

7. ANEXOS

ANEXO I

LISTADO DE ABREVIATURAS

| <i>Abreviatura</i> | <i>Significado</i> |
|--|--|
| MOF | Red metal-orgánica |
| SBU | Unidad básica de construcción |
| M-L | Enlace metal-ligando |
| COVs | Compuestos orgánicos volátiles |
| Zr-MOF | Redes metal-orgánicas conteniendo zirconio |
| TBAPy | Término general del ligando de NU-1000 |
| NFP | Películas y partículas nanoestructuradas |
| H₄TBAPy | 1,3,6,8-tetrakis(p-ácido benzoico)pireno |
| Et₄TBAPy | 1,3,6,8-tetrakis(4-(etoxicarbonyl)fenil)pireno |
| Pd(PPh₃)₄ | Tetrakis(trifenilfosfano) de paladio(0) |
| THF | Tetrahidrofurano |
| BzOH | Ácido benzoico |
| DMF | Dimetilformamida |
| BET | Brunauer, Emmet y Teller |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| XRD | Difracción de rayos X |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| TGA | Análisis termogravimétrico |

ANEXO II

TABLA DE REACTIVOS

| Nombre Compuesto | Fórmula | Nº CAS | Proveedor | Estado | Pureza |
|--|--|---------------|------------------|---------------|---------------|
| Ácido (4-etoxicarbonyl)fenil borónico | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ | 4334-88-7 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | 99.99% |
| 1,3,6,8-tetrabromopireno | $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_4$ | 128-63-2 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | 97% |
| Potasio fosfato tribásico | K_3PO_4 | 7778-53-2 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | >98% |
| Tetrakis (trifenilfosfina) paladio(0) | $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ | 14221-01-3 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | >99% |
| Dioxano | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 132-91-1 | SIGMA-ALDRICH | Líquido | 99.8% |
| Hidruro de sodio | NaH | 7646-69-7 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | 90% |
| Cloroformo | CHCl_3 | 67-66-3 | SIGMA-ALDRICH | Líquido | 99.5% |
| Sulfato de magnesio | MgSO_4 | 7487-88-9 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | 99.99% |
| Tetrahidrofurano | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | 109-99-9 | SIGMA-ALDRICH | Líquido | 99.9% |
| Hidróxido de sodio | NaOH | 1310-73-2 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | >98% |
| Ácido clorhídrico | HCl | 7647-01-0 | SCHARLAU | Líquido | 37% |
| Cloruro de zirconilo octahidratado | $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 13520-92-8 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | 98% |
| Ácido benzoico | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | 65-85-8 | SIGMA-ALDRICH | Sólido | >99.5% |
| N,N-Dimetilformamida | $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ | 68-12-2 | SIGMA-ALDRICH | Líquido | >99.8% |
| Acetona | CH_3COCH_3 | 67-64-1 | SCHARLAU | Líquido | >99.99% |

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. Fundamento teórico.

A continuación, se describe brevemente el fundamento teórico de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo de este Trabajo Fin de Máster.

Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)

La microscopía electrónica de barrido, SEM, proporciona información sobre la morfología y topología del sólido objeto de estudio. Como se puede observar en la figura 1, el rango de acción de esta técnica es muy amplio.

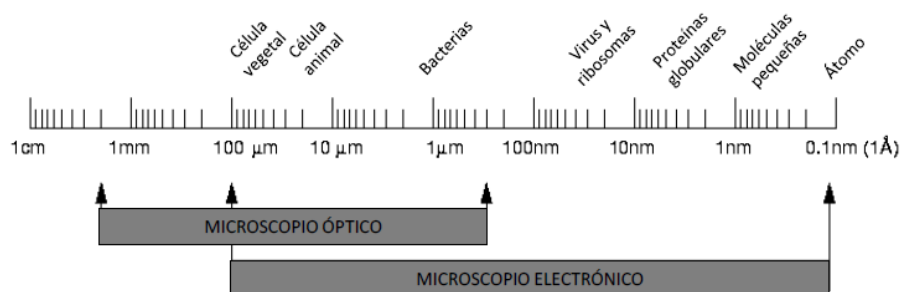


Figura 1. Intervalo que abarca el microscopio óptico y el microscopio electrónico.

La muestra es barrida por un haz de electrones, el cual está enfocado con precisión. Esta muestra (salvo que ya sea conductora) está recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. Una vez alcanza el haz la superficie de la muestra, la interacción que se produce entre los electrones y el sólido genera principalmente distintas partículas, tales como, electrones retrodispersados, electrones secundarios, radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. Gracias a la presencia de detectores en el interior del microscopio se recoge la energía y se transforma en distintas imágenes y datos.

Las imágenes fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido modelo FEI FEC F-Inspect.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la herramienta analítica que proporciona mayor información estructural y estereoquímica en un tiempo asequible. Permite identificar moléculas, determinar su estructura o estudiar procesos dinámicos. Es un método espectroscópico de análisis no destructivo que se basa en la absorción de energía de radiación electromagnética por parte de los núcleos atómicos que tienen un momento magnético. Dicha absorción ocurre a frecuencias características que dependen del tipo de

núcleo y del entorno molecular en que se encuentran; teniendo solo lugar en presencia de un campo magnético intenso (Figura 2).

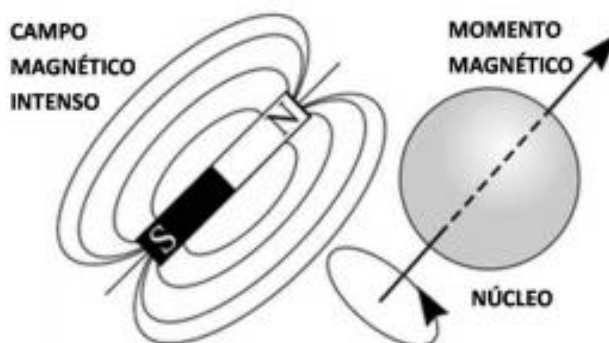


Figura 2. Esquema del fundamento de la RMN

Los momentos magnéticos de los distintos núcleos, en presencia de un campo magnético externo, se alinean respecto a dicho campo. Solo cuando se les aplica un pulso de radiofrecuencia perpendicular al campo magnético externo, se les aparta del estado de equilibrio y así se observa su vuelta al mismo y se detecta la señal que genera.

Difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction)

El método de difracción de rayos X es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. De modo que pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado de todo esto es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \text{ [Ec. A1]}$$

Donde:

λ : Longitud de onda de los rayos X.

n: Orden de la difracción

θ : Angulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

d: Distancia interplanar del cristal

Análisis termogravimétrico (Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)

Gracias al análisis termogravimétrico se puede conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales objeto de estudio y las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros (mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno). 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. Durante el experimento, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente, de forma lineal con el tiempo). 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. 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. El equipo empleado, en este caso, fue un TGA Q5000 V3.17 Build 265. La cantidad de muestra utilizada en el análisis fue de 2.1010 mg. Se trató con una rampa de 5°C/min de 40°C a 800°C.

Adsorción/desorción de nitrógeno

Se utiliza la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno en la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de este área determina, por ejemplo, como de rápido se quema un sólido, cuánto de pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, o como de efectivo es en la eliminación de un contaminante. Esta técnica o también conocida como método BET (Brunauer, Emmet y Teller, quienes lo desarrollaron) consiste en la formación de monocapas y se basa en la adsorción de nitrógeno. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas absorbidas en fase gaseosa y la presión, a temperatura constante (77K), se puede recoger en una isoterma de adsorción. Hay 6 tipos de isoterma de adsorción (figura 3). Siendo la isoterma de tipo IV la característica de sólidos mesoporosos, cuyo rasgo distintivo es su lazo de histéresis.

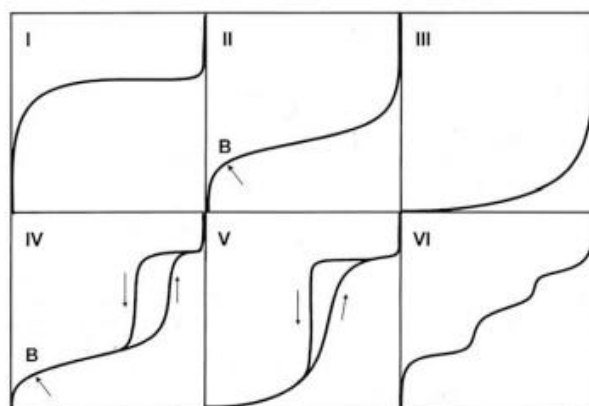


Figura 3. Tipos de isoterma de adsorción.

Estas isotermas informan directamente del volumen absorbido a una determinada presión y permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. El método de cálculo se basa en la representación de la isoterma en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

donde V es el volumen de gas absorbido en condiciones normales y a una presión parcial P del adsorbato, P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Conocido el volumen de gas absorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área superficial (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 absorbida. El equipo utilizado ha sido el ASAP 2020 V3.0