



Trabajo Fin de Máster

ESCALADO DE LA SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS

Autor

Adriana Caballero Máñez

Director

Gema Martínez Martínez

Ponente

María Pilar Pina Irita

Facultad de Ciencias

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2019

RESUMEN

La investigación objeto de este Trabajo Fin de Máster correspondiente al Máster de Química Industrial, forma parte de una reciente línea de investigación que se está desarrollando en el grupo de Películas y Partículas Nanoestructuradas (NFP) del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza, sobre la utilización de materiales metal-orgánicos tipo MOF en la descontaminación de ambientes confinados que han sido expuestos a agentes de guerra química.

En las últimas décadas se ha desarrollado una nueva clase de materiales sólidos híbridos, constituidos por una parte metálica coordinada a ligandos orgánicos que forman estructuras dimensionales, denominados redes metal-orgánicas abiertas o materiales *tipo MOF* ("Metal-Organic Framework"). Su composición híbrida de naturaleza inorgánica/orgánica confiere a los MOF características y propiedades únicas, presentando estructuras porosas flexibles, que poseen alta cristalinidad y enormes áreas superficiales. La extensa variedad de metales y de moléculas orgánicas que pueden actuar como ligando, hace posible el diseño y la síntesis de materiales MOFs con propiedades muy diversas, lo que hace de los MOFs, potenciales materiales de extraordinario interés, en catálisis, en almacenamiento, separación y purificación de gases, o en el ámbito biomédico como sistemas de liberación controlada de fármacos.

En este contexto, la investigación desarrollada en este Trabajo fin de Máster tiene como objetivo general el escalado de la síntesis del MOF NU-1000 (red metal-orgánica que contiene zirconio); uno de los materiales MOF más importantes debido a su alta estabilidad térmica y química comparada con MOFs de otros metales de transición, y a la gran versatilidad en las propiedades de poro que proporciona su ligando orgánico. Sin embargo, cabe destacar como principal problemática relacionada con este MOF, su síntesis, que proporciona cantidades muy bajas, lo que limita su posterior aplicación; por ello es necesario el desarrollo de un método de escalado que permita obtener mayores cantidades de MOF NU-1000 en una única síntesis.

El trabajo realizado se puede estructurar en tres bloques, el primero; revisión bibliográfica y aprendizaje de la metodología experimental utilizada en el laboratorio; trabajo en atmósfera inerte con técnicas de línea de vacío-argón. El segundo, diseño y ejecución del proceso de escalado, tanto para la síntesis del ligando orgánico como del material MOF final (NU-1000). Y tercer bloque, comprobación de que el proceso de escalado se realizó con éxito mediante la caracterización exhaustiva de los sólidos obtenidos, tanto ligando (parte orgánica del MOF) y material MOF (NU-1000).

ÍNDICE

1. REDES METAL-ORGÁNICAS (MOFs): Nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades	4
1.1. Definición, propiedades, síntesis y aplicaciones.....	4
1.2. Redes Metal-Orgánicas conteniendo Zr: NU-1000	9
2. OBJETIVO	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1. Línea vacío-argón	11
3.2. Operaciones básicas en la síntesis en atmósfera inerte.....	12
3.2.1. Filtración y trasvase de líquidos	12
3.2.2. Secado y desoxigenación de disolvente.....	13
3.2.3. Evaporación de disolvente.....	14
3.2.4. Reacciones con temperatura.....	15
3.3. Síntesis de ligando 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico)pireno (H ₄ TBAPy)	15
3.3.1. ETAPA I. Síntesis del precursor del ligando Et ₄ TBAPy	16
3.3.1. ETAPA II. Síntesis del ligando H ₄ TBAPy	17
3.4. Síntesis de NU-1000	18
3.5. Tabla comparativa entre métodos.....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5. CONCLUSIONES	28
6. BIBLIOGRAFÍA	29
7. ANEXOS	31

1. REDES METAL-ORGÁNICAS (MOFs): Nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades

Fruto de la unión de la Química Orgánica (enorme versatilidad molecular) y de la Química Inorgánica de coordinación (gran riqueza estructural), en la década de los 90 surgió una nueva familia de materiales porosos sintéticos; las redes metal-orgánicas abiertas o MOFs, término que proviene del inglés “Metalorganic Framework” y que fue acuñado por Yaghi y col. en 1995 [1] [2]. En los últimos años, este campo de investigación ha experimentado una apreciable evolución desde su etapa inicial, centrada en la descripción de la síntesis y en la caracterización estructural y textural de este tipo de sólidos, hacia un nuevo periodo en el que se busca la formación de materiales avanzados con aplicaciones punteras en diversos campos, tales como separación y purificación de gases, catálisis heterogénea, o aplicaciones biomédicas [3].

1.1. Definición, propiedades, síntesis y aplicaciones

Los MOFs son materiales sólidos híbridos formados por una parte metálica y una parte orgánica [2]. La parte metálica se comporta como un conjunto de nodos, los cuales están enlazados entre sí mediante moléculas orgánicas dando como resultado estructuras cristalinas unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D) (Figura 1) [4].

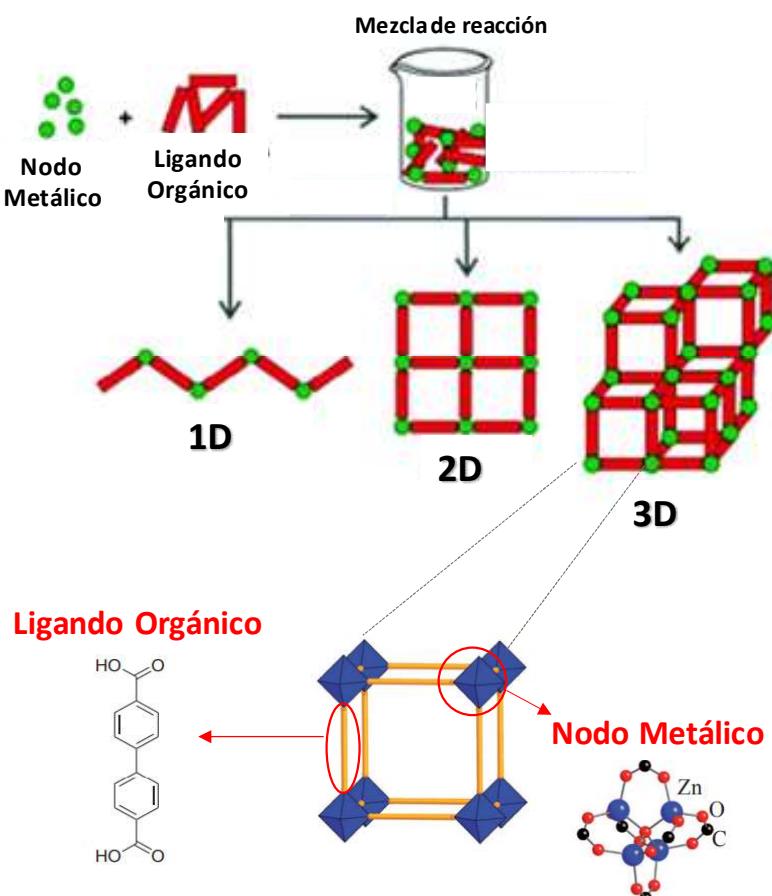


Figura 1. Representación esquemática de la formación de MOFs con diferentes dimensiones. Detalle de las diferentes partes constituyentes de un material tipo MOF.

Cada una de las unidades básicas de construcción de un MOF se denominan Unidades Secundarias de Construcción (SBU, por sus siglas en inglés) [5]. La primera SBU es el nodo metálico (SBU inorgánica), que puede estar constituido por un único átomo metálico, o bien por un clúster con dos o más átomos metálicos (figura 2). La segunda SBU (SBU orgánica), que puede ser un ligando orgánico ditópico (tiene dos tipos de funcionalidades coordinativas), tritópico (tres tipos) y poliotópicos (más de tres tipos) (Figura 2) [2] [6] [7].

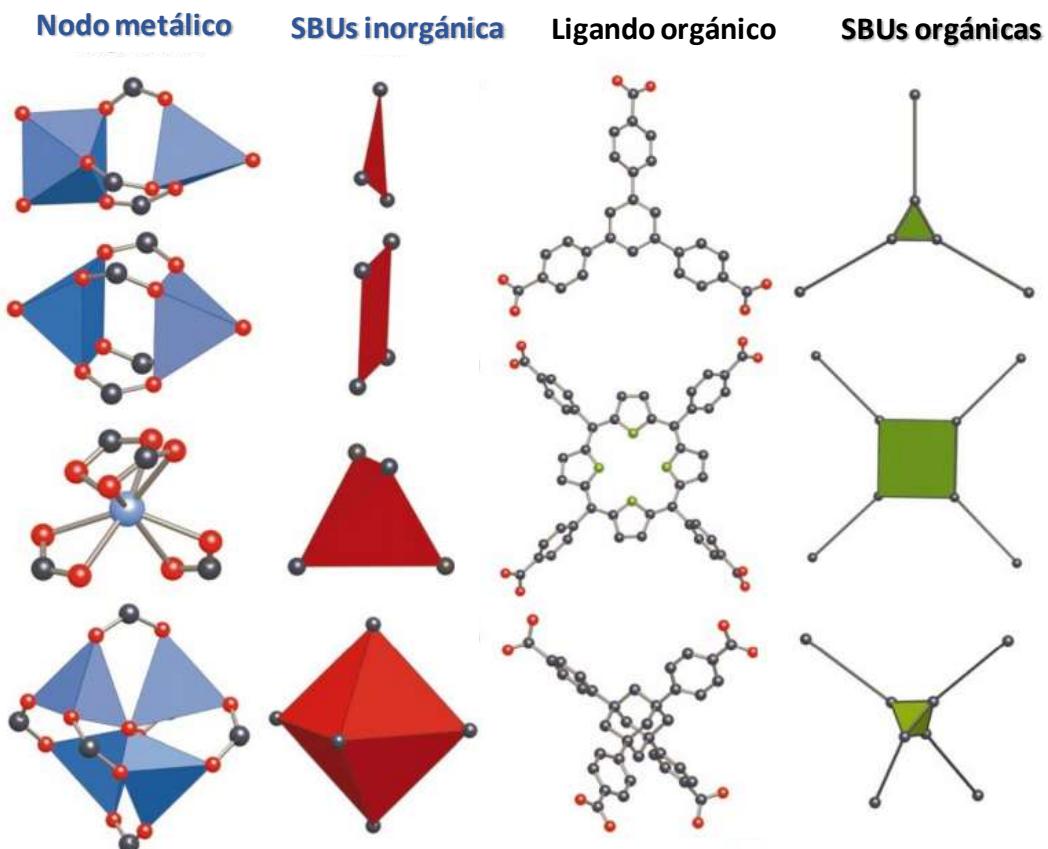


Figura 2. Ejemplos de unidades inorgánicas y orgánicas junto con sus correspondientes SBUs para formar MOFs carboxilato; O (rojo), C (negro) y N (verde).

La amplia gama de centros metálicos que pueden utilizarse y la creación de diferentes ambientes dependiendo del ligando utilizado, así como su posible funcionalización proporcionan a los MOFs características inusuales intrínsecas de sus constituyentes que mejoran las propiedades de los materiales microporosos convencionales (ej. zeolitas y carbonos activos). Se trata de estructuras porosas flexibles y bien ordenadas que muestran comportamientos dinámicos en respuesta a moléculas huésped; poseen alta cristalinidad y mono-dispersión de tamaños de poro; tienen una elevada porosidad (hasta el 90% de volumen libre) y enormes áreas superficiales (por ejemplo, el MIL-101 alcanza una superficie específica de $5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [8]), son sistemas de fácil diseño (gran variedad de iones metálicos, de ligandos orgánicos, carácter funcionalizable de las superficies de los canales), lo que permite modular sus propiedades de reconocimiento molecular y catálisis selectiva. Poseen un esqueleto estructural que gracias a la presencia de iones metálicos, es

responsable de propiedades físicas como magnetismo, conductividad o propiedades ópticas. Sin embargo, también es necesario destacar algunas de sus desventajas, como son la relativa baja estabilidad térmica y mecánica, en muchos casos relacionada con la naturaleza débil del enlace Metal-Ligando (M-L), y la baja escalabilidad debido a numerosas etapas y alto coste de síntesis [6] [2] [9].

El proceso por el cual se forma la estructura cristalina porosa característica de los MOFs se denomina síntesis reticular, y se describe como el proceso de ensamblaje de las SBUs metálicas y las SBUs orgánicas. La síntesis de los MOFs no sólo requiere la selección y/o preparación de las SBUs deseadas, sino también el correcto ensamblaje entre ellas para obtener la estructura final deseada, además de conocer las condiciones que eviten la descomposición del ligando orgánico. Existen varios factores del proceso de síntesis que son cruciales para la correcta obtención de los MOFs; i) las características del ligando orgánico, como por ejemplo, su longitud o volumen, así como los ángulos de enlace, ii) la disponibilidad del ión metálico para adoptar la geometría deseada y III) las condiciones de reacción, como la temperatura y el tiempo que influye en la coordinación del centro metálico y en la dimensionalidad de las SBUs, o las cinéticas de cristalización, las cuales deben de ser adecuadas para que tanto la nucleación como el crecimiento de la fase deseada se produzca correctamente. Debido a la gran variedad de MOFs, no hay un método universal de síntesis, a continuación, se describen los métodos de síntesis de MOFs más empleados [6] [10].

Métodos termales. Puede ser hidrotermal o solvotermal, y consiste en disolver el ligando orgánico junto con la sal metálica en agua (hidrotermal) o en otro disolvente orgánico o mezcla de ellos (solvotermal), sometiéndolos a un tratamiento térmico en un recipiente cerrado, como un vial, autoclave o ampolla de vidrio. Puede considerarse un método tradicional, pero es de los más eficaces para obtener MOFs. Su principal inconveniente es la lentitud, ya que puede durar horas, días e incluso semanas.

Reacción por microondas. Se ha utilizado como una opción para aumentar la velocidad de las reacciones; proporcionando una reducción en el tiempo de cristalización, en comparación con la síntesis termal. En los primeros materiales que se sintetizaron mediante este método se obtuvo una mayor área superficial que la obtenida mediante el proceso solvotermal.

Método de sonicación. Esta metodología se basa en la presión que ejercen las ondas sonoras en un medio líquido. Esta presión puede dar lugar a la formación de burbujas de vapor cuando es lo suficientemente intensa, generando procesos de cavitación acústica, la cual produce altas temperaturas locales y también presiones, lo que hace que tanto la velocidad de calefacción como de refrigeración sean extremadamente altas y, al igual que en el método de microondas, se permite reducir el tiempo de reacción. Este método de síntesis es relativamente nuevo y necesita ser optimizado.

Método mecánico-químico libre de disolventes. Consiste en la molienda de los reactivos sólidos con ayuda de un molino de bolas en ausencia de disolvente. Esta estrategia es rápida, escalable y no tóxica; es uno de los métodos más recientes y eficientes.

Síntesis por evaporación lenta. Consiste en disolver los reactivos en uno o varios disolventes bajo agitación constante y, en muchas ocasiones a temperatura superior al ambiente, para mejorar la solubilidad. La disolución resultante se filtra y vierte en un vaso cristalizador cubriendolo parcialmente para reducir la tasa de evaporación del disolvente, intentando controlar la sobresaturación en el sistema, con objeto de conseguir el estado de nucleación y posterior crecimiento cristalino [11].

Según lo explicado anteriormente, gracias a la capacidad de diseño racional de los MOFs, se puede crear una gran diversidad de estructuras para aplicaciones específicas (figura 3), muchas de ellas basadas en la habilidad de los MOFs para comportarse como anfitriones de moléculas huésped [6] [10].

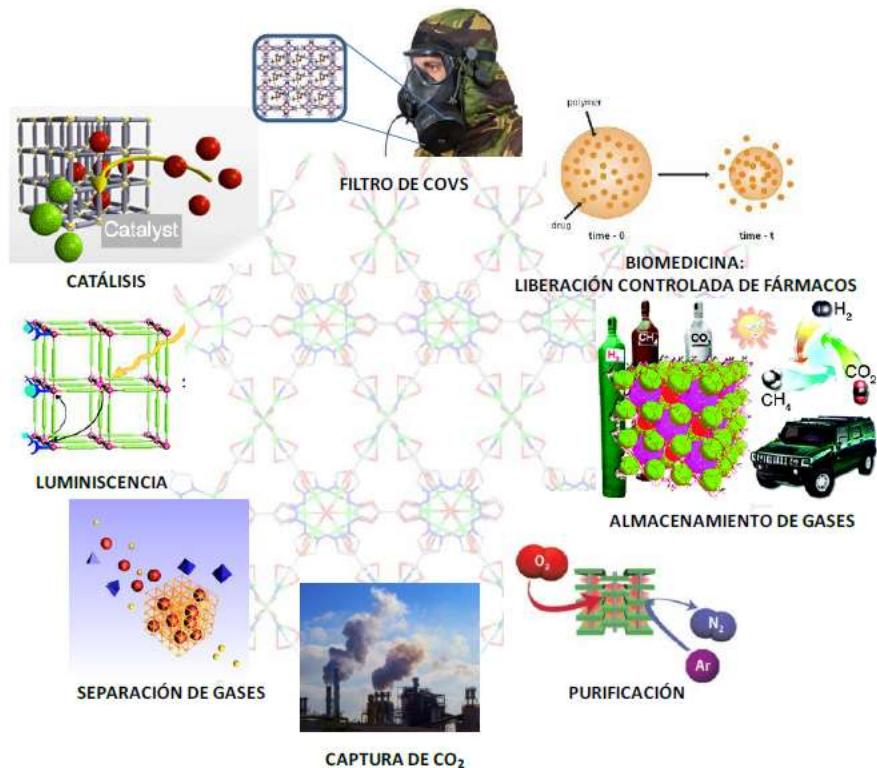


Figura 3. Principales aplicaciones de los MOFs.

A continuación, se resume el papel que estos MOFs desempeñan en alguna de estas aplicaciones.

Almacenamiento, separación y purificación de gases. Los MOFs ostentan actualmente el récord en cuanto a superficie específica que puede ser alcanzada por un compuesto cristalino. Estos altos valores hacen que estén siendo extensamente estudiados para su uso en el almacenamiento de gases con fines energéticos como H_2 , de seguridad como acetileno o medioambientales como CO_2 (figura 4).

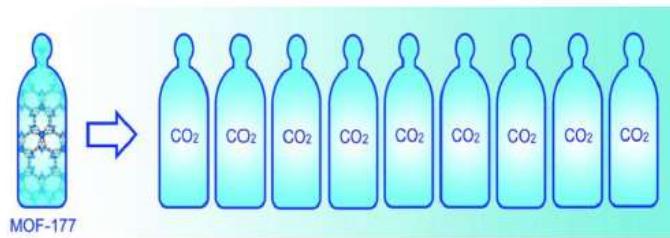


Figura 4. La capacidad de adsorción de CO₂ del MOF-177 en una bala a 35bar equivale a 9 veces la cantidad de CO₂ almacenado en una bala sin adsorbente.

También se ha demostrado su eficacia en la captura de iones radioactivos, para el tratamiento de agua (tal es el caso del desastre de Fukushima), con el fin de eliminar los niveles de residuos nucleares.

Catálisis heterogénea. La catálisis heterogénea es una de las claves de muchos procesos industriales de enorme importancia económica, como por ejemplo el crackeo del petróleo. Una de las ventajas de utilizar MOFs como catalizadores heterogéneos es la incorporación directa de los centros catalíticos (metales de transición) y la posibilidad de modificar de forma sencilla el entorno de los mismos mediante la funcionalización de los ligandos orgánicos; así como el tamaño de poro, permitiendo ajustar la selectividad de algún reactivo y/o producto de manera eficaz. Aunque en la mayoría de los MOFs, la reacción tiene lugar en los centros metálicos, el ligando orgánico también juega un papel importante.

Luminiscencia y sensores. Las diversas estructuras y su ajustable luminiscencia hacen que sean buenos candidatos como dispositivos emisores de luz. La luminiscencia que proporcionan los materiales MOF puede provenir de diferentes orígenes; desde la excitación directa del ligando, (altamente conjugado), hasta la emisión directa del metal que compone el MOF (especialmente si es lantánido) sin olvidarse de la transferencia de carga entre el ligando y el metal y viceversa. Los estudios relacionados con la luminiscencia se están centrando en la síntesis de nuevos materiales con luminiscencia aplicables tanto a dispositivos de luz blanca e infrarroja cercana, como a sensores químicos con fines medioambientales. La porosidad permanente que presentan los materiales MOF permite la captación y liberación reversible de algunos sustratos detectables siendo utilizados repetidamente. Por ello, los MOF luminiscentes, pueden tener aplicaciones como sensores para la monitorización selectiva de iones y/o un determinado tipo de moléculas.

Biomedicina. Como compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos, los materiales MOF resultan candidatos óptimos para la liberación controlada de fármacos, debido a la capacidad y/o versatilidad de los grupos funcionales, así como el tamaño de poro ajustable. Utilizar MOFs para esta aplicación permite beneficiarse de los materiales orgánicos (biocompatibilidad y alta capacidad de adsorción de fármacos) y de los materiales inorgánicos (liberación controlada). Para esta aplicación los materiales MOF mesoporosos son los más interesantes debido a su mayor tamaño de poro, comparado con los MOFs microporosos [6] [10] [12].



Figura 5. Resumen métodos de síntesis, propiedades y aplicaciones de los MOFs.

1.2. Redes Metal-Orgánicas conteniendo Zr: NU-1000

Los MOFs pueden estar formados por una amplia gama de centros metálicos, tales como titanio, zirconio, rutenio, zinc etc. aportando la posibilidad de ajustar su afinidad por moléculas específicas. Entre todos los MOF conocidos, cabe destacar como una de las familias más importantes, los MOF de zirconio hexanucleares (Zr_6); debido principalmente a su gran estabilidad térmica y química comparada con MOFs de otros metales de transición. Desde el descubrimiento del primer MOF de zirconio (UiO-66) en el año 2008, se ha diseñado un gran número de MOFs conteniendo nodos de Zr_6 con poros de gran tamaño y múltiples geometrías. La figura 6 muestra el crecimiento exponencial del número de MOF de zirconio sintetizados desde el año 2008 hasta el 2015 [13] [14].

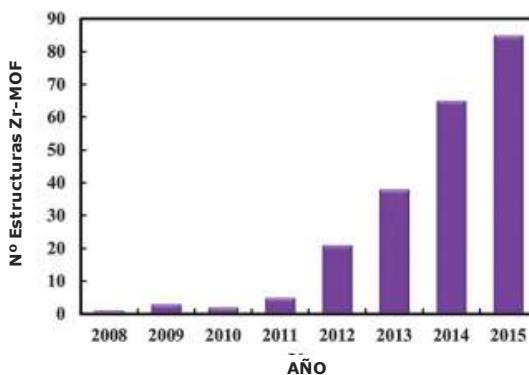


Figura 6. Crecimiento anual, desde 2008, del desarrollo de los Zr-MOFs.

La gran estabilidad química y térmica observada en los MOF de zirconio se debe a los fuertes enlaces Zr-O en los nodos Zr_6 [15]. El número de ligandos coordinados a cada nodo

Zr_6 puede variar de 6 a 12 originando una gran variedad de topologías [14].

De entre los MOF de zirconio cabe destacar el MOF NU-1000 sintetizado por Hupp y colaboradores en 2013 en la Universidad del Noroeste (Northwestern University), Illinois, de ahí su nomenclatura (NU). Este MOF exhibe una gran estabilidad térmica y una muy buena estabilidad química en un rango de pH de 1 a 11, debido principalmente a la robustez del nodo Zr_6 (característica común de todos los MOF de zirconio) y a la fuerza del enlace entre los nodos Zr_6 y los grupos carboxilato ($-COO^-$) del ligando orgánico que lo forma [7]. La unidad básica que se repite para formar la red cristalina está constituida por ocho nodos de $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_4(OH)_4$ unidos por el ligando 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico) pireno (H_4BAPy) con una distribución que se puede describir como un set de triángulos equiláteros y hexágonos, en la que cada hexágono está rodeado de 6 triángulos y cada triángulo por tres hexágonos, tal y como se aprecia en el esquema de la figura 7 [9].

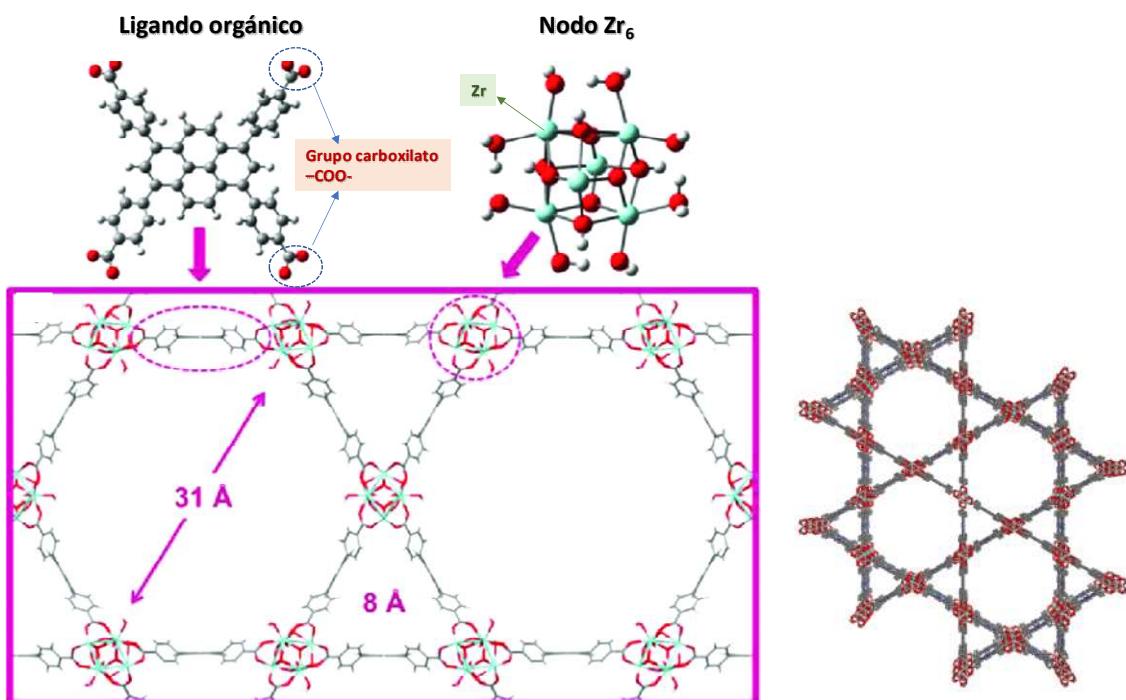


Figura 7. Estructura cristalina del NU-1000.

Se trata de un material con mesoporos de 31 Å (poro hexagonal) y microporos de 8 Å (poro triangular). Su excepcional tamaño de poro permite la fácil y rápida difusión de reactivos y productos, y junto con su alta estabilidad y la presencia de centros ácidos de Lewis en el nodo Zr_6 , confiere al material propiedades excepcionales para su uso en catálisis, así como su uso como material soporte sobre el cual instalar otras funcionalidades y centros activos adicionales [14]. En el grupo de investigación NFP (*Nanostructured Films and Particles*, donde se ha desarrollado este trabajo) el NU-1000 se está aplicando para la detección y eliminación del agente de guerra gas Sarín en fase gas, cuya eficacia ya ha sido demostrada para la eliminación de estos agentes en disolución acuosa.

La síntesis convencional de este MOF se realiza por el método solvotermal. Sin embargo, como principal inconveniente cabe destacar que las cantidades que se obtienen son muy bajas, lo cual supone una etapa limitante en su posterior aplicación, ya que es necesario

repetir la síntesis numerosas veces con el objetivo de obtener suficiente material. En este contexto, se encuadra este Trabajo Fin de Máster, en la necesidad de escalar el protocolo de síntesis de NU-100.

2. OBJETIVO

Este Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo principal conseguir el escalado de la síntesis del MOF NU-1000. Los objetivos específicos propuestos son los siguientes:

- Aprender el manejo de la línea vacío-argón, para poder trabajar en atmósfera inerte debido a la sensibilidad al aire de muchos de los compuestos químicos utilizados en la síntesis.
- Sintetizar y escalar de manera reproducible el ligando 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico)pireno, H₄TBAPy.
- Sintetizar y escalar de manera reproducible el MOF NU-1000.
- Comprobación del éxito del método de escalado propuesto mediante la rigurosa caracterización del ligando orgánico sintetizado y del material MOF obtenido.

Para la consecución de estos objetivos las tareas realizadas durante el desarrollo del TMF fueron:

- Revisión bibliográfica sobre los procesos de síntesis de NU-1000.
- Reproducción en el laboratorio de la síntesis descrita en bibliografía.
- Diseño y puesta en práctica del proceso de escalado de NU-1000.
- Caracterización, interpretación de resultados y desarrollo del trabajo escrito.

3. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se describirá el método de trabajo utilizado en el laboratorio para llevar a cabo el escalado de NU-1000. El uso de compuestos sensibles al aire es el aspecto más importante a destacar, haciendo que aumente la complejidad experimental de la síntesis. El proceso de obtención del producto deseado deberá realizarse en atmósfera inerte (libre de oxígeno y humedad). A continuación, se describe en qué consiste una línea de trabajo vacío-argón, así como, las operaciones experimentales básicas de síntesis en atmósfera inerte que se han utilizado en este trabajo.

3.1. Línea vacío-argón

La línea de vacío-argón (figura 8), también llamada línea de Schlenk, consiste en dos cámaras tubulares de vidrio independientes, uno de los tubos está conectado a una fuente de gas inerte, generalmente es argón (línea de argón), mientras que el otro tubo está conectado a una bomba de vacío (línea de vacío). Llaves de doble paso permiten acceder a la línea de vacío o a la línea de argón; estas llaves conectan con el material de vidrio a través de goma específica para vacío (no colapsa en condiciones de 0.001 mbar). El vacío se consigue mediante una bomba de vacío que cierra el sistema. Para evitar contaminación de

la bomba por condensación de vapores de disolventes, se cuenta con una trampa fría de nitrógeno líquido; a su paso, los vapores se condensan en un recipiente de vidrio.

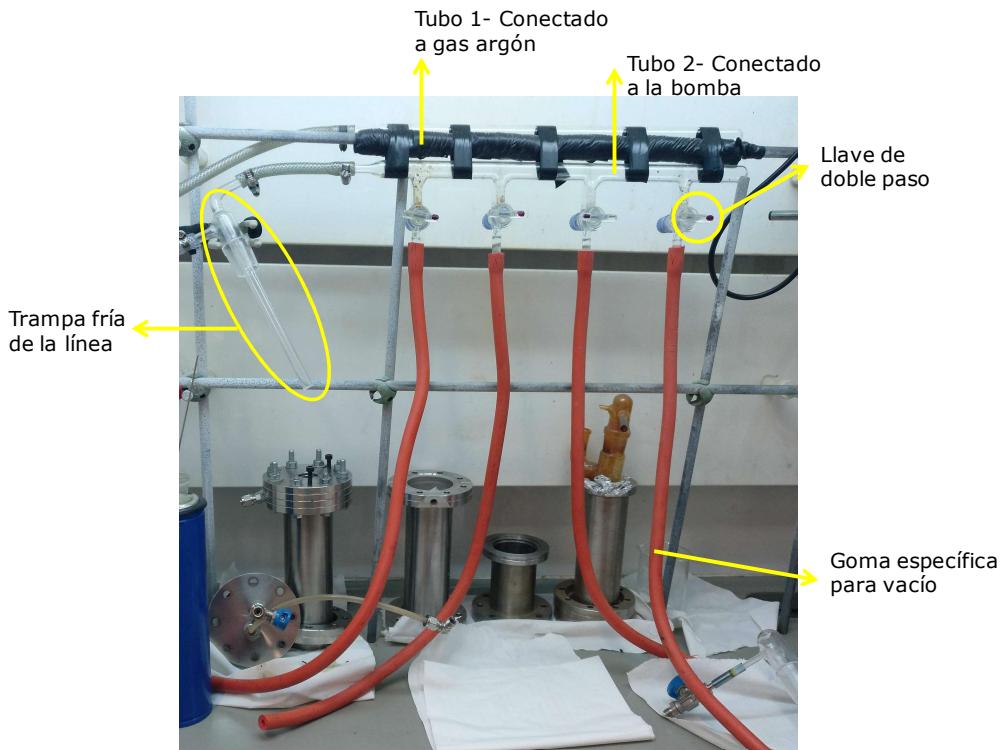


Figura 8. Línea de vacío-argón.

Es necesario tener en cuenta que antes de comenzar cualquier proceso en atmósfera inerte, será necesario purgar (ciclo vacío/argón) las gomas conectadas a los diferentes recipientes de vidrio para evitar la entrada de aire y humedad, por ejemplo, al recipiente en el que se esté produciendo la reacción o que contenga el producto inestable.

3.2. Operaciones básicas en la síntesis en atmósfera inerte

Las técnicas que se han utilizado durante el proceso de síntesis; sirviendo de referencia en todo el desarrollo del trabajo son las siguientes:

- Filtración y trasvase de líquidos
- Secado y desoxigenación de disolvente
- Evaporación de disolvente
- Reacciones con temperatura

3.2.1. Filtración y trasvase de líquidos

El proceso de filtrado es necesario a lo largo de la síntesis para separar, de una suspensión, el residuo sólido del sobrenadante. Se utiliza un filtro que consiste en una cánula de metal de 2 mm de diámetro interno, con un accesorio de vidrio (campana) en uno de sus extremos. La campana se cubre con dos capas de papel de filtro, entre las cuales se coloca un sólido blanco finamente dividido en partículas que ayuda a retener el sólido (celite) para asegurar un filtrado óptimo. En el caso de que la disolución a filtrar sea mayoritariamente acuosa, se prescindirá del celite siendo suficiente la utilización de dos capas de papel de filtro de

celulosa. Tal y como se puede observar en la figura 9, la filtración se lleva a cabo sumergiendo el extremo de la cánula con la campana en el schlenk que contiene la suspensión (la cuál previamente se ha dejado decantar para conseguir una buena separación de fases sólido/líquido). En el schlenk donde está la campana filtrante se queda retenido el sólido, mientras que a través de la cánula, el sobrenadante pasa a otro recipiente (schlenk; si se quiere guardar la disolución, o bien, vaso de precipitados; si se quiere desechar).

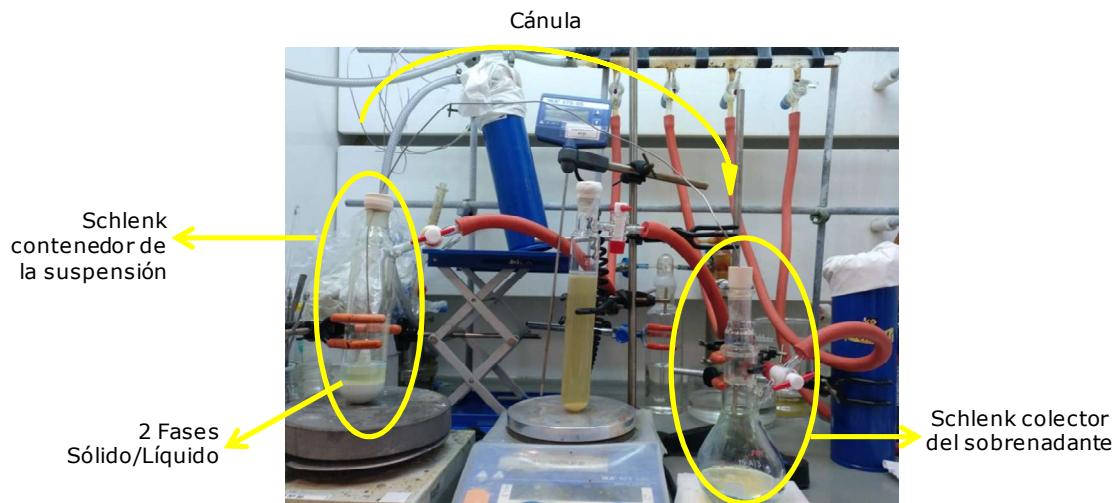


Figura 9. Filtración por diferencia de presión mediante cánula con campana.

El trasvase del líquido sucede por diferencia de presión entre ambos recipientes. Para ello, la presión debe ser mayor en el recipiente que contiene las fases a separar; esto se consigue manteniendo abierta la llave de argón del schlenk contenedor y cerrando la llave de argón del schlenk colector. El trasvase de disoluciones o disolventes puros de un recipiente a otro se hace también por diferencia de presión, utilizando una cánula similar pero sin el accesorio de vidrio.

3.2.2. Secado y desoxigenación de disolvente

Como se ha comentado anteriormente, se trabaja con compuestos sensibles al oxígeno y a la humedad del aire. Por ello, la primera etapa antes de realizar la síntesis consiste en el secado y desoxigenación del disolvente. El primer paso es el secado, que se hace dejando el disolvente en agitación con hidruro sódico durante una noche. Después del cual, mediante filtración, se separa el sólido (residuo) del disolvente puro ya seco; este se recoge en una ampolla de vidrio como la que se muestra en la figura 10 y se procede a la desoxigenación, mediante ciclos de congelación/descongelación. Para ello, se llena un “dewar” (recipiente aislante con cámara de vacío) con nitrógeno líquido en el que se sumerge poco a poco la ampolla que contiene el disolvente, acción que se realiza manteniendo ligeramente abierto el vacío, hasta que el disolvente queda totalmente congelado. Una vez congelado, se deja que atempere la ampolla progresivamente, proceso durante el cual se va abriendo la llave de vacío y eliminando así el aire que está disuelto y que se va liberando en la descongelación. Se repite el proceso tres veces.



Figura 10. Ampolla de vidrio con llave de teflón.

3.2.3. Evaporación de disolvente

La evaporación del disolvente se lleva a cabo cuando se tiene una disolución y lo que interesa es el sólido disuelto. Se realiza conectando entre el schlenk que contiene la disolución y la línea de vacío-argón un recipiente de vidrio que actúa como trampa del disolvente (el cual debe introducirse en un “dewar” con nitrógeno líquido), y que ayudará a condensar el disolvente que se va evaporando. La mayor cantidad de disolvente evaporado se almacena en la trampa extra, evitando que la trampa principal de la línea se pueda llegar a colapsar. Todo el proceso de evaporación tiene lugar a vacío continuo, tal y como se observa en la figura 11; para ello, tanto la llave del schlenk como la llave de la línea mantienen el vacío abierto. Es necesario en los primeros momentos en los que se conecta el vacío controlar el burbujeo en el schlenk, para evitar paso directo del líquido a través de la goma, ya que supondría una pérdida de producto.



Figura 11. Evaporación de disolvente en línea vacío-argón.

Cuando prácticamente todo el disolvente se ha evaporado, el schlenk con el sólido se conecta a vacío directamente a la línea, asegurando así una mayor intensidad de vacío, lo que permite eliminar el disolvente en su totalidad.

3.2.4. Reacciones con temperatura

Para llevar a cabo reacciones que requieren temperatura se utiliza el montaje que se muestra en la figura 12. Lo primero es introducir los reactivos y el núcleo magnético en un schlenk; manteniendo el argón abierto se conecta un condensador (refrigerante con agua) a la boca del schlenk. Todo el sistema se sumerge en un baño de grasa, que va a permitir controlar la temperatura y una vez iniciado el calentamiento se cierra la llave de argón. La temperatura del baño será ligeramente superior a la de ebullición del disolvente. Una vez finalizado el tiempo de reflujo estimado, se deja enfriando la reacción pasando una ligera corriente de argón. En esas condiciones se desconecta el condensador del schlenk y este se cierra. Es importante controlar que el nivel de la disolución no baje ya que sería un síntoma de que la temperatura es demasiado elevada y se está perdiendo disolvente por evaporación.

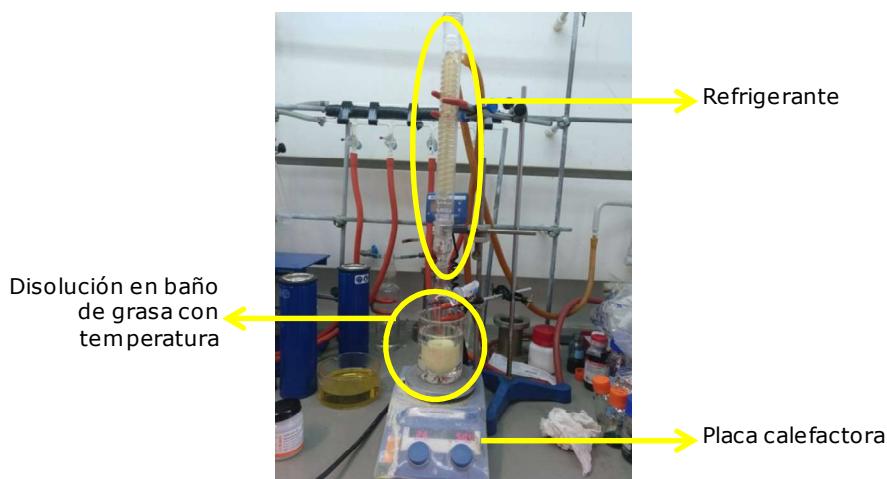


Figura 12. Montaje para llevar a cabo una reacción a una temperatura determinada.

3.3. Síntesis de ligando 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico)pireno (H₄TBAPy)

El ligando H₄TBAPy es un compuesto no comercial, por lo que el primer paso en la preparación del NU-1000, es su síntesis. La reacción de formación de dicho ligando se describe en la figura 13 y consta de dos etapas; síntesis del precursor del ligando 1,3,6,8-tetrakis(4-(etoxicarbonyl)fenil)pireno, Et₄TBAPy (Etapa I) y síntesis del ligando 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico)pireno, H₄TBAPy (Etapa II).

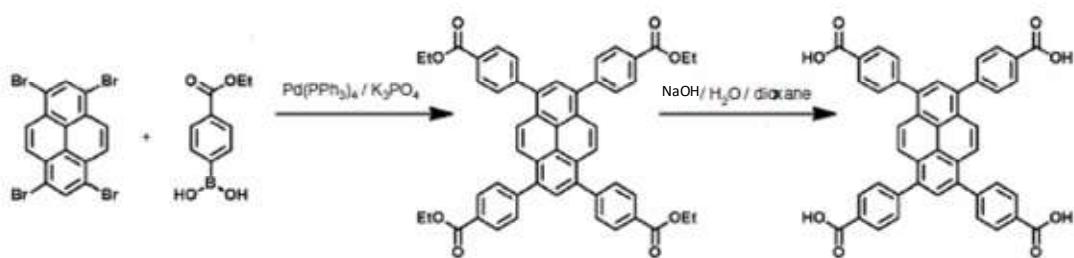


Figura 13. Reacción global síntesis ligando.

Tanto la etapa I como la etapa II se llevan a cabo principalmente en atmósfera inerte.

3.3.1. ETAPA I. Síntesis del precursor del ligando Et₄TBAPy

La primera etapa de la síntesis consiste en la obtención del precursor del ligando 1,3,6,8-tetrakis(4-(etoxicarbonyl)fenil)pireno (Et₄TBAPy) a partir de del ácido (4-etoxicarbonyl)fenil borónico y del compuesto halogenado 1,3,6,8-tetrabromopireno.

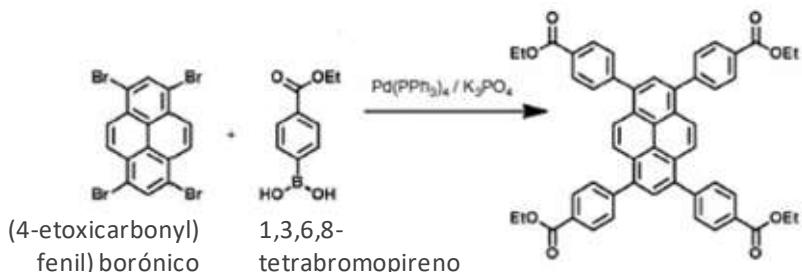
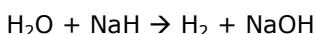


Figura 14. Reacción síntesis de Et₄TBAPy

El disolvente utilizado en esta etapa es dioxano el cual debe estar exento de trazas de humedad y de oxígeno. Para poder eliminar cualquier resto de humedad, se hace un tratamiento con hidruro sódico, seguido de ciclos de congelación/descongelación. Para ello, se dejan agitando 100 ml de dioxano junto con NaH durante una noche (15 horas) en atmósfera inerte, tiempo durante el cual se produce la siguiente reacción:

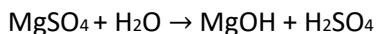


El dioxano seco se filtra a una ampolla de vidrio, separándolo así del NaOH para, a continuación, proceder a su desoxigenación con ciclos congelación/descongelación, de acuerdo con lo explicado anteriormente.

Para llevar a cabo la reacción, 100 ml de dioxano seco y desoxigenado se trasvasan a una ampolla con llave antirretorno (llave que evita sobre presión en la ampolla cuando la reacción se lleva a temperatura elevada sin acoplar un condensador), en la que previamente se habían introducido 3.60 g (18.56 mmol) de ácido (4-etoxicarbonyl)fenilborónico, 2.13 g (4.12 mmol) de 1,3,6,8-tetrabromoperylene, 4.67 g (22.08 mmol) de fosfato tripotásico y 0.1283 g (0.11 mmol) de tetrakis(trifenilfosfano) de paladio(0) que actúa como catalizador (tabla 1). Muy importante trabajar siempre en atmósfera inerte ya que el catalizador se degrada en presencia de trazas de humedad y oxígeno. Es necesario tener en cuenta que el fosfato tripotásico es higroscópico, por lo que hay que mantenerlo en una estufa a 100°C hasta justo antes de pesarlo. La ampolla con todos los reactivos y el dioxano, se deja bajo agitación durante 72 h sumergida en baño de grasa a 130°C; tiempo durante el que sucede la reacción que se muestra en la figura 14.

Concluido el tiempo de reacción se evapora el disolvente, quedando como residuo un sólido amarillo que se lava con 100 ml de agua y la suspensión se deja en agitación durante 12 h. Transcurrido este tiempo se filtra, retirando así el sobrenadante (impurezas). El proceso de lavado implica que el sólido que se quiere es insoluble en el disolvente de lavado; dicho disolvente sí disuelve impurezas por lo que es desecharlo. El residuo amarillo resultante se extrae con 50 ml de cloroformo (3 veces). El proceso de extracción consiste en agitar el

sólido amarillo en cloroformo (disolvente que disuelve al producto deseado), dejar decantar y filtrar. El concepto de extracción implica que lo que interesa es la disolución, y el residuo se desecha. Se adiciona sulfato de magnesio a la disolución amarilla de cloroformo, para adsorber posibles restos de agua, según la reacción:



Se deja una noche bajo agitación, para posterior decantación y filtración. El siguiente paso consiste en evaporar el cloroformo presente en el filtrado, dando como resultado un residuo sólido de color amarillo. Al sólido amarillo resultante se le añade tetrahidrofurano (THF) y se deja a reflujo durante 2h a 75 °C. El cloroformo en caliente ayuda a disolver impurezas. Por último, se filtra en caliente, quedando como residuo un sólido amarillo que es el producto deseado, que se seca directamente en la línea para calcular el rendimiento. El proceso completo se puede ver de forma esquemática en la figura 17.

Resultado de esta primera etapa se obtuvieron experimentalmente 1.72 g de Et₄TBAPy con un rendimiento del 53 %.

3.3.1. ETAPA II. Síntesis del ligando H₄TBAPy

En la etapa II se sintetiza el ligando 1,3,6,8-tetrakis (p-ácido benzoico) pireno (H₄TBAPy) a partir del compuesto sintetizado en la etapa I (Et₄TBAPy). La reacción consiste en transformar los grupos esteres (-COOEt) del Et₄TBAPy en grupos ácidos (-COOH) (figura 15).

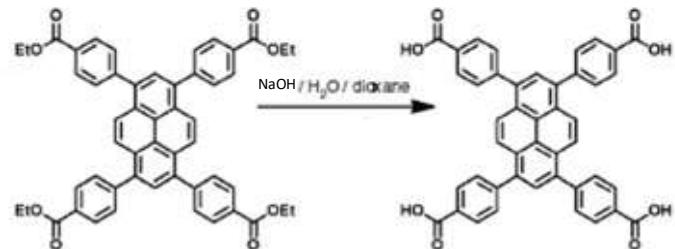


Figura 15. Reacción de síntesis de H₄TBAPy

Se hacen reaccionar 1.74 g (2.19 mmol) del precursor del ligando Et₄TBAPy, sintetizado en la primera etapa, con una disolución de 2.0 g de hidróxido de sodio en 75 ml de agua y 75 ml de THF (tabla 1). La reacción se lleva a cabo a reflujo, durante una noche (15 h) a 75 °C con agitación vigorosa, para que ambas fases se mezclen. Transcurrido el tiempo de reacción se aprecia una suspensión amarilla turbia. Se evapora el THF, y se adicionan 120 ml de agua. Se deja agitar una noche con intención de que se disuelva la mayor parte posible de sólido amarillo, para después ajustar el pH de la disolución a 1, añadiendo ácido clorhídrico (gota a gota). Se deja agitando hasta el día siguiente. La suspensión amarilla se filtra con böhner y la fase líquida se desecha. El sólido que queda en el papel de filtro, se lava primero con agua (25 ml, 3 veces) y a continuación se lava con cloroformo (25 ml, 3 veces). El producto de reacción en esta fase ya no se disuelve en cloroformo, así que se sigue desechando el filtrado. El sólido amarillo se deja a 100 °C en una estufa durante un día, para

asegurar que se han eliminado el agua y el cloroformo residual. El protocolo experimental se describe en el diagrama de flujo que muestra la figura 18.

Como resultado de la etapa II se obtuvieron experimentalmente 1.43 g de H₄TBAPy, siendo los teóricos 1,49 g; por lo que el rendimiento de la reacción es del 95.83%

3.4. Síntesis de NU-1000

La figura 16 muestra la reacción de síntesis del MOF NU-1000. El proceso completo requiere de dos etapas, la síntesis del MOF y el proceso de activación, que se considera al proceso de vaciado de los poros.

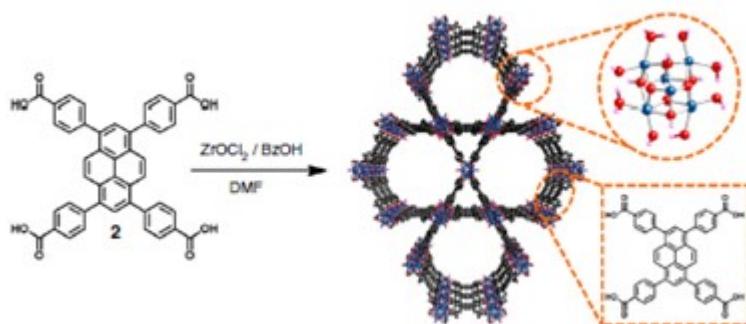


Figura 16. Reacción de síntesis del NU-1000

En un recipiente de vidrio se añaden 969.97 mg (3.01 mmol) de cloruro de zirconilo octahidratado, 27000 mg (221.09 mmol) de ácido benzoico y 80 ml de dimetilformamida (tabla 1). La suspensión se sónica durante 30 min o hasta que se observe una disolución clara. A continuación, el recipiente cerrado se introduce en una estufa a 80 °C durante una hora. Trascurrido el tiempo, se deja atemperar la reacción y se añaden 400 mg (0.58 mmol) del ligando sintetizado en la fase anterior (H₄TBAPy). Se sónica durante 20 min y el recipiente se introduce de nuevo en una estufa a 120 °C durante 48h. Trascurrido este tiempo de reacción se observa un precipitado amarillo. Posteriormente se hacen dos ciclos de lavado con DMF, uno de 4 h y el segundo de 18 h. En este caso debido a la alta viscosidad del DMF, la separación del sólido y del sobrenadante se realiza por centrifugación durante 15 min a 120 rpm. Tras realizar el último lavado se retira el sobrenadante y se añaden 200 ml de DMF y 5 ml de HCl. La suspensión se mantiene durante 18 h en una estufa a 100 °C. Una vez atemperada la mezcla de reacción, se realizan hasta 2 ciclos de lavado con DMF de 18 y 4 h, y otros dos ciclos de lavado con acetona de 18 h ambos, separando, como en el caso anterior, el sólido del sobrenadante por centrifugación a temperatura ambiente (15 min a 120 rpm).

Concluidos los lavados, el producto está listo para ser activado (eliminación del disolvente residual que queda en los poros). Este proceso de activación consiste en someter al sólido a vacío durante 24 h manteniendo la temperatura a 130 °C. El proceso completo de síntesis del NU-1000 se muestra de forma esquemática en el diagrama de flujo de la figura 19. Finalmente, se obtuvieron experimentalmente 120.0 mg de NU-1000 (rendimiento 22%).

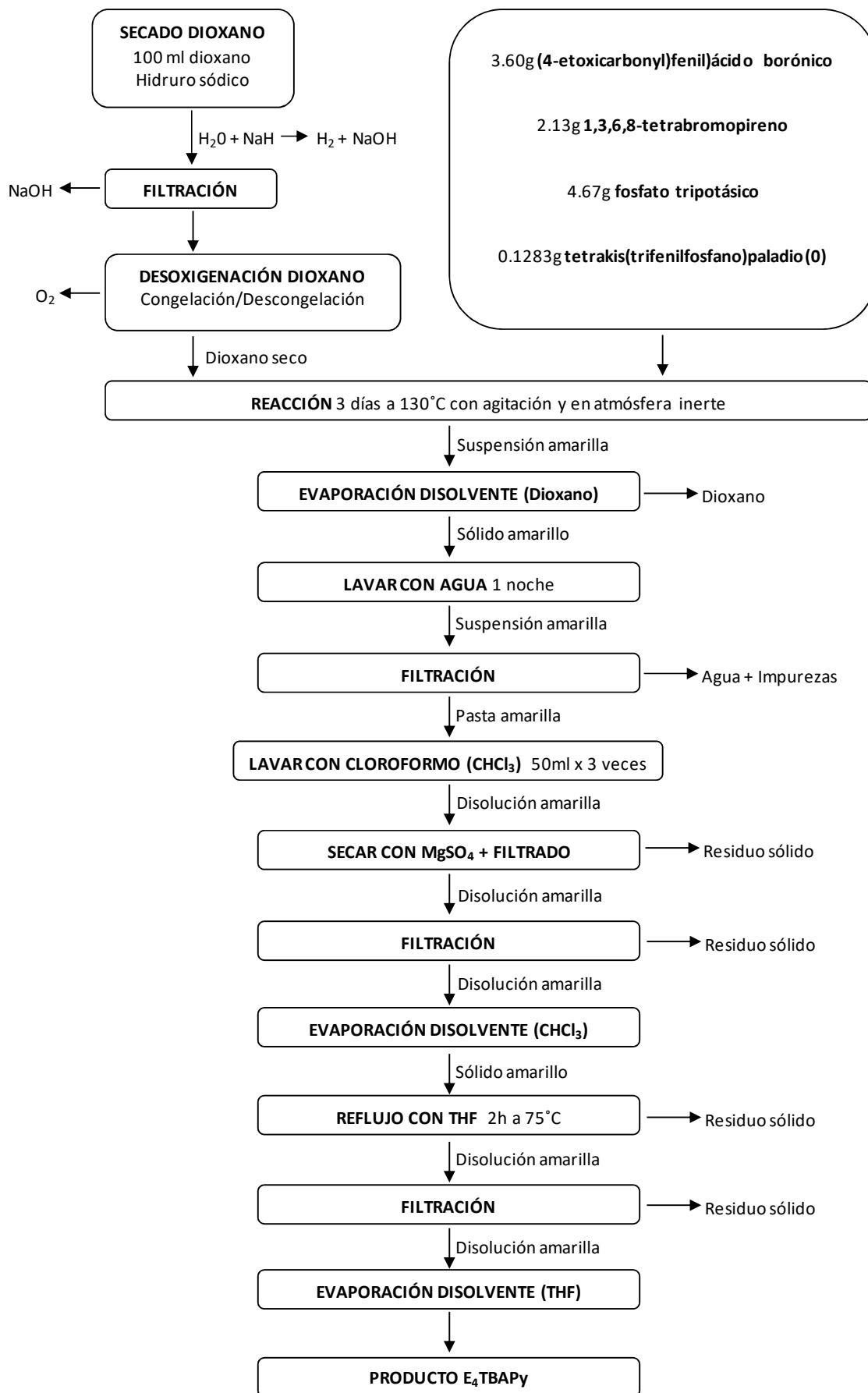


Figura 17. Diagrama de flujo. Esquema de la etapa I del proceso de síntesis del precursor del ligando.

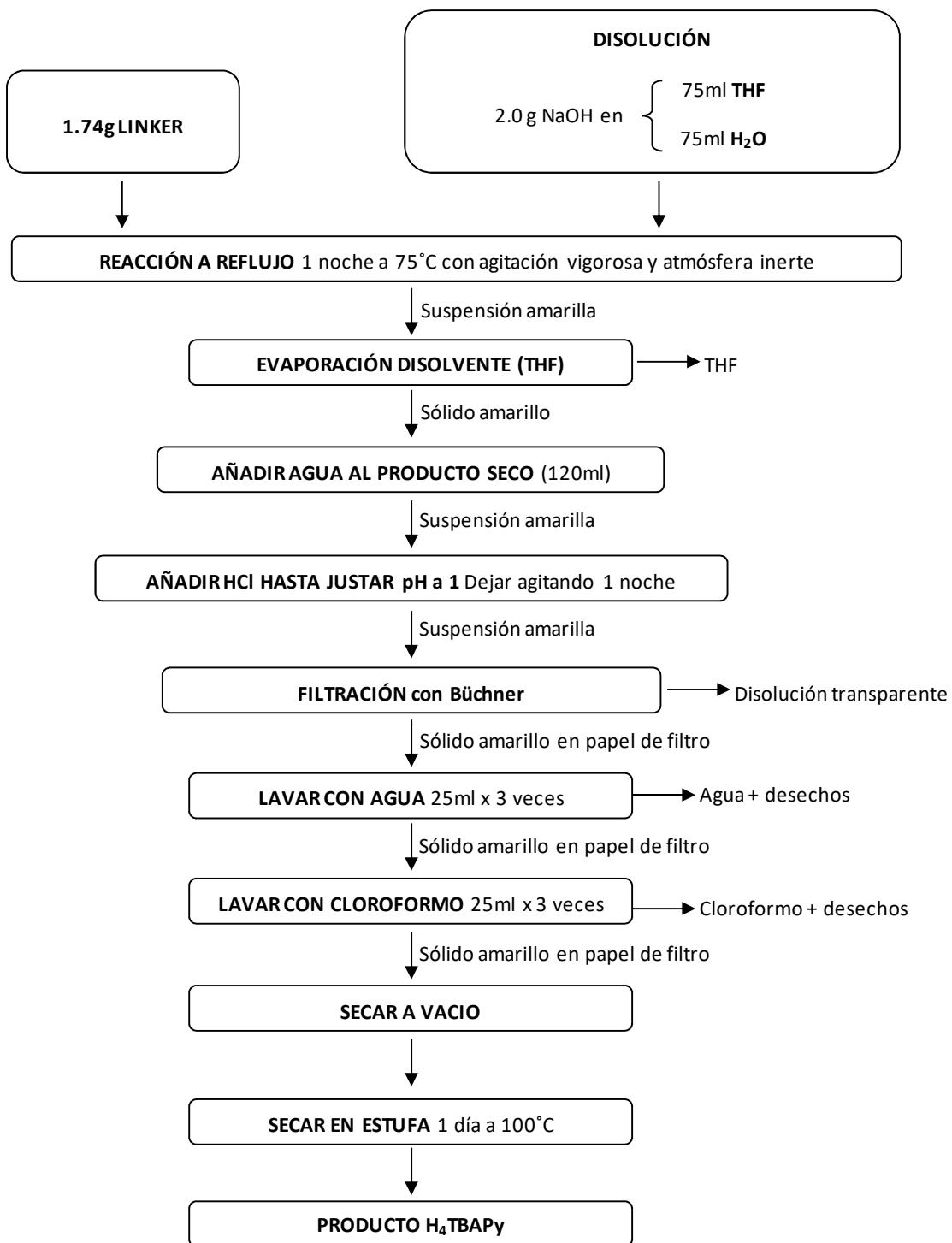


Figura 18. Diagrama de flujo. Esquema de la etapa II del proceso de síntesis del ligando.

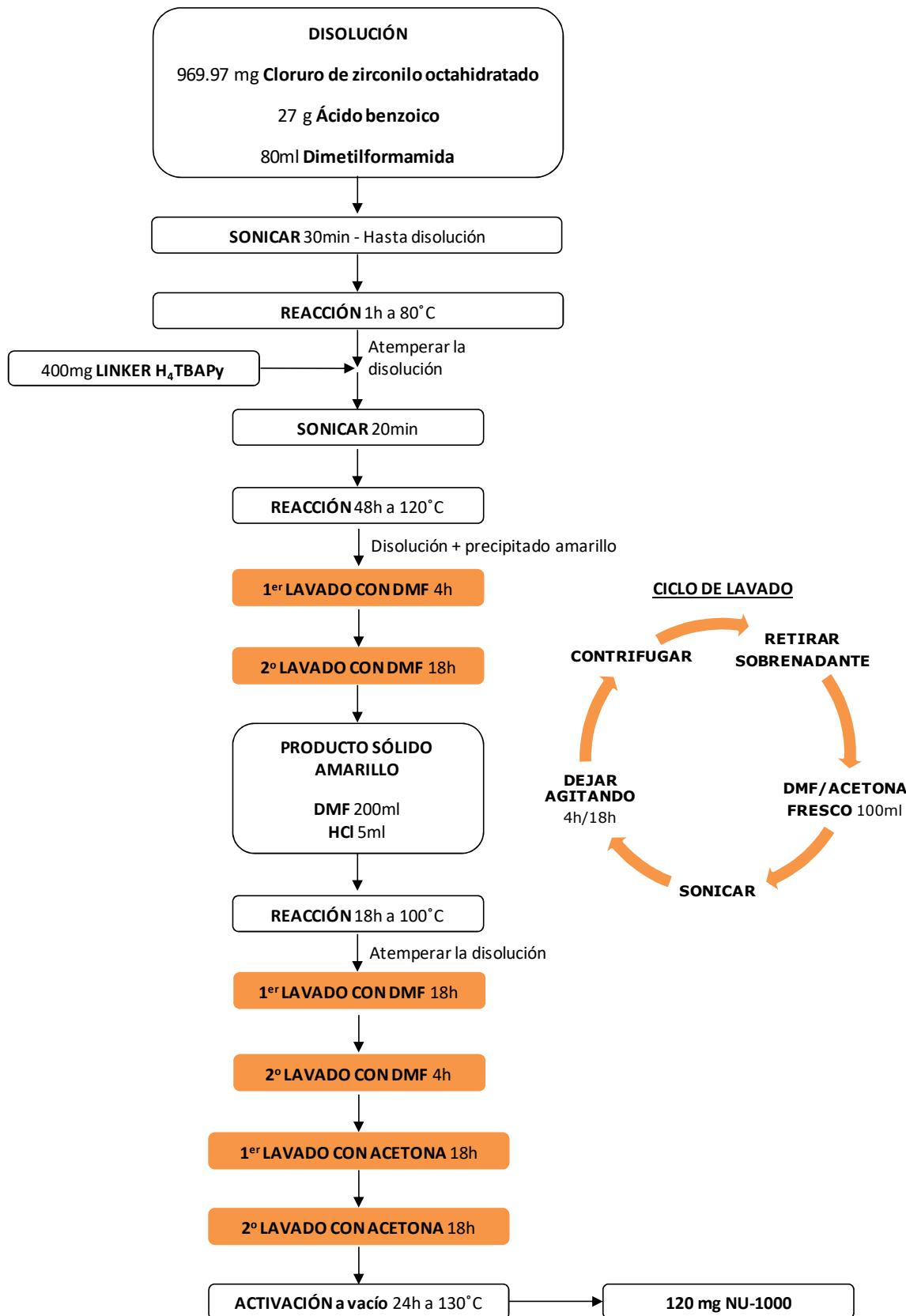


Figura 19. Diagrama de flujo. Esquema síntesis NU-1000.

3.5. Tabla comparativa entre métodos.

Síntesis PRECURSOR LIGANDO. Etapa I - Et ₄ TBAPy		
	SÍNTESIS REPORTADA [17]	SÍNTESIS PROPUESTA
Dioxano	20 ml	100 ml
1,3,6,8-tetrabromopireno	500 mg - 0.97 mmol	2130 mg - 4.12 mmol
(4-etoxicarbonil)fenil)borónico	1040 mg - 5.36 mmol	3600 mg - 18.56 mmol
Fosfato potásico	1100 mg - 5.18 mmol	4670 mg - 22.01 mmol
Tetrakis(trifenilfosfano)paladio(0)	30 mg - 0.026 mmol	128.3 mg - 0.11 mmol
Et₄TBAPy	580 mg	1720 mg
Síntesis LIGANDO. ETAPA II - H ₄ TBAPy		
	SÍNTESIS REPORTADA [17]	SÍNTESIS PROPUESTA
Ligando - Et ₄ TBAPy	580 mg - 0.73 mmol	1740 mg - 2.19 mmol
Hidróxido de sodio	1500 mg - 37.5mmol	2000 mg - 49.35 mmol
Tetrahidrofurano	50 ml	75 ml
Agua	50 ml	75 ml
H₄TBAPy	490 mg	1430 mg
Etapa síntesis NU-1000		
	SÍNTESIS REPORTADA [17]	SÍNTESIS PROPUESTA
Cloruro de zirconio	70 mg - 0.30 mmol	
Cloruro de zirconilo octahidratado		970 mg - 3.01 mmol
Ácido benzoico	2700 mg - 22.11mmol	27000 mg - 221.1 mmol
N,N-Dimetilformamida	8 ml	80 ml
Ligando - H ₄ TBAPy	40 mg - 0.059 mmol	400 mg - 0.59 mmol
N,N-Dimetilformamida	12 ml	200 ml
Ácido clorhídrico 8M	0.5 ml	5 ml
NU-1000	35 mg	120 mg
MEJORAS EN EL PROCESO Y ESCALADO		
<ul style="list-style-type: none"> Proceso de congelación/descongelación del dioxano frente a destilación, en la síntesis de Et₄TBAPy (etapa I). Reducción de un 18% del (4-etoxicarbonil)fenil)ácido borónico, en la síntesis de Et₄TBAPy. Se ha conseguido un escalado del precursor del ligando x3, aportando un margen entre lo que se sintetiza en esta etapa y lo requerido de ligando en la etapa siguiente. <ul style="list-style-type: none"> Reducción de un 56% del NaOH, en la síntesis del ligando (etapa II). Reducción del 44% en el disolvente utilizado (THF) en la etapa II (síntesis del ligando). Se ha conseguido un escalado en la etapa II (ligando H₄TBAPy) x3. Se ha conseguido un escalado x3 en la síntesis de NU-1000. En la síntesis de NU-1000, se aumentó la temperatura de activación en 10°C. 		

Tabla 1. Comparativa entre métodos. Reactivos y productos por etapas. Mejoras en el proceso.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se discutirán los resultados de caracterización de los distintos sólidos obtenidos en cada una de las etapas de síntesis descritas en la parte experimental, con la finalidad de conocer como están constituidos estos sólidos, su estructura, morfología, textura y estabilidad térmica; características y propiedades que es necesario conocer previamente a su aplicación. Como ya se ha comentado anteriormente, en el MOF NU-1000, la unidad básica que se repite para formar la red cristalina está constituida por ocho nodos de $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_4(OH)_4$ (SBU inorgánica) unidos por el ligando 1,3,6,8-tetrakis (p-ácido benzoico) pireno, H_4TBAPy (SBU orgánica). Se trata de un ligando que no es comercial (a diferencia de otros MOFs, como por ejemplo el Ui-68, cuyo ligando sí lo es), por lo que la síntesis del NU-1000 requiere como primer paso la preparación del ligando H_4TBAPy , que a su vez consta de dos etapas; (i) una primera fase en la que se sintetiza el compuesto 1,3,6,8-tetrakis(4-(etoxicarbonil)fenil)pireno (Et_4TBAPy) o precursor de ligando y (ii) una segunda etapa en la que se sintetiza el ligando final.

El resultado de la etapa de síntesis del precursor del ligando (Et_4TBAPy) fue la obtención de un sólido amarillo, que tras su caracterización estructural se utilizó como producto de partida en la síntesis del ligando final (H_4TBAPy), el cual también se obtuvo en forma de sólido amarillo. La determinación estructural de ambos materiales sólidos se realizó por Resonancia Magnética Nuclear de protón (1H -RMN). El espectro mono dimensional de protón (1H) da información del número y tipo de hidrógenos diferentes que hay en la molécula. La posición en el espectro (desplazamiento químico δ) determina el entorno químico del núcleo, y por tanto da información de grupos funcionales a los que pertenecen o que están cerca. La forma de la señal da información de los protones cercanos acoplados. La integral de cada señal se corresponde con el número de hidrógenos equivalentes (hidrógenos con el mismo entorno electrónico).

El espectro de protón (1H -RMN) del primer sólido sintetizado (precursor del ligando) se muestra en la figura 20. El 1H -RMN se realizó utilizando como disolvente deuterado cloroformo ($CHCl_3-d$) cuya señal se observa a 7.28 ppm. La molécula Et_4TBAPy (figura 20) consta de 6 tipos diferentes de hidrógenos. Los hidrógenos *tipo 1* correspondientes al grupo metilo ($-CH_3$) aparecen a campo alto (1,47 ppm). La señal correspondiente a estos protones se observa como un triplete porque estos se acoplan con dos hidrógenos del grupo metileno vecino ($-CH_2-$) e integra para 12 protones, ya que hay cuatro grupos metilo. A 4,47 ppm se observa la señal de los hidrógenos *tipo 2*, correspondiente al grupo metileno ($-CH_2-$), aparece como un cuadruplete puesto que estos hidrógenos ($-CH_2-$) se acoplan con los hidrógenos vecinos del grupo metilo ($-CH_3$). La señal integra para 8 protones indicando la presencia de 4 grupos metileno ($-CH_2-$) equivalentes. A campo bajo aparecen las señales correspondientes a los protones aromáticos. A 7,77 ppm se observa la señal correspondiente a los hidrógenos *tipo 3* ($-CH=$) que es un doblete por acoplamiento con el hidrógeno del grupo vecino $-CH=$ (hidrógeno *tipo 4*). A 8,03 ppm (hidrógeno *tipo 5*) y 8,17 ppm (hidrógeno

tipo 6) aparecen dos singletes que integran para 2 y 4 protones respectivamente. El doblete correspondiente a los protones tipo 4 aparece a 8.25 ppm e integra para 8 hidrógenos.

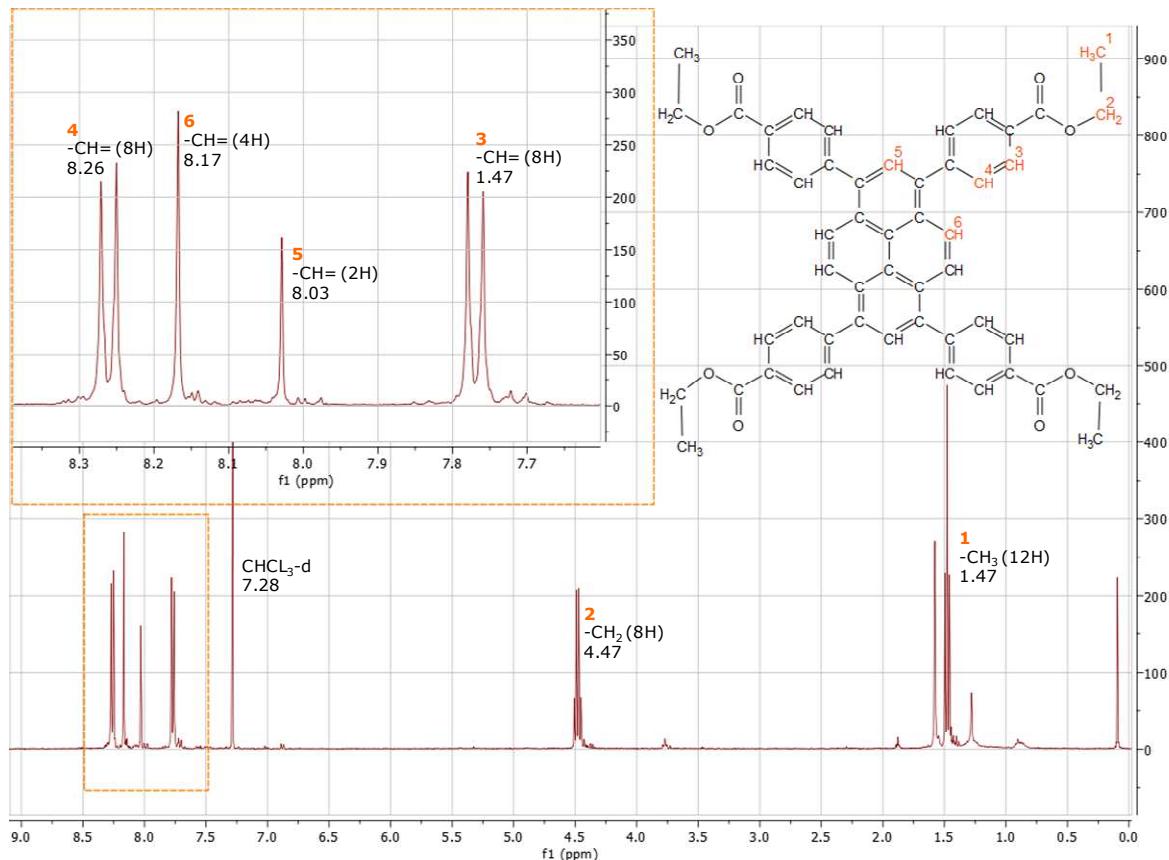


Figura 20. Espectro RMN del compuesto orgánico Et₄TBAPy.

Una vez verificado que se disponía del precursor del ligando (Et₄TBAPy) se procedió a la síntesis del ligando final, de acuerdo con lo descrito en la parte experimental, obteniéndose como resultado un sólido de color amarillo, cuyo espectro ¹H-RMN se muestra en la figura 21. En este caso se utilizó dimetilsulfóxido (DMSO-d6) como disolvente deuterado.

La principal diferencia entre el ligando final (H₄TBAPy) y el precursor de ligando (Et₄TBAPy) es que los grupos esteres (-COOEt) del Et₄TBAPy se han transformado en grupos ácidos (-COOH) en el ligando final. Por lo que, en el espectro de ¹H-RMN del ligando final (figura 21) desaparecen las señales correspondientes a los protones de los grupos etilo (campo bajo), y sólo se observan señales a campo alto, correspondientes a los protones aromáticos cuya asignación se muestra en la figura 21. La señal correspondiente al protón ácido del grupo carboxílico (-COOH) puede aparecer como una señal ancha a campo alto o incluso no observarse (como es el caso) debido a la presencia de puentes de hidrógeno en disolución. A 2.5 ppm se observa la señal de los protones del disolvente deuterado (DMSO-d6), mientras que la señal ancha a 3.4 ppm se atribuye a restos de agua presentes en la muestra.

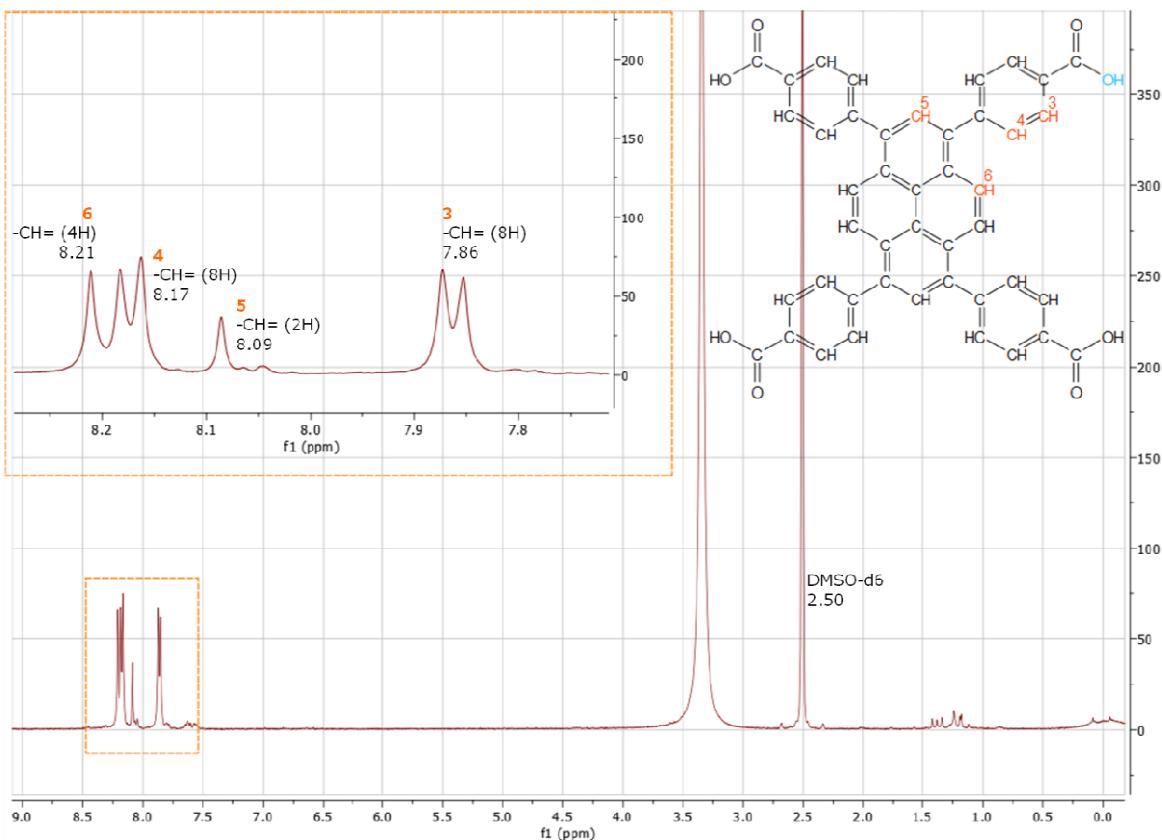


Figura 21. Espectro RMN del compuesto orgánico H₄TBAPy.

Una vez sintetizado y caracterizado el ligando, lo siguiente fue llevar a cabo la síntesis del NU-1000, según el protocolo descrito en la parte experimental (punto 3.3 del presente trabajo). El compuesto resultante fue un sólido de color amarillo, más oscuro que el ligando, que se caracterizó por distintas técnicas para poder determinar su estructura, su morfología, su textura y su estabilidad térmica.

De acuerdo con lo publicado en bibliografía, se decidió utilizar el RMN de protón como primera técnica de elucidación estructural del sólido. Sin embargo, en este caso no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que para la caracterización por RMN es necesario disolver el producto en un disolvente deuterado; el problema del NU-1000 es su baja solubilidad, incluso en ácido sulfúrico caliente, de modo que, debido a la naturaleza sólida y cristalina del producto final y como consecuencia de la ya citada baja solubilidad, que impidió su caracterización por RMN, se optó por utilizar como primera técnica de caracterización estructural del material el método de Difracción de Rayos X (XRD, "X-Ray Diffraction"). Este método en general, y en particular la difracción de rayos X de polvo cristalino, es el único método analítico capaz de suministrar información sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único (huella dactilar). Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad.

El difractograma de rayos x en polvo del material sólido obtenido en la reacción de síntesis del MOF, confirma la estructura cristalina característica de NU-1000, como se puede deducir

de la comparación con el patrón simulado descrito en bibliografía para este compuesto [9], como se muestra en la figura 22.

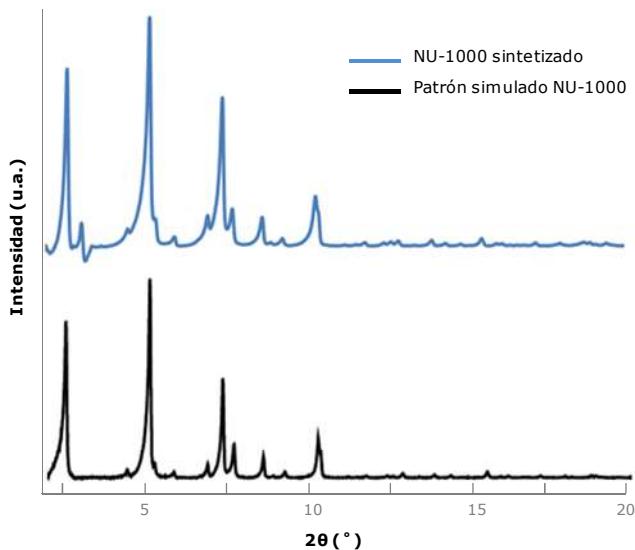


Figura 22. Difractograma de rayos X de polvo del material NU-1000.

El resultado obtenido de la difracción de rayos X permitió concluir que el escalado de la síntesis del MOF desarrollado en este trabajo se realizó con éxito y que efectivamente el sólido amarillo obtenido se trata de NU-1000.

El siguiente paso después de la determinación estructural fue su caracterización morfológica mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, "Scanning Electron Microscopy"), la cual permite determinar tanto la forma como el tamaño de partícula. La figura 23 muestra imágenes de SEM a diferentes aumentos (10 y 4 μm), que reflejan la homogeneidad de los cristales (figura 23 a). Se trata de cristales con forma acicular y terminación hexagonal, cuya longitud más larga varía de 2 a 10 μm (figura 23 b). Estos resultados están en concordancia con los datos descritos en bibliografía [9] [17].

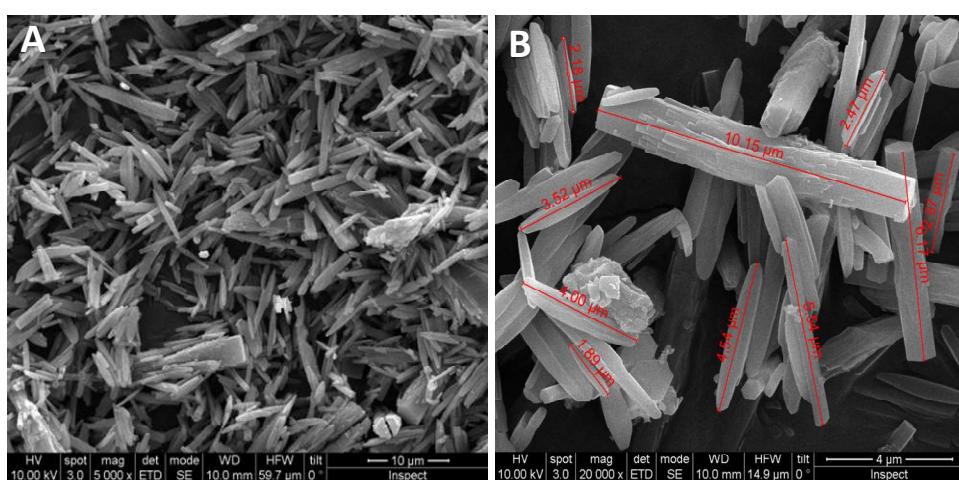


Figura 23. Imágenes de SEM a diferentes aumentos a) 10 μm y b) 4 μm correspondientes al NU-1000.

Las propiedades texturales del material, fueron evaluadas mediante isotermas de adsorción/desorción de N_2 . Del análisis y tratamiento de los datos de la isoterma se puede obtener el tamaño de poro, el volumen de poro y la superficie específica. La figura 24 a

muestra la isoterma obtenida para el NU-1000 sintetizado. Este material presenta una isoterma tipo IV que corresponde a adsorción en mult capas sobre materiales porosos. Se caracteriza por la presencia de una rama horizontal (saturación) y en este caso no presenta ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen el mismo camino) indicando la presencia de poros con forma regular. El ciclo de histéresis aparece en materiales que poseen poros irregulares. La isoterma de adsorción muestra dos subidas pronunciadas; la primera a presiones relativas bajas (menor a 0.1) indicativa de la presencia de poros pequeños (microporos) y una segunda a presiones relativas mayores, entre 0.2 y 0.3, característica que indica la presencia de poros mayores (mesoporos). De acuerdo con la figura 24 b el tamaño de los poros está en torno a 9.72 Å (los más pequeños), que se corresponderían con los poros de geometría triangular y poros más grandes de aproximadamente 25.06 Å, correspondientes a poros hexagonales. Estos valores están de acuerdo con los reportados en bibliografía, citados con anterioridad en la introducción (punto 1.2); y son 8 Å y 31 Å. El volumen de poro se toma del valor total de N₂ adsorbido a una presión relativa igual a 0.81 y tiene un valor de 1.72 cm³/g. El área superficial, realizando el análisis de datos BET, es de 2745 m²/g. Ambos valores están en el rango de los datos reportados en bibliografía para este material [17] [18].

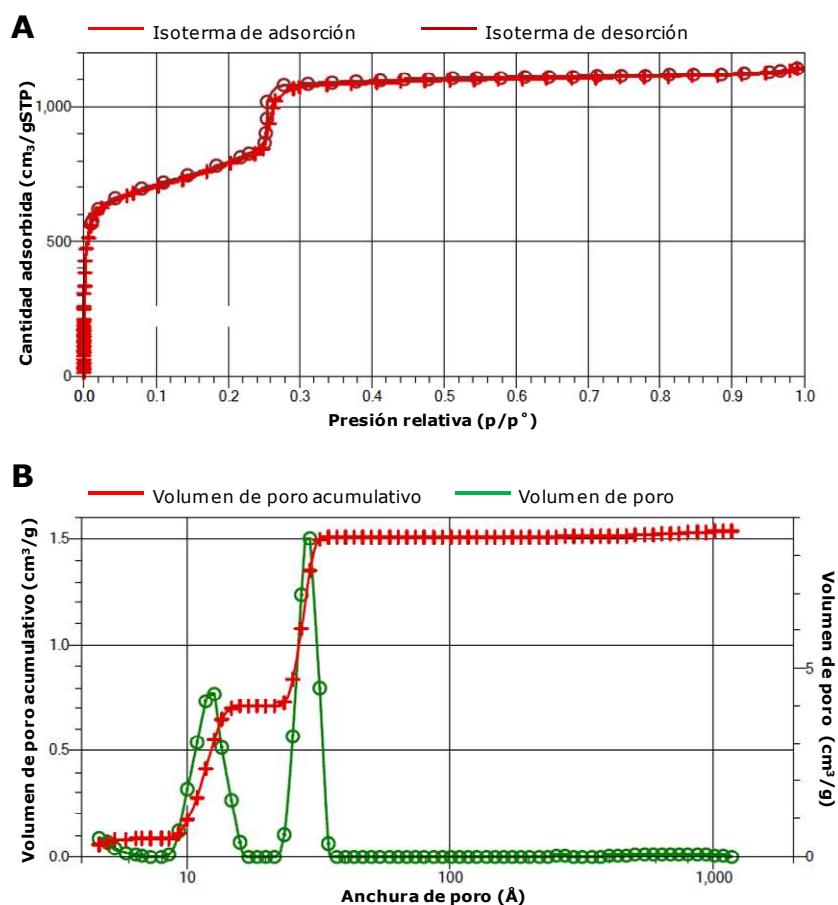


Figura 24. a) Isoterma de adsorción/desorción de N₂ y b) distribución del tamaño de poro correspondiente al material NU-1000.

La estabilidad térmica del MOF se estudió analizando la pérdida de peso en función de la temperatura por Análisis Termogravimétrico (TGA, "Thermo-Gravimetric Analysis"). Los

perfíles de estabilidad térmica TG-DGT obtenidos se muestran en la figura 25. Se observan dos caídas de peso, la primera del 10% entre 100 y 300 °C correspondiente a la perdida de trazas de DMF retenidas en la estructura y que quedan residuales incluso después del proceso de activación del MOF y la segunda asociada a un pico de DTG en el rango de 390-450 °C, que se atribuye a la perdida de ligando orgánico y equivale a una pérdida de peso de aproximadamente el 70%. Este valor sería muy similar al obtenido en la bibliografía (62%) [17] [19].

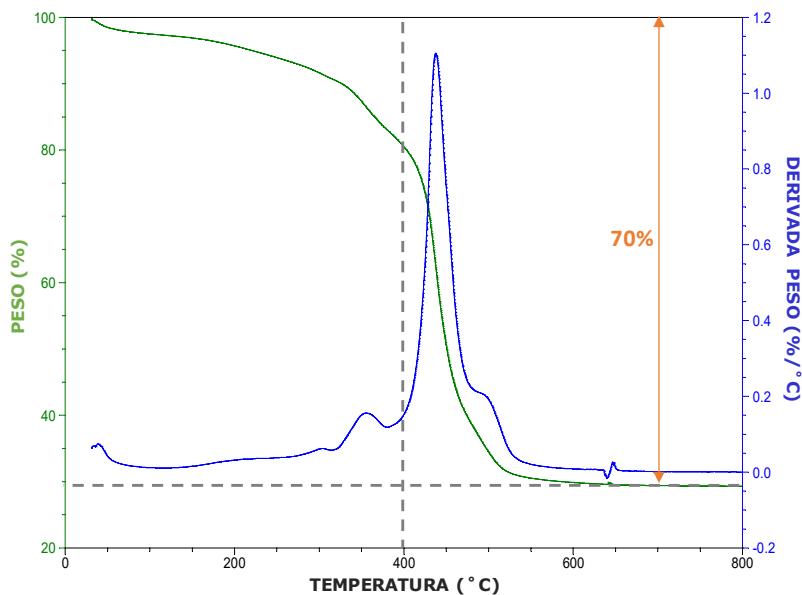


Figura 25. Diagrama TGA de la muestra de NU-1000.

Los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización empleadas, permiten concluir que el sólido final obtenido se trata del MOF NU-1000 y que el proceso de escalado desarrollado ha permitido escalar 3 veces el proceso de síntesis descrito en bibliografía [17].

5. CONCLUSIONES

Como conclusión principal del trabajo cabe destacar que las partículas de MOF NU-1000 preparadas han resultado estar correctamente sintetizadas y activadas; quedando confirmada, en primer lugar, la estructura del ligando H₄TBAPy mediante Resonancia Magnética Nuclear, para finalmente verificar de manera satisfactoria la estructura cristalina de NU-1000 mediante análisis de Difracción de Rayos X y cuyas propiedades texturales y morfológicas coinciden con las descritas en bibliografía para este tipo de material. Esto permite verificar que el protocolo de escalado del MOF NU-1000 desarrollado en este trabajo resulta viable y reproducible a escala de laboratorio.

Este trabajo ha aportado al grupo de investigación la posibilidad de obtención de NU-1000 en cantidades superiores (escalado x3) a las descritas en bibliografía [17], solucionando los problemas que hasta el momento se habían encontrado en su aplicación debido a la poca cantidad obtenida en previas síntesis, lo que permitirá en un futuro la evaluación de las propiedades específicas de adsorción de este material y estudiar los procesos de hidrólisis de agentes de guerra química en fase gas en condiciones ambientales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] By B. Seyyedi, "**Metal-Organic Frameworks: A New Class of Crystalline Porous Materials**". Johnson Matthey. Technology Review. 2015, 59, (2), 123–125.
- [2] Felipe Gándara, "**Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades**". Investigación Química. Real Sociedad Española de Química. An. Quím. 2012, 108(3), 190–196.
- [3] Norbert Stock and Shyam Biswas, "**Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites**". Chemical Reviews. ACS Publications. Chem. Rev. 2012, 112, 933–969.
- [4] Ricardo F. Mendes and Filipe A. Almeida Paz, "**Transforming metal-organic frameworks into functional materials**". Royal Society of Chemistry.
- [5] Omar M. Yaghi, Michael O'Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi and Jaheon Kim, "**Reticular synthesis and the design of new materials**". Review article. NATURE | VOL 423 | 12 JUNE 2003.
- [6] Inés Gutierrez Fernandez, "**Aplicación de Materiales Nanoestructurados Metal-Órganicos (MOFs) en Procesos de Adsorción y Catálisis Heterogénea**". Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo.
- [7] Isadora Berlanga, "**Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D Y 2D**". Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.
- [8] Joseph T. Hupp and Kenneth R. Poeppelmeier, "**Better Living Through Nanopore Chemistry**". SCIENCE | VOL 309 | 23 SEPTEMBER 2005.
- [9] Timothy C. Wang, Nicolaas A. Vermeulen, In Soo Kim, Alez B. F. Martinson, J. Fraser Stoddart, Joseph T. Hupp and Omar K. Farha, "**Scalable synthesis and post-modification of a mesoporous metal-organic framework called NU-1000**". Nature Protocols | VOL.11 NO.1 | 2016.
- [10] Kranthi Kumar Gangu, Suresh Maddila, Saratchandra Babu Mukkamala, Sreekantha B. Jonnalagadda, "**A review on contemporary Metal-Organic Framework materials**". Inorganica Chimica Acta.
- [11] Cubillas, P. & Anderson, M.W, "**Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation**".
- [12] Muhammad Bilal, Muhammad Adeel, Tahir Rasheed, Hafiz M.N. Iqbal, "**Multifunctional metal-organic frameworks-based biocatalytic platforms: recent developments and future prospects**". Review article. Journal of Materials Research and Technology.

- [13] Yan Bai, Yibo Dou, Lin-Hua Xie, William Rutledge, Jian-Rong Li and Hong-Cai Zhou, **“Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications”**. Review article. Royal Society of Chemistry.
- [14] Timur Islamoglu, Ken-ichi Otake, Peng Li, Cassandra T. Buru, Aaron W. Peters, Isil Akpinar, Sergio J. Garibay and Omar K. Farha, **“Revisiting the structural homogeneity of NU-1000, a Zr-based metal-organic framework”**. CrisEngComm. The Royal Society of Chemistry.
- [15] Riki J. Drout, Lee Robison, Zhijie Chen, Timur Islamoglu and Omar K. Farha, **“Zirconium Metal–Organic Frameworks for Organic Pollutant Adsorption”**. Trends in Chemistry.
- [16] Idan Hod, Pravas Deria, Wojciech Bury, Joseph E. Mondloch, Chung-Wei Kung, Monica So, Matthew D. Sampson, Aaron W. Peters1, Cliff P. Kubiak, Omar K. Farha y Joseph T. Hupp, **“A porous proton-relaying metal-organic framework material that accelerates electrochemical hydrogen evolution”**. Nature Communications. Article. 6:8304 | DOI: 10.1038.
- [17] Joseph E. Mondloch, Wojciech Bury, David Fairen-Jimenez, Stephanie Kwon, Erica J. DeMarco, Mitchell H. Weston, Amy A. Sarjeant, SonBinh T. Nguyen, Peter C. Stair, Randall Q. Snurr, Omar K. Farha and Joseph T. Hupp, **“Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework”**, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013), no. 28, 10294-10297.
- [18] Anna M. Plonka, Qi Wang, Wesley O. Gordon, Alex Balboa, Diego Troya, Weiwei Guo, Conor H. Sharp, Sanjaya D. Senanayake, John R. Morris, Craig L. Hill, Anatoly I. Frenkel, **“In Situ Probes of Capture and Decomposition of Chemical Warfare Agent Simulants by Zr-Based Metal Organic Frameworks”**, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017), 599-602, REF Nat. Protocol. 11 (2016), 149.
- [19] Omar K. Farha, A. Özgür Yazaydın, Ibrahim Eryazici, Christos D. Malliakas, Brad G. Hauser, Mercouri G. Kanatzidis, SonBinh T. Nguyen, Randall Q. Snurr and Joseph T. Hupp **“De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities”**, Nat. Chem. 2 (2010), 944-948.