zn están coordinados se llevaron a cabo las TGAs de la Figura 25 situada en la memoria.

Los dos materiales presentan un termograma similar y, a la vez, también son parecidos al de la HX, por lo que cabe la posibilidad de que ambos sean ligando. El porcentaje de residuo final de ZnO en las dos muestras es menor del 2 %, por lo que no ha quedado fijado el Zn de

manera cuantitativa. Y ninguna presenta una fase estable intermedia, descomponiéndose a unos 400 °C, al igual que el ligando.

Por tanto, teniendo en cuenta que los sólidos obtenidos, a pesar de ser cristalinos, no poseen porosidad y la HX no se ha coordinado al metal, es posible afirmar que tampoco se ha logrado un nuevo MOF con este ligando.

Anexo E. Síntesis con 4(5)-(hidroximetil)imidazol

E.1. Síntesis realizadas

Se llevaron a cabo 4 síntesis (d.1-d.4) fundamentadas en el método de Yaghi ⁽⁷⁾ en las que se partió del ZIF-97 ⁽³⁰⁾ por la similitud entre los ligandos.

En la Tabla 14 se pueden ver los parámetros que fueron cambiados en las diferentes síntesis.

Tabla 14. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-97 con el 4(5)-(hidroximetil)imidazol.

Parámetro	Modificación
Temperatura	80-130 °C
Tiempo de reacción	12-24 h
Concentración de Zn	0,037-0,075 M
Ratio Zn:ligando	1:3-1:3,6

Mientras que en la Tabla 15 se exponen las distintas síntesis con sus condiciones.

Tabla 15. Síntesis con el ligando 4(5)-(hidroximetil)imidazol.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Masa [mg]
d. 1	Estufa	0,040	1:3,3	DMF	12	100	78,2
d. 2	Estufa	0,040	1:3,3	DMF	12	80	86,7
d. 3	Estufa	0,037	1:3,6	DMF	12	130	127,4
d. 4	Estufa	0,075	1:3	DMF	12	100	45,1

El experimento d.1 es el correspondiente a las condiciones de referencia tomadas. En todos los casos se consiguió polvo como producto y éste fue caracterizado mediante XRD, TGA y/o FTIR.

E.2. Resultados

Difracción de rayos X (XRD)

Se caracterizó por XRD a dos materiales sintetizados con el hmIM como ligando. Los resultados fueron distintos, como se ve en la Figura 57 y Figura 26 de la memoria. El sólido d.2 tiende a la cristalinidad y posee un pico a bajo ángulo que podría significar porosidad. Por el contrario, cuando se incrementa la temperatura, el producto se vuelve amorfo, probablemente porque el ligando se degrada con este aumento.

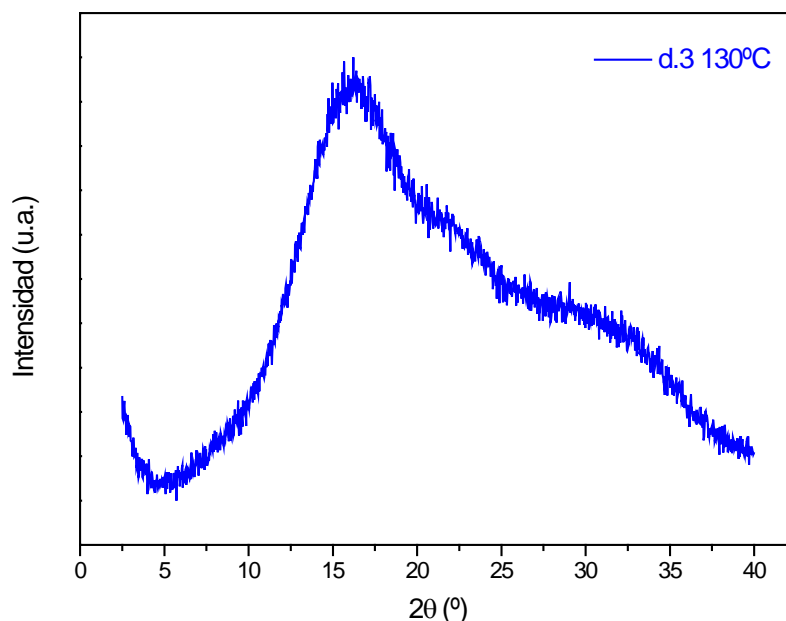


Figura 57. Difractograma en condiciones del ZIF-20 de la muestra d.3 a 130 °C con 4(5)-(hidroximetil)imidazol como ligando..

Para indagar en estos sólidos, se les realizó TGA.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de la Figura 27 (memoria) indican que en todos los materiales podría haberse fijado metal, ya que queda un porcentaje de residuo metálico de un 27 %. Por tanto, el ligando podría estar coordinado al metal. También se observa que es posible que tengan cierta porosidad, por las pérdidas de masa iniciales, mayores en los casos d.1 y d.2. Es decir, al aumentar la concentración de metal y el tiempo de síntesis, la porosidad podría disminuir. Además, no tienen ninguna fase estable intermedia y se descomponen sobre 450 °C.

Se planificó otra síntesis en la que se varió el tiempo de reacción de 12 a 24 horas con el resto de condiciones iguales que las del d.2, que aún no ha llegado a realizarse.

Sumando la tendencia hacia la cristalinidad del sólido d.2 con su posible porosidad y quizá la coordinación del hmIM al Zn, es posible pensar que con este ligando se esté cerca del nuevo MOF.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Para conocer la estructura del producto d.2 se llevó a cabo su espectroscopia FTIR, que se muestra en la Figura 28 de la memoria y las bandas de absorción con las asignaciones están en la Tabla 16. La banda intensa o muy intensa a 1086 y 1120 cm^{-1} en el hmIM o d.2, respectivamente, correspondiente al enlace O-H significa que hay más enlaces de este tipo en el producto y que son más fuertes en comparación con el ligando libre. De manera que el átomo de O no se coordina al Zn, como se pretendía. Además, no aparecen bandas C=O, por lo que tanto el ligando libre como la muestra d.2 se encuentran como el tautómero enol.

Tabla 16. Asignaciones de las bandas FTIR en condiciones del ZIF-97 de la muestra d.2 a 80 °C con 4(5)-(hidroximetil)imidazol como ligando. La intensidad de los picos se indica con las letras siguientes: vw (muy débil), w (débil), m (medio), s (fuerte) y vs (muy fuerte).

Número de onda (cm ⁻¹)				Asignaciones
hmIM		d.2		
3175	vs	3361	s	O-H, C-H
2936	s	2934	w	O-H, C-H (-CH ₂), N-H
2870	s	2872	w	O-H, C-H (-CH ₂), N-H
2612	m			
1658	w	1657	w	C=N, C=O
1621	w			C=C, C=N, O-H
1573	w	1559	w	C=C, C=N
1503	m			C=C
		1481	vs	
1462	m			C=C, C-H (-CH ₂), N-H
		1416	w	
		1383	w	
1358	m			C-H, C-N, O-H
1323	w			C-N, O-H
1285	s	1291	w	C-O, O-H, C-N
		1256	w	O-H
1237	vw	1237	w	C-N
1197	w	1213	m	C-H
1167	vw			O-H, C-N, N-H
1086	s	1120	vs	O-H
1019	s	1055	vs	C-H, O-H
982	s	1001	s	C-H
952	m	977	vs	C-H
847	m	851	m	C-H, C-N
807	m	811	s	C-H, C-N
751	m	754	s	C-H
		729	w	C-H
665	w	668	s	C-H
630	vs			C-H
435	w	456	w	

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La muestra d.2 fue caracterizada usando esta técnica para conseguir información acerca de su estructura tridimensional y superficie. Las imágenes SEM resultantes se encuentran en la Figura 29 y Figura 58.

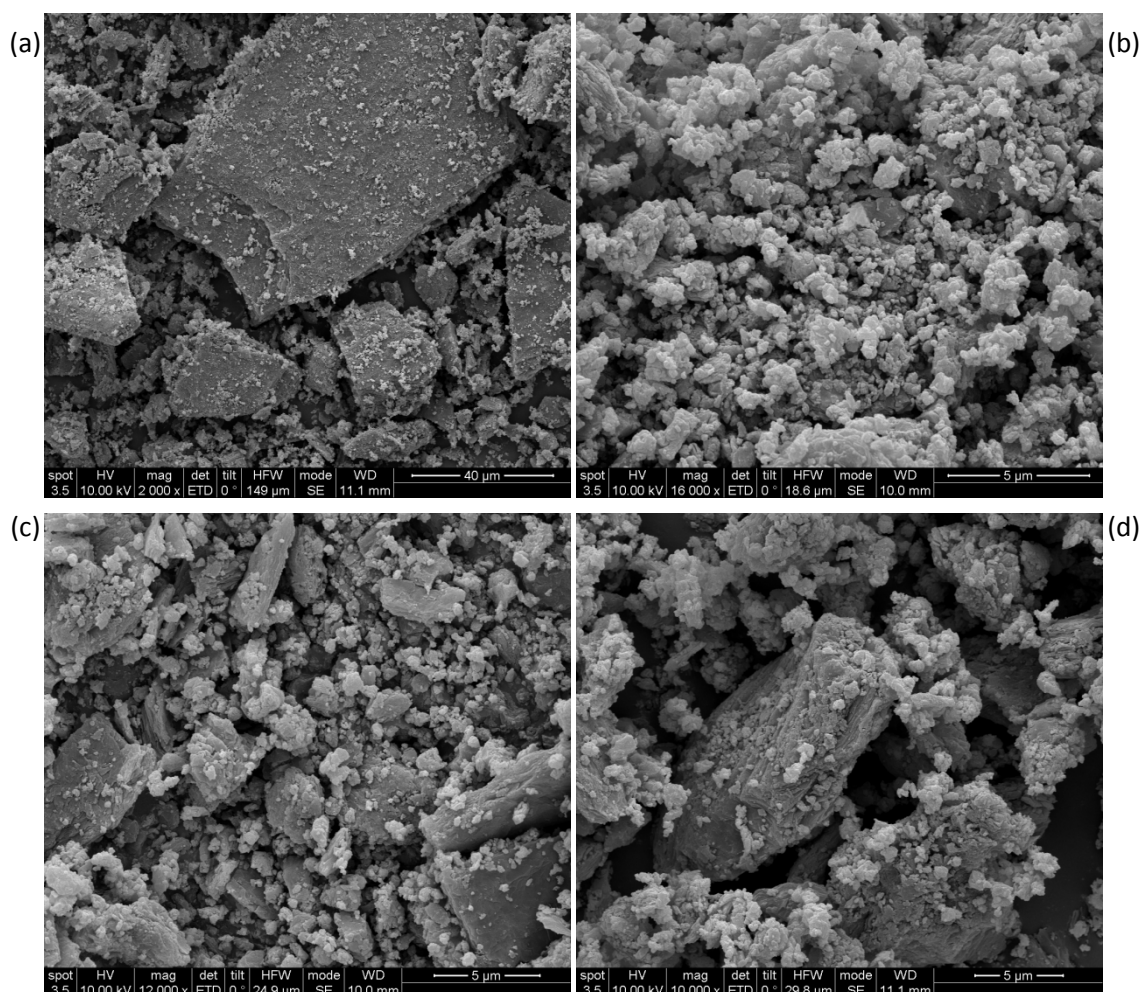


Figura 58. Imágenes SEM en condiciones del ZIF-97 con 4(5)-(hidroximetil)imidazol como ligando. Muestra d.2 a 80 °C. (a) 2000, (b) 16000, (c) 12000 y (d) 10000 aumentos.

Las partículas no tienen un tamaño determinado ni tampoco una forma que se conserve en todo el material, ya que no hay que olvidar que éste presenta una fase amorfa importante. También se observa que existen unos bloques de mayor tamaño que se encuentran constituidos por láminas (d).

Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Con el objeto de establecer posibles discrepancias de la composición química dentro de la misma muestra, se realizó un análisis SEM-EDX, que se muestra en la Figura 59 y donde no se aprecia ninguna diferencia significativa entre la composición de Zn y C.

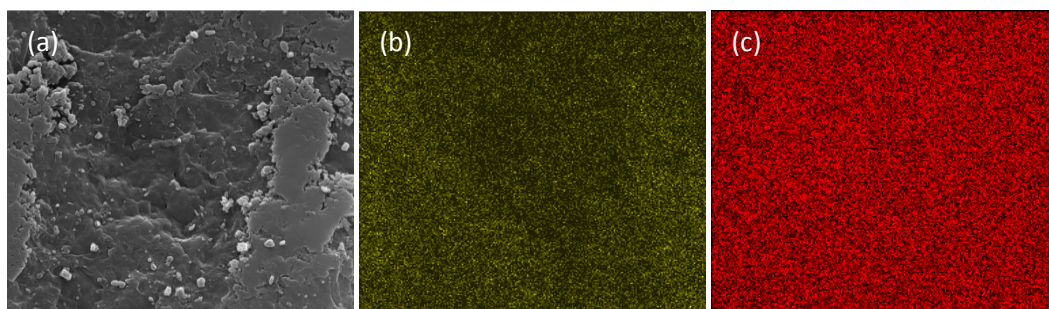


Figura 59. Imágenes SEM-EDX en condiciones del ZIF-97 de polvo d.2 a 80 °C. (a) Zona analizada, (b) presencia de C y (c) de Zn.

Activación de polvo

La muestra d.2 fue activada para estudiar su estructura porosa y área específica en un trabajo futuro según se explica en el apartado 2.6; con una etapa previa de intercambio en metanol anhidro y una segunda de calentamiento a 80 °C durante 10 horas. La Figura 60 enseña una comparación de los termogramas de la muestra d.2 y la intercambiada con el fin de conocer el grado de éxito del intercambio previo a la activación. De la figura se extrae que el intercambio no se produjo de manera efectiva; las moléculas de metanol ($T_{eb} = 65\text{ °C}$) no reemplazan a las de disolvente, ya que existe una pérdida de masa del 5 % aproximadamente entre 100 y 250 °C que corresponde la evacuación de DMF ($T_{eb} = 150\text{ °C}$). Se observa que la degradación en aire tiene lugar a menor temperatura, es decir, la descomposición se adelanta respecto a la de N_2 . Esto se ocurre porque además de la calcinación tiene lugar una oxidación, que produce que el material se degrade antes.

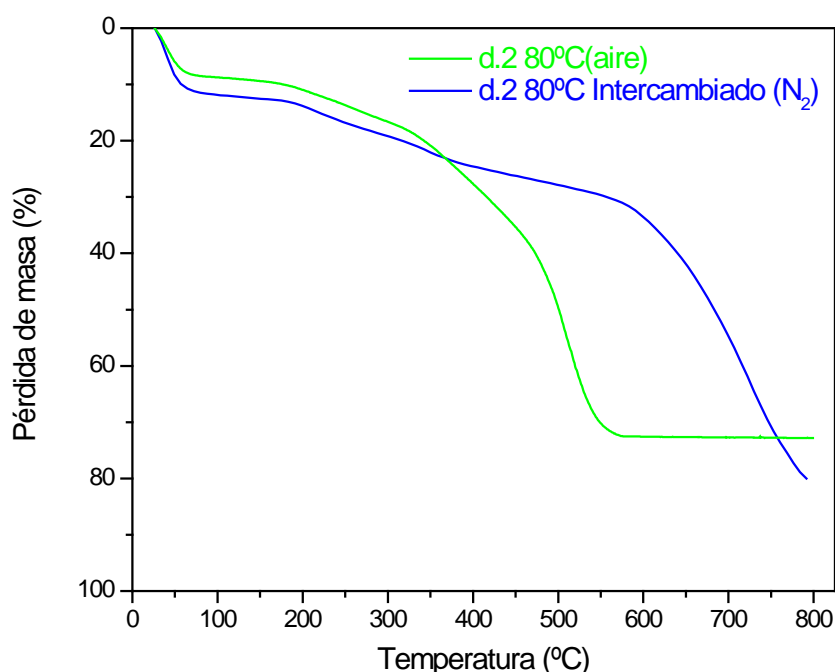


Figura 60. Termogramas en condiciones del ZIF-97 de la muestra d.2 a 80 °C tal como se sintetizó (en aire) e intercambiada con metanol anhidro (N_2).

Anexo F. Síntesis con 6-(metilmercapto)purina

F.1. Síntesis realizadas

La mMP tiene una estructura similar a la MP, pero con un grupo metilo unido al átomo de S. Con este ligando se llevaron a cabo 16 síntesis (e.1-e.16) siguiendo el modelo de Yaghi⁽⁷⁾ y comenzando por las condiciones del ZIF-20⁽²³⁾, al igual que con la MP y la HX.

Aunque esta molécula posea, al igual que la MP, un átomo de S con dos pares de electrones libres, no tiene tantos tautómeros y, además, se pensó que el grupo metilo podría provocar un impedimento estérico que evitaría la coordinación del ligando a través de este átomo. Asimismo, la mMP presenta un gran atractivo: la posibilidad de obtener el ZIF-20 funcionalizado.

Se variaron las condiciones que se enseñan en la Tabla 17 a partir de la síntesis e.1, que está realizada en las de referencia.

Tabla 17. Parámetros modificados en condiciones del ZIF-20 con la 6-(metilmercapto)purina.

Parámetro	Modificación
Siembra	Sin/con siembra
Temperatura	65-145 °C
Tiempo de reacción	48-96 h
Concentración de Zn	0,05-0,15 M
Ratio Zn:ligando	1:10-1:1
Disolvente	DMF, DEF

Todos los experimentos se muestran detalladamente en la Tabla 18.

Tabla 18. Síntesis con el ligando 6-(metilmercapto)purina.

Síntesis	Método	[Zn] [M]	Ratio Zn:L	Disolvente	t [h]	T [°C]	Siembra	Fases	Masa [mg]	
									A	B
e. 1	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	65	No	2	21,0	0,6
e. 2	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	85	No	1	-	22,8
e. 3	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	105	No	1	-	8,8
e. 4	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	130	No	1	-	19,8
e. 5	Estufa	0,050	1:5	DMF	72	145	No	2	65,6	
e. 6	Estufa	0,075	1:5	DMF	72	65	No	2	1,4	1,8
e. 7	Estufa	0,100	1:5	DMF	72	65	No	2	2,7	4,2
e. 8	Estufa	0,150	1:5	DMF	72	65	No	2	2,3	15,2
e. 9	Estufa	0,050	1:1	DMF	72	65	No	1	-	5,9
e. 10	Estufa	0,050	1:3	DMF	72	65	No	2	2,5	
e. 11	Estufa	0,050	1:7	DMF	72	65	No	2	31,3	
e. 12	Estufa	0,050	1:10	DMF	72	65	No	2	2,2	1,1
e. 13	Estufa	0,050	1:5	DEF	72	65	No	2	6,7	
e. 14	Estufa	0,050	1:5	DMF	48	65	No	1	-	0,4
e. 15	Estufa	0,050	1:5	DMF	96	65	No	2	2,6	10,1
e. 16	Estufa	0,100	1:7	DMF	72	65	No	2	2,8	30,1

En algunos de los productos se obtuvieron dos fases claramente diferenciadas, un polvo de color blanco (A) y otro naranja (B), que en ciertos casos fue posible recogerlas por separado y en los demás no.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante diversas técnicas: XRD, TGA, SEM y/o FTIR. Los resultados se encuentran en los apartados siguientes.

Examinando esta tabla se aprecia que la fase naranja se ve favorecida a temperaturas mayores de 65 °C, al aumentar la concentración de Zn, disminuir el ratio metal:ligando y reducir el tiempo de reacción. Por el contrario, la blanca está beneficiada a 65 °C, con 72 horas de reacción y disminuyendo la concentración de metal.

F.2. Resultados

Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas llevados a cabo se encuentran en la Figura 61. En ellos se observa que las muestras e.2 (B) y e.4 (B), ambas naranjas, son amorfas, mientras que la e.1 (A), blanca, es cristalina y podría ser porosa, por el primer pico, que está situado a bajo ángulo. Quizás las fases amorfas se produzcan porque el ligando pierde el grupo metilo durante la síntesis. También se ve que en el material e.1 (A) existe una pequeña elevación antes del primer pico, que correspondería a la primera cresta de los otros dos sólidos, lo que implica que dicha muestra presenta cierta cantidad de sólido amorfo naranja que no se ha separado correctamente.

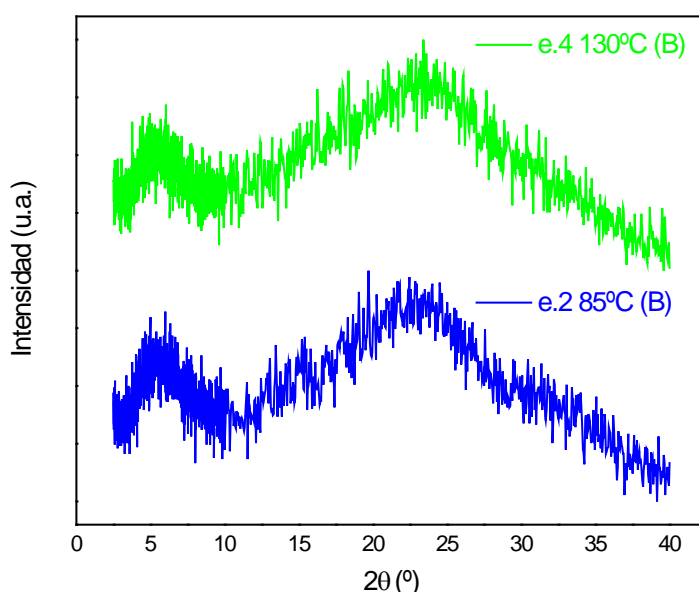


Figura 61. Difractogramas en condiciones del ZIF-20 de las muestras e.2 a 85 °C y e.4 a 130 °C con 6-(metilmercapto)purina como ligando. (B) indica una muestra únicamente con fase naranja.

A estos materiales se les realizó TGA para tener una idea sobre si la mMP está coordinada por el metal.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 31 de la memoria se observa que tanto en los materiales amorfos e.2 (B) y e.4 (B) como en el cristalino e.1 (A) queda un residuo final importante: 21,0, 22,5 y 16,3 %, respectivamente, lo que podría significar que la mMP se ha coordinado al metal. En los otros dos sólidos, e.5 y e.11, también se obtiene un residuo final, aunque por debajo del 10 %, por lo

que el si hubiera coordinación, ésta tendría lugar en menor medida. Por las pérdidas iniciales de masa es posible que los 4 productos presenten porosidad.

De este modo, hay posibilidades de que a partir del polvo e.1 (A) se consiga un nuevo MOF, por su tendencia a la cristalinidad, porosidad y por el residuo metálico.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se realizó con el fin conocer con mayor exactitud la estructura del material e.1 (A). Igualmente, se hizo el FTIR de su fase naranja (e.1 (B)) y de la mMP para estudiar las diferencias existentes entre sus estructuras (véase la Figura 32 de la memoria). Las asignaciones de las distintas bandas, tanto de la mMP como de los dos sólidos, se hallan en la Tabla 19.

Tabla 19. Asignaciones de las bandas FTIR de polvo obtenido con 6-(metilmercapto)purina como ligando. La intensidad de los picos se indica con las letras siguientes: vw (muy débil), w (débil), m (medio), s (fuerte) y vs (muy fuerte).

Número de onda (cm ⁻¹)						Asignaciones
mMP		e.1 (A)		e.1 (B)		
3361	vw	3434	w			N-H
3098	w	3123	w			C-H
3058	m	3064	w			C-H
2960	m	2985	w			C-H (-CH ₃)
2925	m	2925	w			C-H (-CH ₃)
2801	m	2806	w			
2692	m	2707	w			
2569	m	2548	w			
1593	s	1598	m	1598	vs	C=C, N-H
1573	vs	1573	m	1573	vs	C=C, N-H
1484	w	1499	w	1499	s	C=C
1474	w	1470	w			C-H (-CH ₃), C=C
1445	w	1424	w	1424	vs	C=C
1380	s	1380	vs	1390	vs	C-H (-CH ₃)
1321	s	1326	m	1330	s	C-N, C-S (-SCH ₃)
1276	w	1281	w			
1242	vs	1246	m	1236	s	
1148	w	1182	w			
				1068	m	
974	w	1004	vw	994	m	
949	w	949	vw	945	m	
855	m	866	w	870	m	
791	w	791	vw	801	m	
677	vw	667	vw			C-S
642	m	638	w	642	w	C-S
603	w	608	vw	608	w	C-S
514	vw	519	vw			C-S
425	vw	425	vw			

En un principio se pensó que la diferencia entre la fase cristalina (A) y la amorfa (B) correspondería a la descomposición del ligando al formar la estructura del producto, en concreto, a la pérdida del grupo metilo. Sin embargo, no se encuentra ninguna discrepancia importante al considerar el espectro de absorción FTIR y el metilo se conserva (bandas 2960 y

2985, 2925 y 2925 cm^{-1} de mMP y e.1 (A) y 1380, 1380 y 1390 cm^{-1} de mMP, e.1 (A) y e.1 (B), respectivamente).

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El SEM se empleó para caracterizar la muestra e.1 (A) y conocer su morfología y textura de la superficie. Los resultados se ven en la Figura 33 de la memoria y Figura 62.

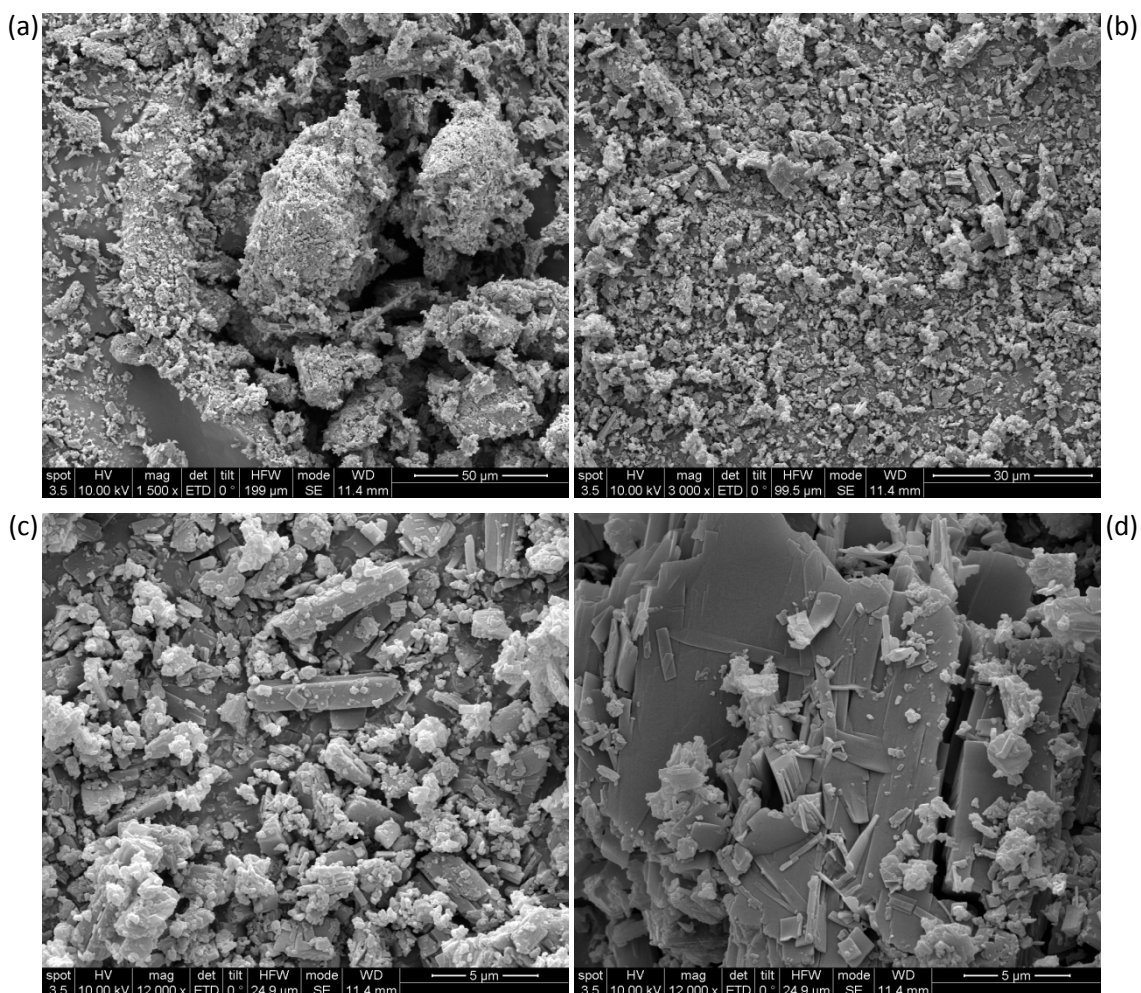


Figura 62. Imágenes SEM de polvo con 6-(metilmercapto)purina como ligando. Muestra e.1 (A). (a) 1500, (b) 3000 y (c)(d) 12000 aumentos.

Este sólido está compuesto por partículas de diversos tamaños y formas que se encuentran repartidas de modo más o menos homogéneo. Es posible observar, como en la muestra d.2, unos bloques mayores constituidos por láminas (d). No se debe olvidar que esta muestra presenta una fase amorfa importante.

Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Este análisis se llevó a cabo para encontrar diferencias de composición de Zn y C en la muestra. Así, se obtuvieron las imágenes de la Figura 63.

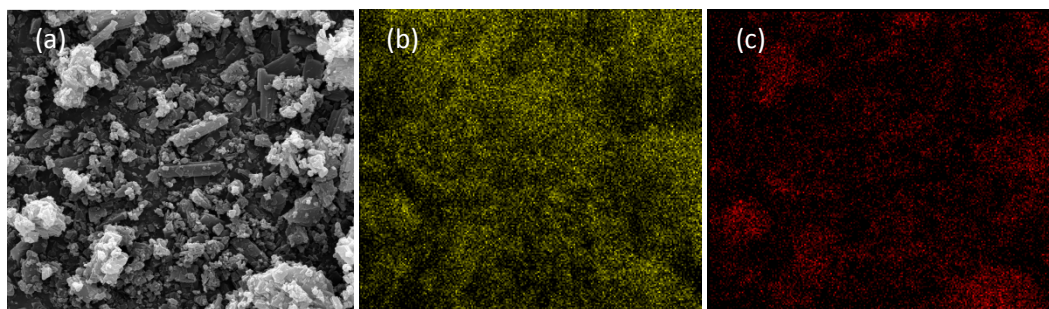


Figura 63. Imágenes SEM-EDX de polvo e.1 (A). (a) Zona analizada, (b) presencia de C y (c) de Zn.

Activación de polvo

Como se explica en el apartado 2.6 de la memoria, la activación se produjo en dos etapas: una inicial de intercambio con metano anhidro y otra de calentamiento a 105 °C durante 10 horas en flujo de N₂. Así, para saber si el intercambio fue eficaz se debe observar el termograma de la Figura 64. La pérdida de masa inicial es prácticamente la misma para las dos muestras. Es decir, el intercambio no ha resultado efectivo y las moléculas de DMF no han sido reemplazadas por las del metanol, que tiene una temperatura de ebullición menor (65 °C) que la DMF (153 °C). Se puede ver que la degradación con aire se lleva a cabo a temperaturas menores con respecto al N₂. Esto se produce porque, aparte de calcinarse por la temperatura elevada, el material se oxida debido a la presencia de O₂ del aire.

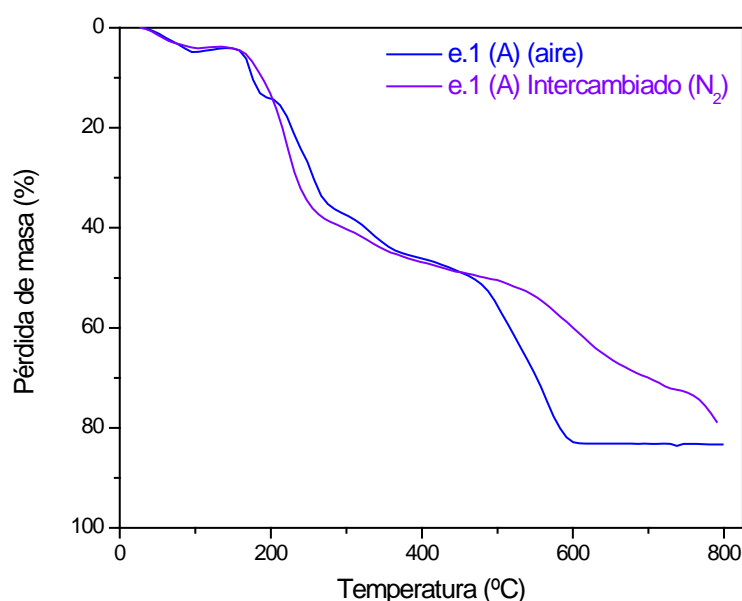


Figura 64. Termogramas en condiciones del ZIF-20 de la muestra e.1 (A) tal como se sintetizó (en aire) e intercambiada con metanol anhidro (N₂).

Anexo G. Técnicas de caracterización

G.1. Difracción de rayos X (XRD)

El fundamento de esta técnica reside en el fenómeno conocido como dispersión *scattering* de una radiación X cuando ésta incide sobre la materia: el fotón de un haz de luz incidente de rayos colimado es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía por la colisión con un electrón. Justamente en la dispersión elástica se basa la difracción de los rayos X por los cristales.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica, que posee características que se repiten regularmente, o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Dependiendo de la distancia entre los planos atómicos, de la fase y del ángulo de difracción 2θ , las estructuras periódicas difractan los rayos X en unas direcciones y con unas intensidades determinadas, pero hay que tener en cuenta que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un difractograma idéntico. Para que la difracción sea observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada.

En la información que proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados. Por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal; conociendo estas direcciones es posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. Y por otra parte, las intensidades de los rayos difractados están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, por lo que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional sobre la estructura interna del cristal.

El difractómetro empleado es un *Rigaku D-max* del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. La caracterización tuvo lugar de 2,5 a 40° a temperatura ambiente temperatura ambiente con un paso de 0,03° y una velocidad de escaneo de 0,03°/s.

G.2. Dispersión de rayos X a ángulo bajo (SAXS)

En esta técnica se registra en el intervalo típico de 0,1 a 10° la dispersión elástica de rayos X de una muestra que presenta heterogeneidades de densidad electrónica en una escala de 1 a 100 nm. Dicho intervalo contiene información acerca del tamaño y la forma de las macromoléculas, distancias características de materiales particularmente ordenados y tamaños de poro, entre otros datos. El SAXS es capaz de transportar información estructural de macromoléculas entre 5 y 25 nm y hasta 150 nm cuando las distancias se repiten en sistemas ordenados.

Para el SAXS se utilizó el equipo *Siemens Diffraktometer D5000*. Las medidas se llevaron a cabo empleando la radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) con una intensidad y tensión de 20 mA y 40 kV, respectivamente, en el intervalo de 1 a 8°.

G.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La imagen obtenida por un microscopio electrónico de barrido se consigue rastreando la superficie de la muestra con un haz electrónico. Este haz de electrones incide sobre la muestra e interactúa con sus átomos. Gracias a esto, se emiten electrones que generan señales captadas por alguno de los detectores del microscopio.

Las partes que configuran un microscopio electrónico son tres:

- Una fuente de electrones, que ilumina la muestra. El haz de electrones que incide sobre la muestra es generado por un filamento de tungsteno.
- Unas lentes electromagnéticas (convergentes), que dirigen el haz de electrones hacia la muestra.
- Un sistema que capta e interpreta la imagen, el cual depende de la muestra y el tipo de análisis que se quiera realizar.

Los detectores del microscopio electrónico son los siguientes:

- Un detector de electrones secundarios (*SEI, Secondary Electron Image*), utilizado para obtener imágenes de alta resolución.
- Un detector de electrones retrodispersados (*BEI, Backscattered Electron Image*), que permite conseguir imágenes de composición y topografía de la superficie.
- Un detector de energía dispersiva (*EDS, Energy Dispersive Spectrometer*), que captura los rayos X generados por la muestra, lo que permite conocer la composición elemental de una muestra mediante un software.

El SEM tiene una gran profundidad de campo, con lo que se puede acceder a un enfoque de una gran parte de la muestra, y produce imágenes de alta resolución (3-20 nm), por lo que se pueden examinar a una alta magnificación características de la muestra espacialmente cercanas. Además, la preparación de las muestras es relativamente fácil, pues esta técnica sólo requiere que sean conductoras. Así, el SEM permite el estudio de la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas de un modo sencillo.

Las imágenes fueron tomadas con el microscopio electrónico de barrido situado en el Instituto de Nanociencia de Aragón de la Universidad de Zaragoza, modelo *FEI FEC F-Inspect*. Este equipo proporciona de 10 a 300000 aumentos y puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones de 0,2 a 40 kV, además de tener una resolución máxima de 3,5 nm. Las muestras se recubrieron previamente con una fina capa de oro para evitar que éstas se cargaran debido al haz de electrones.

G.4. Espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX)

Ésta es una técnica analítica usada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra en conjunto con el SEM. Se trata de un método superficial en el que es posible escoger entre un área de la muestra o un punto de diámetro de 2 μm para realizar el análisis.

Se empleó para examinar las diferencias de composición existentes de dos muestras, estudiando la presencia de átomos de C y Zn. El equipo utilizado fue el mismo que para el SEM pero, en este caso, el recubrimiento del material se realizó con C.

G.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera determinada en función de la temperatura o del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente, de forma lineal con el tiempo) y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial, donde se registra o representa la variación de masa o su derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo, dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma, respectivamente.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Existen una serie de condiciones de ensayo que pueden afectar al proceso de análisis:

- La atmósfera en que se realiza el análisis (inerte o no).
- La velocidad de calentamiento.
- La cantidad de muestra.
- El estado de la muestra (grado de pulverización).
- La naturaleza del crisol, de alúmina o de platino.

La información que da un análisis termogravimétrico es la siguiente:

- Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales.
- Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
- Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, sin embargo, se utilizan como patrones de identificación que constituyen bases de datos.

Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando ésta describe un proceso bien definido.

El equipo empleado fue un *Mettler Toledo TGA/DSC 1 SF/755* (véase la Figura 65) que se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química del Edificio de Institutos de la Universidad de Zaragoza. Las muestras se pusieron en crisoles de alúmina de 70 μ l de capacidad y se trataron con una rampa de 5 $^{\circ}$ C/min de 25 a 800 ó 900 $^{\circ}$ C en N_2 o aire, respectivamente, dependiendo de si la muestra estaba intercambiada o no. Los flujos de aire y de N_2 fueron de 30 ml/min.



Figura 65. Equipo Mettlet Toledo TGA/DSC 1 SF/755.

G.6. Espectroscopia infrarroja de absorción por transformada de Fourier (FTIR)

En esta técnica, la radiación infrarroja atraviesa la muestra, siendo absorbida por ésta y estimulando la vibración de sus enlaces químicos. Así, es posible obtener un espectro de transmitancia o absorbancia registrando la intensidad de la energía infrarroja absorbida por el material y la longitud de onda a la que la absorbe. Debido a la relación existente entre el número de onda al que una molécula absorbe en el infrarrojo y los enlaces de la misma, se puede identificar su estructura a partir de su espectro y conocer la composición química del material.

Las medidas se realizaron en el infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) y, al obtener sólidos como productos de las síntesis, la preparación de las muestras requirió mezclar al 1 % muestra y KBr (compuesto que no absorbe en el infrarrojo), triturar la mezcla para remover efectos dispersores de los cristales grandes y formar una pastilla prensada translúcida a través de la cual pasó la radiación.

Se empleó el equipo *Shimadzu IRAffinity-1* (Figura 66) del Departamento de Ingeniería Química del Edificio de Institutos de la Universidad de Zaragoza.



Figura 66. Equipo *Shimadzu IRAffinity-1*.

G.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopia UV-VIS es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta (UV), visible (VIS) e infrarroja cercana (NIR) por parte de una molécula, promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un estado excitado, liberándose energía en forma de calor. Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-VIS se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas y determinar el contenido de una sustancia. Para ello, se emplea un instrumento llamado espectrofotómetro, que compara la luz que pasa a través de una cubeta sólo con disolvente y otra cubeta con la muestra. Así, la radiación transmitida es detectada y el espectrofotómetro obtiene el espectro de absorción al barrer la longitud de onda de la luz que atraviesa las cubetas en forma de transmitancia o absorbancia.

El equipo empleado fue un *Jasco V-670* (Figura 67) y se obtuvieron medidas de absorbancia en el intervalo de longitud de onda $1100\text{-}190\text{ nm}$. Este espectrofotómetro se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química del Edificio de Institutos de la Universidad de Zaragoza.



Figura 67. Equipo *Jasco V-670*.

Anexo H. Curva de valoración de la 6-mercaptapurina

Como no se conseguía que la MP se coordinara al Zn, se intentó desprotonarla y obtener su forma dianiónica para que ésta se coordinara al metal con mayor facilidad.

En la bibliografía se encontraron los pKs de este ligando y las especies existentes en los distintos intervalos de pH ⁽³⁴⁾ (véase la Figura 68). Para comprobar los valores de los pKs se llevó a cabo una curva de valoración de MP con NaOH. Para ello, se preparó una disolución acuosa diluida de MP, porque es poco soluble en H₂O, y una de NaOH 0,01 M y con un dispensador automático se fue vertiendo esta base, registrando el volumen añadido y los valores de pH con un pHmetro. La curva de valoración obtenida se presenta en la Figura 69.

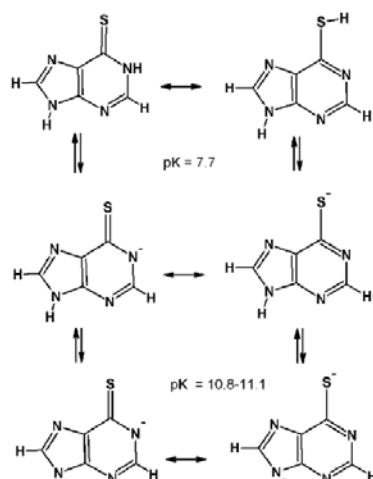


Figura 68. Especies de la 6-mercaptapurina con el pH. A pH < 7,7, la MP está en forma neutra; entre 7,7 y 11, aproximadamente, se encuentra en su forma aniónica; mientras que a pH > 11 está como especie dianiónica.

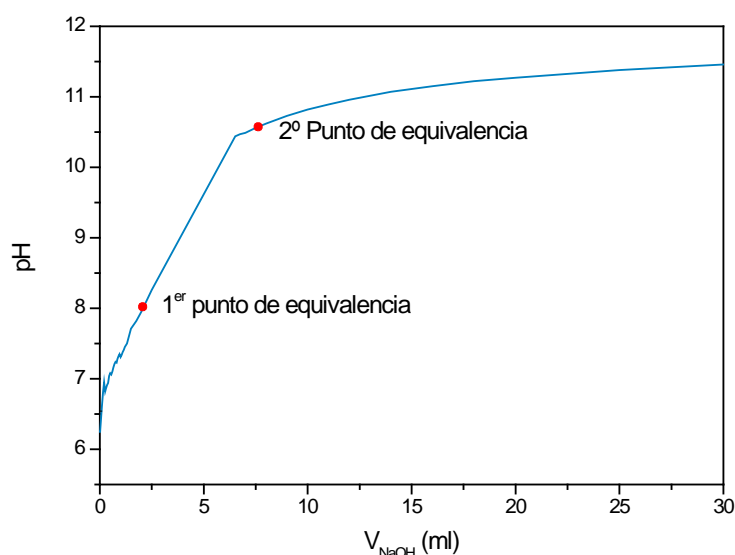


Figura 69. Curva de valoración de 6-mercaptapurina con NaOH.

El primer punto de equivalencia se encuentra a pH = 7,91 y el segundo a pH = 10,56, confirmándose los pKs de la bibliografía, los cuales tienen un valor de 7,7 y 10,8-11,1, respectivamente. Considerando estos resultados se realizó una caracterización por UV-VIS (véase el apartado Anexo I) para confirmar la presencia de la especie dianiónica de la MP en las síntesis.

Anexo I. Caracterización UV-VIS de la 6-mercaptopurina

Al ver que no se conseguía que la MP se coordinara al metal sin que interviniera el átomo de S, se intentó desprotonarla y obtener la forma dianiónica para que se uniera al metal.

De este modo, si la MP absorbía en el UV-VIS, conociendo sus pKs, se podría determinar su espectro al pH con el que estuviera doblemente desprotonada para después poderlo comparar con el obtenido en una disolución en DMF y saber si está desprotonada o no con el objeto de emplearla en las síntesis.

Para llevar a cabo todo esto, se prepararon tres disoluciones de MP en H₂O y se fue añadiendo NaOH hasta alcanzar los pHs deseados (5,5, 9 y 11, aproximadamente), utilizando para ello un pHmetro, y se obtuvo el espectro UV-VIS que se muestra en Figura 70.

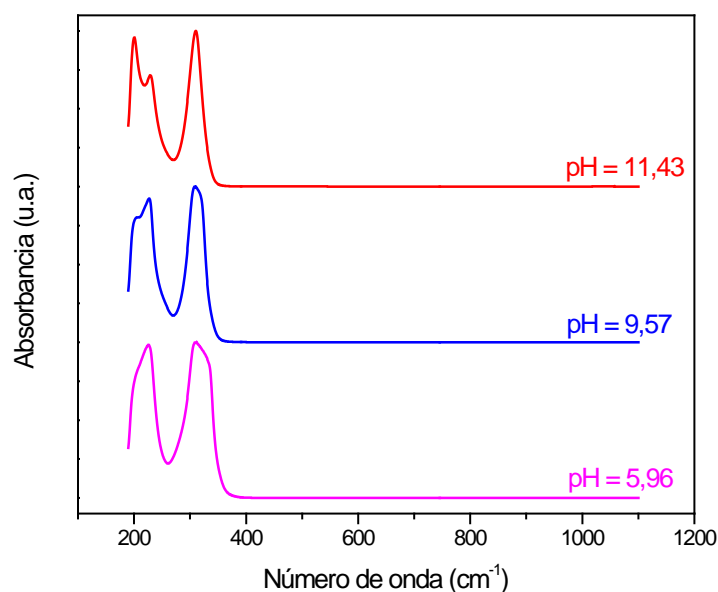


Figura 70. Espectro UV-VIS de disoluciones acuosas de 6-mercaptopurina a diferentes pHs.

Como se observa, la MP sí absorbe en el UV-VIS y, además, lo hace de manera diferente según su forma iónica o neutra. Por consiguiente, en principio, este método serviría para saber que la MP está desprotonada al realizar las síntesis en DMF.

Así, se prepararon disoluciones de MP en DMF con diferentes cantidades de NaOH. La idea era medir su espectro y compararlo con los de la Figura 70 para conocer la forma en que se encontraba el ligando. Sin embargo, surgió el problema de que el NaOH no se disuelve bien en DMF y sólo se pudo medir el espectro en 2 casos, con un ratio NaOH:ligando de 1:4 y 1:2 (véase la Figura 71).

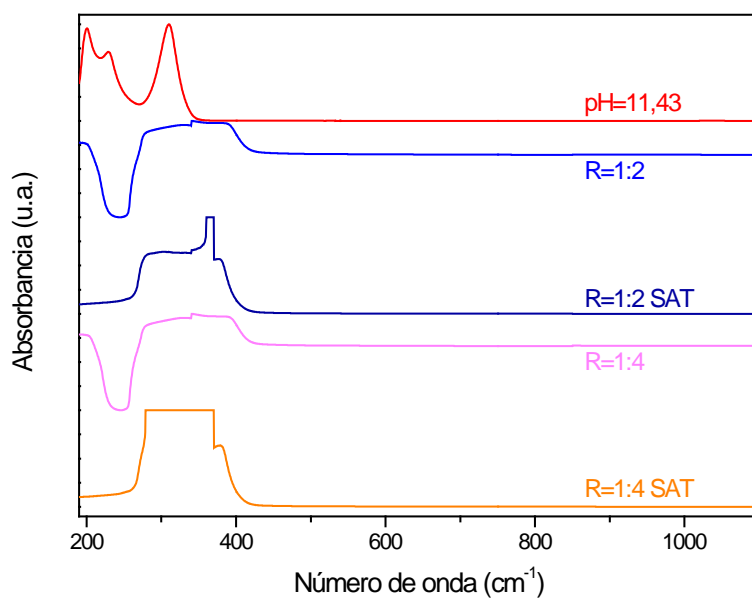


Figura 71. Espectros UV-VIS de disoluciones de 6-mercaptopurina en DMF y comparación con el espectro de una disolución acuosa de 6-mercaptopurina con pH = 11,43. SAT indica que con esa disolución el espectrofotómetro se saturó.

Pero ese no era el único problema y es que el equipo se saturaba, como se puede ver en dicha figura, además de que no se consiguió obtener el mismo espectro que a pH = 11,43 para asegurar que la MP estaba como especie dianiónica.

Por tanto, con estos experimentos no se logró saber en qué forma se iba a encontrar la MP al añadir NaOH a las síntesis.