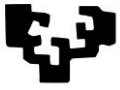
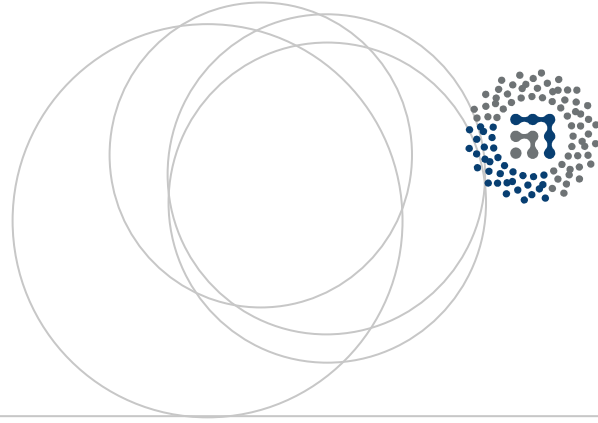


eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana

Kimikako Gradua

# Sistema metal-organiko hedatuak

Egilea:

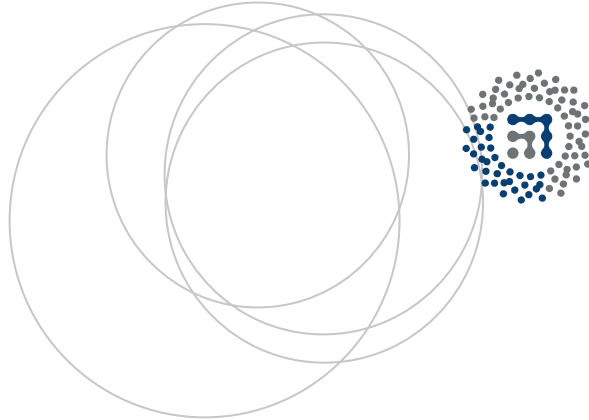
Xabier Telleria Allika

Zuzendariak:

Oscar Castillo Garcia

Garikoitz Beobide Pacheco





# GRADU AMAIERAKO LANA

## KIMIKAKO GRADUA

# Sistema metal-organiko hedatuak

**XABIER TELLERIA ALLIKA-K AURKEZTUTAKO MEMORIA**

MATRIKULAZIO ETA DEFENTSA DATA: 2015ko ekainaren 23a

ZUZENDARIA: Oscar Castillo Garcia

ZUZENDARIKIDEA: Garikoitz Beobide Pacheco

SAILA: Kimika Ez-Organikoa

## AURKIBIDEA

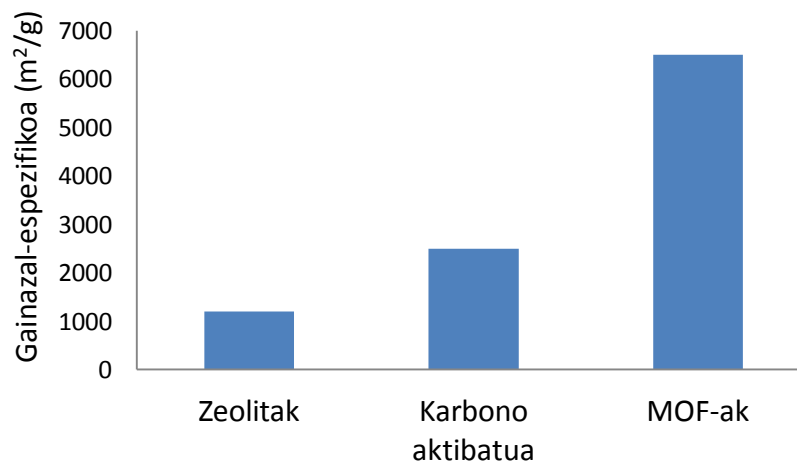
1. SARRERA ETA HELBURUA .....	1
1.1 SISTEMA METAL-ORGANIKO POROTSUAK: DEFINIZIOA .....	1
1.2 Cu(II) KATIOIA NODO METALIKO GISA.....	3
1.3 MOLEKULA ORGANIKOAK ESTEKATZAILE MODUAN .....	5
1.3.1 Adenina estekatzaile organiko gisa.....	6
1.3.2 Azido azetikoaren base konjokatua estekatzaile organiko gisa .....	6
1.3.3 Azido trimesikoaren base konjokatua estekatzaile organiko gisa.....	7
1.4 LANAREN HELBURUA.....	7
2. GARAPENA .....	9
2.1 DOIKETA ETA KALKULUEN OINARRI KIMIKO-FISIKOAK.....	9
2.1.1 Adsortzio isotermak: bet eredu eta bero isosterikoak .....	9
2.1.2 Poro tamainaren distribuzioa .....	9
2.1.3 Kalkulu konputazionalak: DFT, L-J 12-6 potentzialak, indar eremuak eta <i>Grand Canonical Monte-Carlo (GCMC)</i> kalkuluak.....	10
2.1.4 Lagin polikristalinoen gaineko X-izpien difrakzioa eta Rietveld metodoaren bidezko doiketa .....	11
2.2 ERREAKTIBO KIMIKOAK, TEKNIKA INSTRUMENTALAK ETA TRESNA KONPUTAZIONALAK .....	12
2.2.1 Erreaktibo kimikoak.....	12
2.2.2 Teknika instrumentalak.....	13
2.2.3 Tresna konputazionalak .....	14
2.3 EGITURA KRISTALINOEN DESKRIBAPENA ETA POROSITATE TEORIKOA .....	14
2.3.1 CuACEADE sistemaren deskribapena.....	14
2.3.2 GCMC kalkulu bitartez burututako CuACEADE sistemaren adsortzio leku teorikoen deskribapena eta gainazal-area maximoa .....	15
2.3.3 HKUST-1 sistemaren deskribapena.....	19
2.4 LAN SINTETIKOA .....	21
2.4.1 Sintesi-bideak .....	21
2.4.2 CuACEADE sistemaren sintesiak.....	23
2.4.3 HKUST-1 sistemaren sintesiak .....	25
2.4.4 Erreakzioen etekinak.....	26
2.5 LAGINEN EZAUGARRITZEA .....	29

2.5.1 X-izpien difrakzioa: difraktogramen tratamendua eta gelaxken indexazioa .....	29
2.5.2 Adsortsio-isotermak: gainazal espezifikoa eta bero isosterikoen determinazioa.	32
3. ONDORIOAK.....	40
3.1 CuACEADE SISTEMA .....	40
3.2 HKUST-1 SISTEMA .....	42
4. BIBLIOGRAFIA .....	43
5. ERANSKINA: SINTESI-BIDEEN KODEAK .....	46

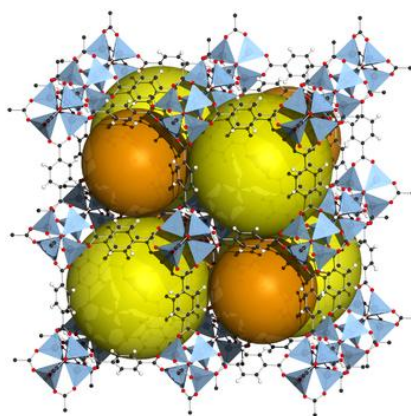
# 1. SARRERA ETA HELBURUA

## 1.1 SISTEMA METAL-ORGANIKO POROTSUAK: DEFINIZIOA

Trantsizio-metalen koordinazio konposatuaren artean hiru dimentsiotan hedatzen diren sistema metal-organikoak badaude. Hauetan, karga positibodun ioi metalikoak haien artean karga negatibodun molekula organikoen (estekatzaileen) bidez lotzen dira; horrela espazioan zehar egitura ordenatuak eratzen dira.<sup>1</sup> Lan honetan hiru dimentsiotan hedatu eta porotsuak diren sistemak aztertu dira. Konposatu mota hauei sare metal-organikoak (MOF, *Metal-Organic Frameworks*) deitzen zaie eta hauen poro tamaina mikroporo (<2 nm) eta mesoporo (2-50 nm) artean izaten da.<sup>2</sup> Solido hauen ezaugarri bereizgarriena beren porotasuna da, izan ere, gainazal areari dagokionez gaur egun dauden material porotsuenak dira.<sup>3</sup> 1.1 irudian ikus daitekeenez, zeolitak edo karbono aktibatuekin alderatuta, MOF-en azalera espezifiko askoz handiagoa da.

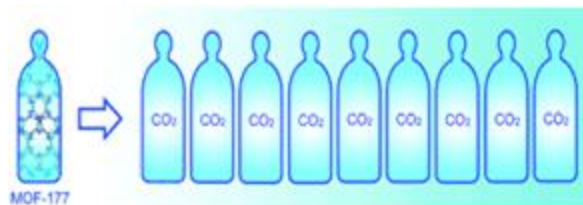


1.1 irudia: material porotsu klasikoaren (zeolitak eta karbono aktibatua) eta gaur egun *record*-a duen MOF-aren gainazal espezifikoak.

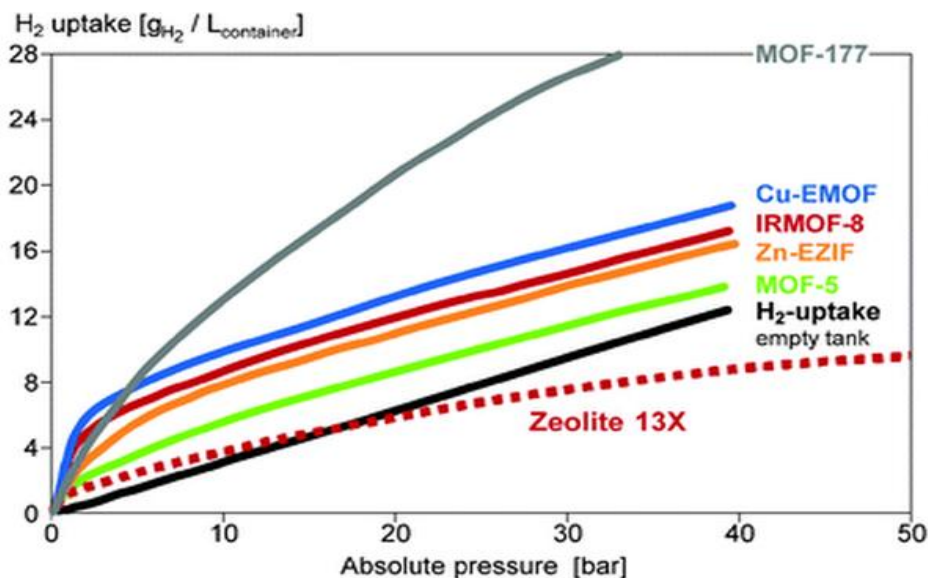


1.2 irudia: [Zn<sub>4</sub>O(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] formula duen MOF-5 deritzonaren egitura kristalinoaren eredu. Koloretako esferak MOF-ak dituen poroak adierazten dituzte.

Konposatu hauen porositateak eta poroen ezaugarri kimiko-fisikoek aplikazio anitz ahalbideratzen dituzte, adibidez: gasen banaketa edo adsortzio selektiboa, katalisia, sentsoreak eta abar. Interesgarrienetarikoena hidrogeno-ekonomian izan lezaken rolean datza. Dihidrogenoa errekuntza-bero handia duen erregaia da ( $\Delta H^0_k = -285.8$  kJ/mol); hala ere, gas oso arina da (2 g/mol) eta biltegitratze-prozesu tradizionalak arrisku handia dute; izan ere, presio altupeko biltegitratzea beharrezkoa da. Baldintza estandarretan ( $P = 1$  atm,  $T = 298$ K), litro bateko ontzi batean metatzen den hidrogenoa erretzerakoan, 11.69 kJ energia askatzen da. Gasolinaren ordez hidrogenoa erabiliko balitz, 100 km bidaiatzeko<sup>4,5</sup> baldintza estandarretan  $14 \cdot 10^3$  L-ko ontzia erabili beharko da (ez da batere praktikoa) edo 50 litroko ontzian 280 atm-ko presiopean gorde beharko litzateke. Hemen dator MOF-en ekarpena: erregai-gasa material hauen poroetan adsorbatzen da eta kantitate bera biltzeko beharrezkoa den presioa asko murrizten da. Horrela, pilaketa-sistema seguruagoa da. MOF-177 konposatuaren adibidea 1.3 irudian ikus daiteke.



1.3 irudia: presio jakin batean, MOF-177 solidoan adsorbatutako CO<sub>2</sub> gas kantitatea berdintzeko, presio berean bederatzita botila baliokide beharko lirateke.

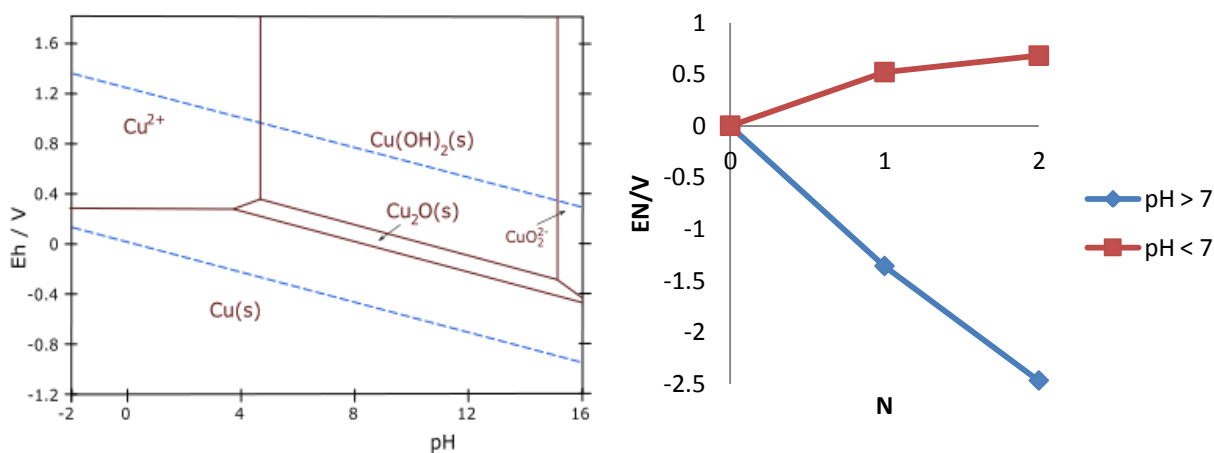


1.4 irudia: H<sub>2</sub> gasa biltegitratzeko erabilitako material mikroporodunak. Ikus daitekeenez, biltegitratze-ontzi hutsarekin konparatuz, presio jakin baterako irudiko MOF guztiek hidrogenoa biltzeko ahalmen handiagoa daukate.

## 1.2 Cu(II) KATIOIA NODO METALIKO GISA

Esan den moduan, MOF-ek osagai nagusi bi dituzte: nodo metalikoak eta estekatzaile organikoak. Hauen konbinaziotik: egitura, propietate eta aplikazio desberdinak dituzten solidoak era daitezke. Lan honetan zentro metaliko gisa kobre(II) katioia erabili izan da. Metal hau erabiltzeak hainbat abantaila ditu: alde batetik lehen serieko trantsizio metala izanik nahiko arina da; horrela, berarekin eraturiko materialen gainazal espezifikoa (gainazala masa unitateko) geometria bera izango lituzketen beste metal astunagoena (paladioa edo platinoa esate baterako) baino handiagoa da.

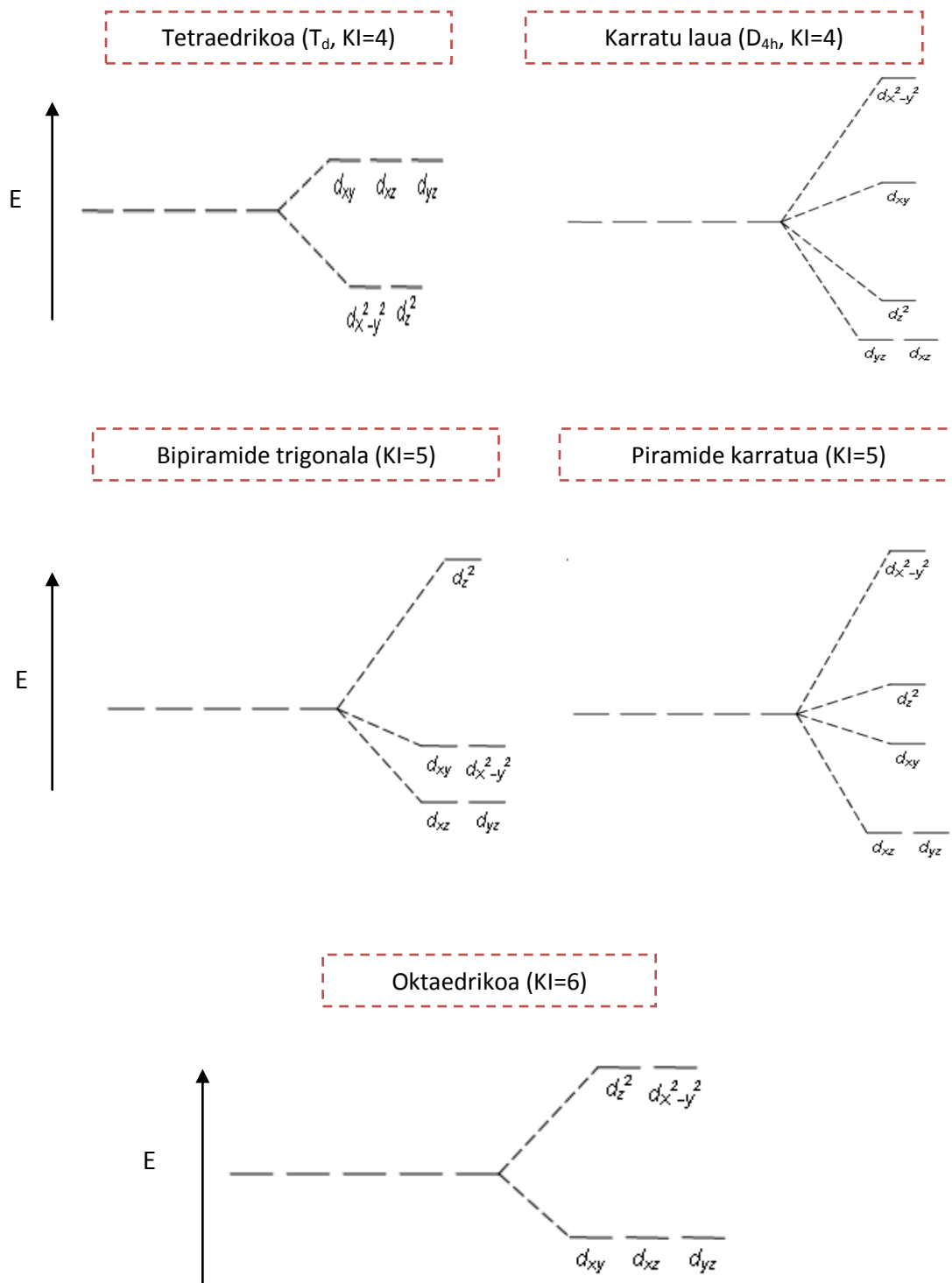
Kobrea 11. taldeko elementua da eta metal nobletzat hartzen da. Naturan, besteak beste: mineral natibo (Cu(0)), kalkopirita (Cu(I))<sup>6</sup> eta malakita (Cu(II)) eran agertzen da.<sup>7</sup> Pourbaix-diagraman (1.5 irudia ezkerrean) ikus daitekeenez, inguru arinki oxidatzaileetan Cu(II) espeziea pH tarte osoan termodinamikoki egonkorrena da. Cu(I) espeziea inguru basikoetan eta potentzial tarte estuan da egonkorra; Frost-en diagramak (1.5 irudia eskumaldean) adierazten duenez, inguru azidoan ezegonkorra da eta dismutatu egiten da.



1.5 irudia: kobrearen Pourbaix-en ([Cu(II)] = 0.1 M) diagrama (ezkerrean) eta Frost-en diagrama (eskuinaldean; gorriaz pH azidoaren lerroak eta urdinez pH basikoaren lerroak) diagramak.<sup>7,8</sup>

Kobre(II) katioiaren konfigurazio elektronikoa 3d<sup>9</sup> da eta 1.1 taulan ikus daitekeenez hainbat eratan koordina daiteke. Edozein koordinaziotan, d orbitalen energiaren bikoizketa dago (1.6 irudia) eta orbital antilotzaileak beteta edo erdi beteta daudenez, ligandoen truke erreakzioak azkar gertatzen dira. Esatekoa da, Jahn-Teller efektua dela eta inguru oktaedrikoan e<sub>g</sub> orbital antilotzaileen (d<sub>z<sup>2</sup></sub> eta d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> orbitalak) endekapena apurtu egiten da eta, ondorioz, oktaedro ideala izan beharrean distortsionatuta dago (elongazio tetragonala).





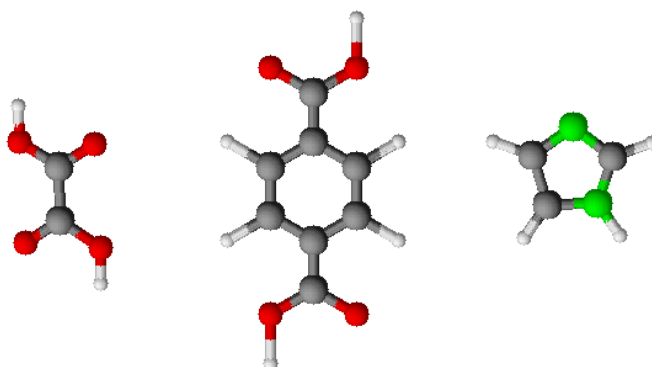
1.6 irudia: eremu kristalinoaren eraginez agertzen den "d" orbitalen energiaren bikoizketa koordinazio-geometriaren arabera (KI: koordinazio-indizea).<sup>8</sup>

1.1 taula: *Cambridge structural database (CSD)* datu basetik eskuraturiko Cu(II) zentroaren koordinazio geometrien agertze-portzentaiak (M-M loturadun *cluster*-ak eta konposatu organometalikoak baztertuta).

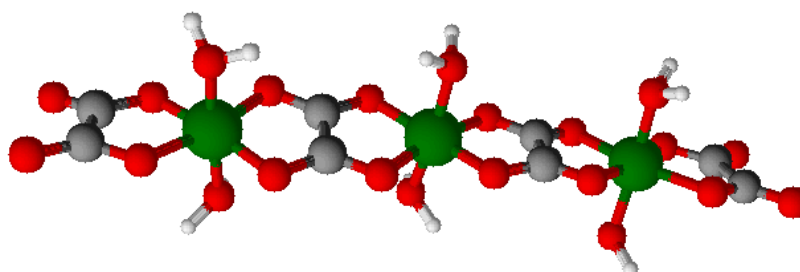
Koordinazio-zenbakia	D <sub>4h</sub> (4)	T <sub>d</sub> (4)	5	6
Kantitate erlatiboa	23%	4%	43%	30%

### 1.3 MOLEKULA ORGANIKOAK ESTEKATZAILE MODUAN

Koordinazio-polimeroak sintetizatzeko hainbat molekula organiko erabiltzen dira. Gehienetan molekula bifuntzionalak erabiltzen dira; horrela, zubi organiko bakoitza hainbat zentro metalikori lotzen da. Konposatu organiko hauek sintetikoak (esaterako azido tereftalikoa) edo jatorri naturalekoak (azido oxalikoa eta imidazola adibidez) izan daitezke; azken hauen abantaila nagusia material hauek ingurugiroan duten eraginean datza. 1.7 irudian hainbat estekatzaile organikoren egiturak beren forma protonatuan agertzen dira. 1.8 irudian  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  formuladun polimeroaren zati bat agertzen da adibide gisa.



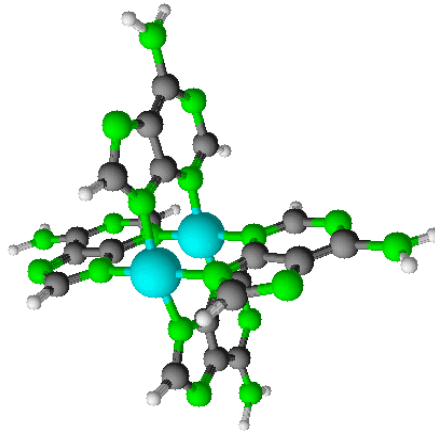
1.7 irudia: koordinazio-polimeroak eratzeko erabiltzen diren hainbat estekatzaile organikoren egiturak bere forma protonatuan. Ezkerretik eskuinera: azido oxalikoa, azido tereftalikoa eta imidazola.



1.8 irudia: burdina(II), oxalato anioia eta ur molekulek eraturiko  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  koordinazio polimeroaren zatia. Orlegiz burdina(II) zentro metalikoa, grisez karbono atomoak, gorriz oxigeno atomoak eta zuriz hidrogeno atomoak.

### 1.3.1 Adenina estekatzaile organiko gisa

Adenina izaki bizidun guztietan agertzen den base purikoa da. Erregai zelularra den ATP molekularen egituran parte hartzeaz gain, espezie bakoitzaren bereizgarria den ADN kate bikoitzeko oinarritzko lau unitatetako bat da.<sup>11</sup> Bai ADN molekuletan zein lan honetan aztertutako egituretan, adenina espazioko norabide zehatzetan hidrogeno-loturak eratzeko gai da. Espezie honen molekula batean, 5 heteroatomo daude; hori dela eta, trantsizio metalekin hainbat eratan koordina daiteke. Kobre(II) zentru metalikoak adeninatoekin koordinatzerakoan 1.9 irudian agertzen den dimeroaren isomeroak eratzen dira.



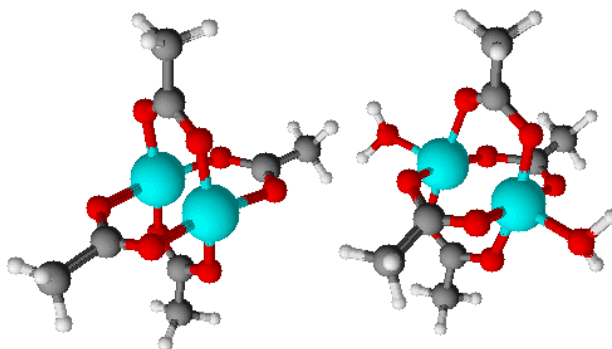
1.9 Irudia: kobre(II) adeninato dimeroaren isomero bat.

### 1.3.2 Azido azetikoaren base konjokaturik estekatzaile organiko gisa

Azido azetikoak naturan hainbat modutan eratzen da: azukreen katabolismoan, glukolisia delako lehen prozesua eman ondoren, azido pirubikoaren deskarboxilazio oxidatzailearen produktu gisa azido azetikoak eratzen da. Organismo aerobikoetan (oxigeno molekularra metabolito gisa erabiltzen duten izakietan) azido azetikoak (2 C atomoduna, azetil-CoA moduan) azido oxalikoarekin (4 C atomoduna) konbinatu eta azido zitrikoa (6 C atomoduna) eratzen da. Honek Krebs-en zikloan bi karbono atomo galtzen ditu prozesuan NADH (3:1 proportzioan), FADH<sub>2</sub> (1:1 proportzioan) eta GTP eratzen direlarik. Organismo ez aerobikoetan, hartidura alkoholikoaren eraginez azido pirubikoak dekarboxilatu eta erreduzituz etanola lortzen da; hau oxidatuz azido azetiko bihurtzen da.<sup>11</sup>

Kobre(II) zentru metalikoak azetato estekatzailearekin koordinatzerakoan 1.10 irudiko ezkerrean agertzen den haize-errota geometriadun entitate dimerikoa eratzen da. Honetan, kobreako koordinazio-esfera asegabea da eta posizio apikaletan molekula txikiak koordinatzeko aukera dago, adibidez airearen

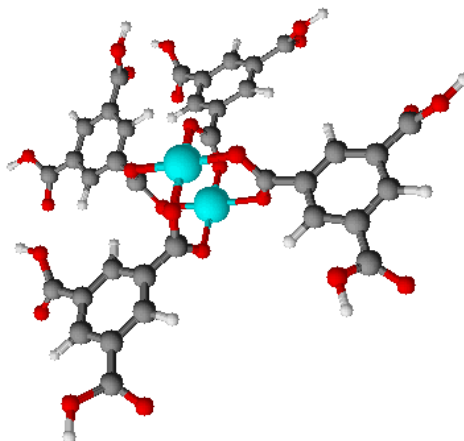
hezetasuna dela eta ur molekula txerta daitezke (1.10 irudia eskuman). Konposatua solidoa da eta bere formula kimikoa  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  da.



1.10 irudia: Kobre(II) zentru metalikoak eta azetato ligandoak eratzen duten haize-errota (*paddle-wheel*) egitura dimerikoa; ezkerrean: posizio apikalak libre eta eskuman: posizio apikalak hidratatuta.

### 1.3.3 Azido trimesikoaren base konjokatua estekatzailerik organiko gisa

Kobre(II) zentro metalikoak trimesato (bentzeno-1,3,5-trikarboxilato, BTC bezala laburtzen dena) estekatzailerarekin koordinatzerakoan 1.11 irudian agertzen den entitate dimerikoa eratzen da. Honek ere berriro haize-errota delako geometria dauka. Kobrearen koordinazio-esfera asegabea da eta posizio apikaletan molekula txikiak koordinatzeko aukera ere badago. Egitura hiru-dimentsionalean, trimesato bakoitza sei kobre(II) zentrutara lotuta dago. Konposatua solidoa da eta bere formula kimikoa  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$  da.<sup>12</sup>



1.11 Irudia: Kobre(II) zentru metalikoak eta BTC estekatzailerik eratzen duten haize-errota itxurako egitura dimerikoa.

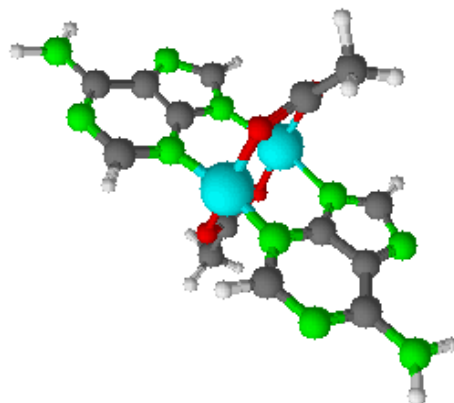
## 1.4 LANAREN HELBURUA

MOF berrien prestaketaren eta haien propietateen eta aplikazioen inguruko lanak ugariak badira ere, sintesi-bide desberdinak garatu eta erkatzen dituzten lanak konparatiboki eskasak dira. Halere, aukeratutako sintesi-bideen ezaugarriek

material hauen kristaltasuna eta porositatea (hortaz eraginkortasuna) baldintzatzen dituzte. Hori dela eta, lan honen helburu nagusia MOF-ak prestatzeko sintesi-bide desberdinak garatzea izango da; ondoren berauek eratutako solidoaren propietateak nola aldatzen dituzten aztertuko da.

Lan honetan, kobre(II) katioiak zenbait estekatzailer organikoekin eratzten dituen haize-errota (*paddle-wheel*) itxurako egiturak aztertuko dira. Entitate hauek sistema solidoari zurruntasuna ematen diote eta koordinazio-polimeroaren hazkundearen norabideak finkatzen dituzte. Konposatu hauetan, Cu(II)-aren koordinazio-ingurua piramide laua (KI=5) izaten da. Zehazki, aztertutako konposatuak  $[\text{Cu}_2(\mu_3\text{-Ade-}\kappa\text{N3:}\kappa\text{N7:}\kappa\text{N9})_2(\mu\text{-OAz-}\kappa\text{O:}\kappa\text{O}')_2]_n$  (CuACEADE laburduraz adierazten dena) (1.12 irudia) eta  $[\text{Cu}_3(\mu_6\text{-BTC})_2]_n$  (HKUST-1) dira.

Esperimentalki arakatutako sintesi-bideen hobekuntza-maila neurtu ahal izateko, egitura kristalinoak baimentzen duen porositate balio maximoa ezagutzea beharrezkoa da. HKUST-1 sistemarena ezaguna bada<sup>13</sup>, ez da horrela CuACEADE konposatuaren kasuan. Hori dela eta, lan honek CuACEADE konposatuaren porositate teorikoa eta adsortzio-mekanismoak aztertzeko simulazio atomistikoetan oinarritutako konputazio-metodoak erabiliko ditu.



1.12 irudia: CuACEADE egituran topatzen den haize-errota itxuradun dimeroaren isomero bat.

## 2. GARAPENA

### 2.1 DOIKETA ETA KALKULUEN OINARRI KIMIKO-FISIKOAK

#### 2.1.1 Adsortzio isotermak: bet eredia eta bero isosterikoak

1938 urtean BET (Brunauer-Emmett-Teller) eredia garatu zen.<sup>14</sup> Honek, presio eta tenperatura jakinetan gas molekulak gainazal solidoetan adsorbatzeko duten joera modu matematiko baten azaltzen du (2.1). Ekuazio honetan, inguruko presioa ( $p$ ), adsorbatoaren asetze-presioa ( $p_0(T)$ ) eta gainazalean adsorbatutako molekula kopurua ( $n^\sigma$ ), gainazal solidoaren eta adsorbatoaren ezaugarria den konstante bat ( $Z$ ), monoggeruza bat eratzeko behar den molekula kopurua ( $n_m^\sigma$ ) eta gasaren presio erlatiboa ( $p/p_0$ ) arteko menpekotasuna adierazten du. Orokorrean,  $Z$  gero eta handiagoa izan solido-gas elkarrekintzak sendoagoak izango dira eta adsortzioa faboratuta egongo da; beste alde batetik, adsorbato gaseosoaren presioa ( $p$ ) gero eta handiagoa izan, adsortzioa ere handiagoa izango da. Matematikoki,  $p/[n^\sigma(p_0 - p)]$  vs  $p/p_0$  irudikatuz malda eta ordenatua lortzen dira; hauekin bi ezezagundun bi ekuaziodun sistema lineal bat eskuratzen da. Sistema ebatziz,  $Z$  parametroa eta monoggeruza bat eratzeko behar den adsorbato molekula kopurua ( $n_m^\sigma$ ) lortzen da. Solidoaren gainazala determinatzeko, oro har dinitrogenoa erabiltzen da eta bere molekulen zeharkako area ( $A_{N_2, trans}$ )  $0.162 \text{ nm}^2$  da.

$$\frac{p}{n^\sigma(p_0 - p)} = \frac{1}{Z \cdot n_m^\sigma} + \frac{Z-1}{Z \cdot n_m^\sigma} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.1 \text{ ekuazioa})$$

Adsorbatzaile-adsorbato sistema batentzat esperientua bi tenperatura desberdinetan egiten bada, estaltze maila jakin baterako ( $\theta$ ) askatzen den beroa ( $\Delta H(\theta)$ ) determina daiteke. Horretarako, oreka kimikoko ekuazioa (2.2) bi puntuko informazioarekin (2.3) moduan adierazten da.

$$\ln(p) = \frac{\Delta H(\theta)}{RT} - \frac{\Delta S(\theta)}{R} \quad (2.2 \text{ ekuazioa})$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H(\theta)}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}\right) \rightarrow \Delta H(\theta) = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}\right) \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (2.3 \text{ ekuazioa})$$

#### 2.1.2 Poro tamainaren distribuzioa

Barret, Joyner eta Halenda-k (BJH) proposatutako eredu kimiko-fisikoa erabiliz materialetan agertzen diren poro tamainen distribuzioa ezagutu daiteke. Metodo hau erabiliz determinaturiko poroen tamaina erreala baino apur bat txikiagoa izan arren erabilienetarikoa da. Kalkulua egiteko Kelvin-en ekuazioa (2.4) erabiltzeaz gain hurrengo hurbilketa egiten da: likido-gas interfasearen geometria menisko semiesferiko bat da eta gainazal tentsioa ( $\gamma$ ) ondo definituta dago; horrela, gasa bere asetze-presio azpitik solidoaren poroetan likidora kondentsatzen da.

$$RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{r_k} \quad (2.4 \text{ ekuazioa})$$

2.4 ekuazioan: gasaren presio erlatiboa ( $p/p^0$ ), likidoaren bolumen molarra ( $V_m$ ), likidoaren gainazal tentsioa ( $\gamma$ ) eta kapilaritate erradioa ( $r_k$ ) agertzen dira. Azken termino hau poroaren erradioa ( $r_p$ ) eta adsorbatutako geruzaren lodieraren ( $t$ ) arteko kenketa moduan uler daiteke:  $r_k = r_p - t$ . Gainera, meniskoa haurra izanik,  $r_k < 0$ ; horrela, interfasearen kurbatura gero eta handiagoa izan, asetze-presioa gero eta txikiagoa egiten da.

Adsortzio-isotermetara aplikatutako kalkulu-algoritmoan zera suposatzen da: isoterma amaieran materialaren poroak fase kondentsatuarekin (likidoaren) beteta daude. Horrela, isoterma hainbat zatitan banatzen da eta tarte bakoitzeko bata-beste presioa erabiliz  $t$ ,  $r_p$  eta  $r_k$  parametroak determinatzen dira.

### 2.1.3 Kalkulu konputazionalak: DFT, L-J 12-6 potentzialak, indar eremuak eta *Grand Canonical Monte-Carlo (GCMC)* kalkuluak

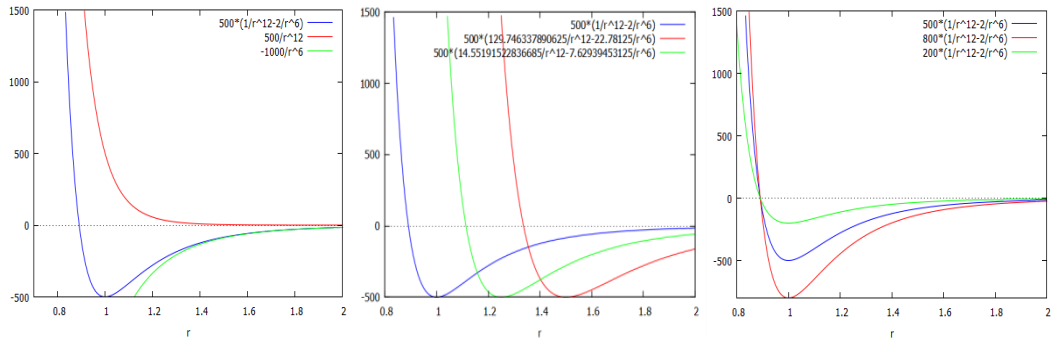
Dentsitate-funtzional teoria (DFT) molekula eta solidoen egitura elektronikoa modelizatzeko metodo erabilgarikoena da.<sup>15</sup> Teoria honen arabera, sistema molekular baten oinarriko egoeraren energia dentsitate elektronikoen funtziotik determina daiteke. Hori dela eta, metodo honen oinarria dentsitate hau lortzea da. Kobenhavn-eko eskolaren interpretazioaren arabera, dentsitate elektronikoa uhin-funtzioaren karratuaren bidez determina daiteke (2.5); aldi berean, molekular uhin-funtzio elektronikoa molekula osatzen duten atomoen orbital atomikoen konbinazio linealen bidez adieraz daiteke. Konbinazioen konstanteak aldakuntza printzipioa (2.6) erabiliz determinatzen dira; hemen, Kohn-Sham-en hamiltondarra ( $\hat{H}_{KS}$ ) erabiltzen da eta kalkuluak modu iteratiboan jorratzen dira. Iterazio amaieran, emaitza auto-konsistentea da (*self-consistent approach*) eta kalkuluen dibergentzia nulua egiten da.

$$\rho_{el} = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i[el]}|^2 \quad (2.5 \text{ ekuazioa})$$

$$W_i = \int_{\tau} \varphi_{i[el]}^* \hat{H}_{KS} \varphi_{i[el]} d\tau \geq E_0 \quad (2.6 \text{ ekuazioa})$$

Behin DFT kalkulua burututa, besteak beste, egiturako atomo bakoitzari karga elektrostatiko bat eslei dakioke. Horrela, potentzial elektrostatikoaren mapak lortzen dira; hauek simulazio atomistikoak egiterako orduan beharrezkoak dira. Kalkulu atomistikoaren bidez eta L-J (Lennard-Jones) 12-6 motako potentzialak (2.7) erabiliz, adsorbato eta adsorbatzaile atomoen arteko elkarrekintzak simula daitezke.

$$E(r) = D_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7 \text{ ekuazioa})$$



2.1 Irudia: Ezkerrean,  $D_0 = 500$  (arb) eta  $r_0 = 1$  (arb) konstanteentzako L-J 12-6 potentzial kurba. Gorriz potentzial aldaratzailea, orlegiz erakarlea eta urdinez totala. Erdian:  $r_0$  balio desberdinen potentzial kurbak ( $D_0 = 500$ ;  $r_0 = 1, 1.25$  eta  $1.5$ ). Eskuman:  $D_0$  desberdinen potentzial kurbak ( $r_0 = 1$ ;  $D_0 = 200, 500$  eta  $800$ ).

Elkarrekintzak ezagututa, Grand-Canonical Monte Carlo (GCMC) kalkuluen bidez, adsortzio lekuak, beroak eta ahalmena simula daitezke. Grand-Canonical taldeak Boltzmann-en banaketa<sup>16,17</sup> (2.8) jarraitzeaz gain, partikula gaseosoen kopurua aldatzen doa eta, horrela, oreka berrien energiak determinatzen ditu. Tenperatura jakin batean egoera gaseosoan eta adsorbatuta dauden molekulen kantitate erlatiboak ezagutuz, adsortzio-isotermak eraikitzen dira.

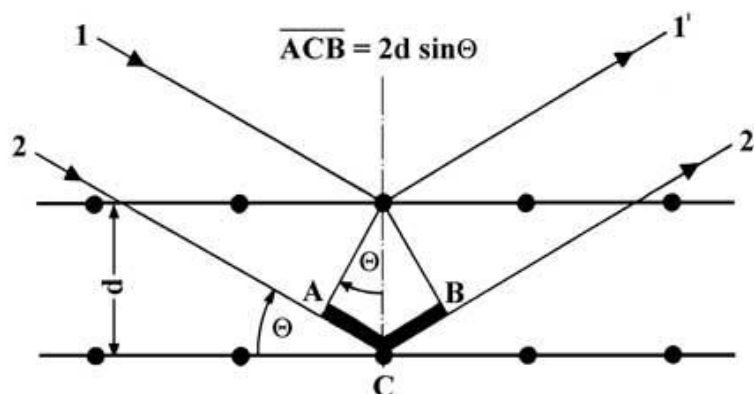
$$\langle A \rangle = \frac{\int A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dA}{\int \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dA} \quad (2.8 \text{ ekuazioa})$$

#### 2.1.4 Lagin polikristalinoen gaineko X-izpien difrakzioa eta Rietveld metodoaren bidezko doiketa

Solido kristalino baten gainean bere plano kristalografikoen arteko distantziaren ordeneko erradiazio elektromagnetikoa (X-izpien uhin-luzera) irradiatzerakoan, uhinak plano hauetan islatu egiten dira.<sup>18</sup> Ondoren, plano desberdinetan islatutako erradiazioak interferentzia suntsikor eta eraikitzaileen eraginez material kristalino bakoitzaren karakteristikoa den difrakzio-patroia eratzen da. Interferentzia eraikitzaileak eman ahal izateko, Bragg-en legea (2.9 ekuazioa) bete behar da.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.9 \text{ ekuazioa})$$





2.2 irudia: X-izpien difrakzioaren eskema kualitatiboa. Islapen planoen arteko distantzia ( $d$ ), eraso-angelua ( $\theta$ ) eta erabilitako uhin-luzera ( $\lambda$ ) haien artean Bragg-en legearen bidez erlazionatuta daude.

Esperimentua lagin polikristalinoen gainean egiten denean, informazio guztia bi dimentsiotan biltzen da: difrakzioaren intentsitatea eta hau eman den  $2\theta$  angelua. Solidoaren egitura ezaguna bada, difrakzio-patroi bidimentsional hauek, beste erabilpen batzuen artean, gelaxka-parametroak doitzeko (profil-doiketa) edo egitura kristalinoa bere osotasunean doitzeko balio dute. Horretarako, Rielveld-en metodoan oinarritutako profil-doiketetan (*pattern matching*) erabiltzen den eredu matematikoa esperimentalki lortutako difraktogramaren datuak eta intereseko solidoari dagokion difraktograma teorikoaren arteko diferentzia minimizatu egiten du.<sup>19</sup> Matematikoki diferentzia minimizatzeko, (2.10) eta (2.11) ekuazioak erabiltzen dira; hauetan:  $k$  gailurraren intentsitate integratua ( $I_k$ ), difrakzio-maximoen funtzio forma ( $\Omega_{ik}$ ),  $i$  puntuan behatutako intentsitatea ( $y_i$ ),  $i$  puntuan kalkulaturako intentsitatea ( $y_{ci}$ ) eta intentsitate bakoitzaren pisu-kontribuzioa ( $w_i$ ) agertzen dira.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_n} I_k \Omega_{ik} \quad (2.10 \text{ ekuazioa})$$

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.11 \text{ ekuazioa})$$

## 2.2 ERREAKTIBO KIMIKOAK, TEKNIKA INSTRUMENTALAK ETA TRESNA KONPUTAZIONALAK

### 2.2.1 Erreaktibo kimikoak

Lan hau burutzeko erabili diren erreaktibo guztiak iturri komertzialetatik jaso diren moduan erabili dira; kasu batean ere ez da purifikaziorik burutu. 2.1 Taulan konposatu bakoitzaren formula kimikoa (FK), masa molarra (Mm), purutasuna (%p) eta etxe komertziala (EK) agertzen dira.

2.1 taula: Erabilitako errektibo kimikoak.

Konposatua	FK	Mm(g/mol)	%p	EK
Kobre metala	Cu	63.54	99.9	-
Kobre(II) azetato monohidratatua	Cu(OAz) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	199.65	99.0	Sigma-Aldrich
Kobre(II) oxidoa	CuO	79.54	98.0	Fluka Chemika
Kobre(II) hidroxidoa	Cu(OH) <sub>2</sub>	97.56	99.0	Aldrich
Adenina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub>	135.13	99.0	Sigma
Azido trimesikoa	C <sub>9</sub> O <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	210.14	95.0	Aldrich
Azido azetikoa	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	60.05	99.8	Aldrich
Amonikoa	NH <sub>3</sub>	17.03	25.0	Panreac
Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79.10	99.0	Fluka Chemika
Trietilamina	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	101.19	99.0	Sigma-Aldrich

## 2.2.2 Teknika instrumentalak

### 2.2.2.1 Infragorri espektroskopia

Infragorri espektroak 400-4000 cm<sup>-1</sup> uhin-zenbaki tartean erregistratu dira. Horretarako, EHU-ko Zientzia eta Teknologia Fakultateko Kimika Ez-Organikoa Saileko FTIR 8400S SHIMADZU espektrometro bat erabili da. Laginak aztertzeko, 130°C-tan lehortutako eta kalitate espektroskopikoa duen KBr-zko pilulak egin dira. Hauetan, intereseko konposatuaren kontzentrazioa masatan %2-3 izan da. Pastillak eratzeko 240 kPa·cm<sup>-2</sup>-ko presioa erabili da.

### 2.2.2.2 Lagin polikristalinoaren gaineko X-izpien difrakzioa

Lagin polikristalinoen gaineko difraktogramak Philips X'PERT difraktometro batean erregistratu dira. Tresna honek Bragg-Brentano geometria, kobrezko antikatodoa eta monokromagailu sekundario bat dauzka. Difraktogramak 2θ angeluak 5 eta 70° bitartean erregistratu ditu (0.03°-ko pausuarekin eta 2.5 s-ko tarte pausuen artean) eta sorgailuak 40 kV eta 40 mA-tan lan egin du.<sup>20</sup>

### 2.2.2.3 Tentsio elektriko jarraituaren sorgailua

Sintesi elektrokimikoak egiteko erabili den sorgailua "ADVANTEST" etxe komertzialeko "R6142" modeloa da. Hau tentsio/korronte jarraituko sorgailua da eta 0-tik ± 12 V eta 0-tik ± 120 mA tartean (0.1 µA-ko tarteetan) lan egiten du.

### 2.2.2.4 N<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> adsortzio ekipok

Adsortzio-neurketak egiteko Alicanteko Unibertsitateko Ikerkuntza-Zerbitzu Teknikoen QUANTACHROME INSTRUMENTS etxe komertzialeko Quadrasorb-Kr/MP

ekipoa erabili da. N<sub>2</sub>-arentzat 77 K-ko temperatura erabili da eta CO<sub>2</sub>-aren kasuan 273 K eta 298 K.

Neurketak egin baino lehen laginak aktibatu (disolbatzailea kendu) egin dira. Horretarako, solidoak 12 ordu hutsean eta 140-160°C-tan jarri dira.

### 2.2.3 Tresna konputazionalak

#### 2.2.3.1 FULLPROF programa

Programa informatiko honekin sistema kristalino baten difrakzio patroia simulatu eta datu esperimentalei dagokion doiketa egiten da, horretarako, Rietveld deritzon metodoa erabiltzen da. Doiketa, egitura kristalinoa bere osotasunean kontutan harturik edo bakarrik, egitura-parametro batzuen gainean egin daiteke: hala nola, gelaxka-parametroak. Azken honi, profil-doiketa “*pattern matching*” deitzen zaio. Horretarako, talde espaziala eta gelaxka parametroen hasierako balio batzuk ezartzen dira; ondoren, kalkulu iteratiboen bidez neurtutako difraktograma eta modelizatutakoa erkatuz, emaitzen konbergentzia bilatzen da. Doiketaren konbergentzia (2.12) adierazpenetan agertzen diren desadostasun parametroetan du oinarri. Hauek gero eta txikiagoak izan, doiketaren kalitatea are hobetagoa izango da.

$$R_p = \frac{\sum |y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{teo}}|}{\sum y_{i,\text{exp}}}; R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{teo}}]^2}{\sum w_i [y_{i,\text{exp}}]^2}}; R_{\text{exp}} = \frac{\sum |I_{i,\text{exp}} - I_{i,\text{teo}}|}{\sum I_{i,\text{exp}}} \quad (2.12)$$

#### 2.2.3.2 Materials Studio programa

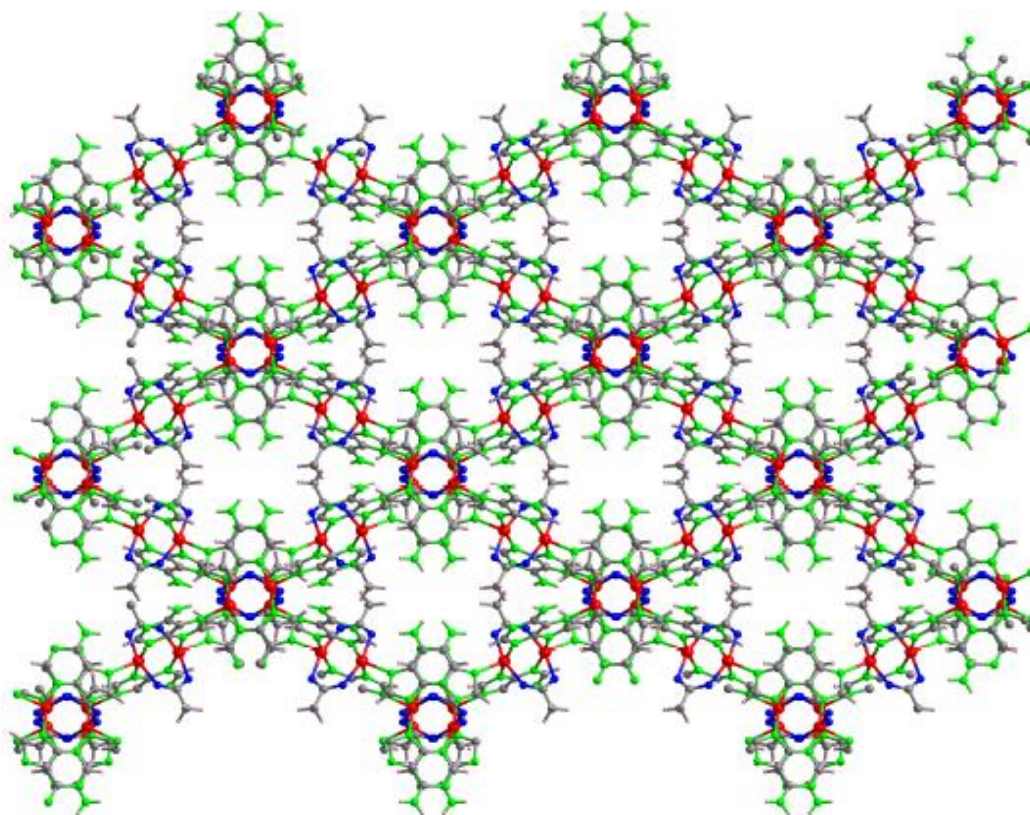
Accelrys-en “*Materials Studio*” programako<sup>21</sup> SORPTION modulua erabiliz, CuACEADE sistema gaineko N<sub>2</sub> gasaren adsortzio isoterma simulatu da. Simulazio baldintzak: T= 77 K eta p/p<sup>0</sup>< 1 izan dira.

## 2.3 EGITURA KRISTALINOEN DESKRIAPENA ETA POROSITATE TEORIKOA

### 2.3.1 CuACEADE sistemaren deskribapena

Sistema honen oinarritzko unitatea 1.12 irudian agertzen den dimeroa da. Honetan, Cu(II) ioi bi haien artean pare bana adeninato eta azetato ioiak zubi moduan erabilia lotzen dira. Kobre ioien koordinazio-esfera asea ez denez, adeninak duen eraztun imidazolikoaren N7 nitrogenoa hona lotzen da eta, horrela, egitura hirudimentsionala lortzen da. Behin solidoa eratuta, adeninaren Watson-Crick aurpegia (ADN molekuletan timina basearekin H-loturak eratzen duen aurpegia)<sup>9</sup> poroetara begira geratzen da. Sistema honen formula enpirikoa C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>9</sub> da eta honi dagokion masa molarra 603.49 g/mol da. Sistema kristalinoa tetragonala da eta

$I4_1/a$  talde espaziala dauka.<sup>9</sup> 2.3 irudian solidoaren egitura hiru-dimentsionala agertzen da.

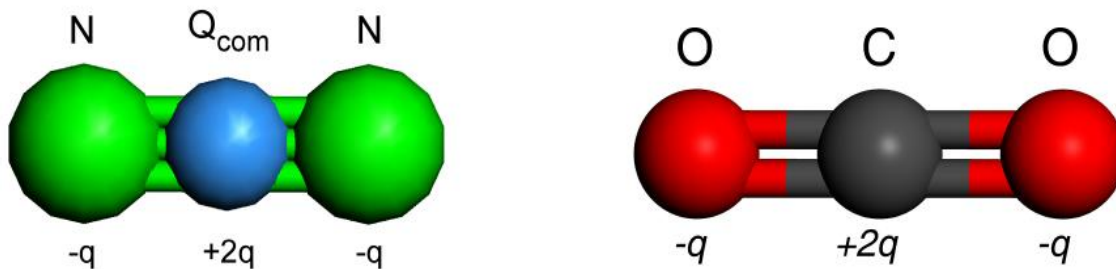


2.3 irudia: CuACEADE konposatuaren paketatze hiru-dimentsionala. Irudirako hidratazio -ur molekula kendu egin izan dira.<sup>9</sup>

### **2.3.2 GCMC kalkuluaren bitartez burututako CuACEADE sistemaren adsortzio leku teorikoen deskribapena eta gainazal-area maximoa**

Lehendabizi, CuACEADE konposatuaren datu kristalografikoetatik abiatuz honen kalkulu konputazionalak egin ahal izateko beharrezkoa den solidoaren eredu teoriko bat eraiki da. Lennard-Jones parametroak lortzeko UFF (*Universal Force Field*) indar-eremuak aukeratu dira.<sup>22</sup> DFT kalkuluaren bidez, gelaxka bateko atomo bakoitzari karga elektrostatikoa bat esleitu zaio; horrela, poroetako potentzial elektrostatikoa kalkulatzeko posible izan da.

Adsorbato molekulei dagokionez, kalkuluak egiteko energia-kontribuzio mota bi kontutan hartu dira: dispertsiboak eta elektrostatikoa. Dispersiboak L-J 12-6 motako potentzialak erabiliz simulatu dira. Bestalde, indar elektrostatikoen simulazio egiteko, adsorbato molekulen modeloak eraiki dira; hauetan, molekulak kuadrupolo elektriko moduan adierazten dira.

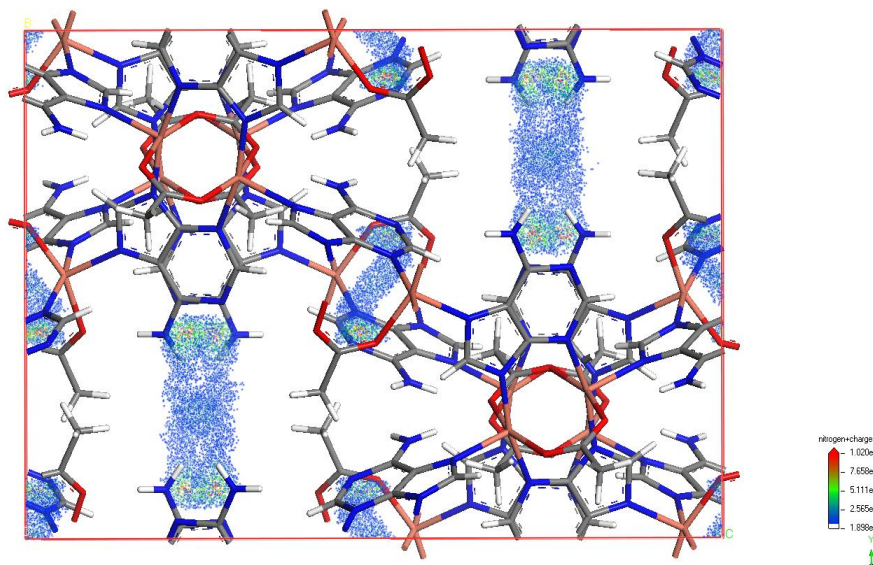


2.4 irudia: N<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> molekulen modelo kuadrupolarrak. CO<sub>2</sub>-aren kasuan C-O loturaren natura dela eta kuadrupolo elektrikoa naturala da; beste alde batetik, N<sub>2</sub> molekularen momentu kuadrupolarra hiru karga simulaturen bidez adierazi da: bat +2q kargaduna molekularen masa zentroan eta -q kargadun karga bi N atomo bakoitzaren gainean.

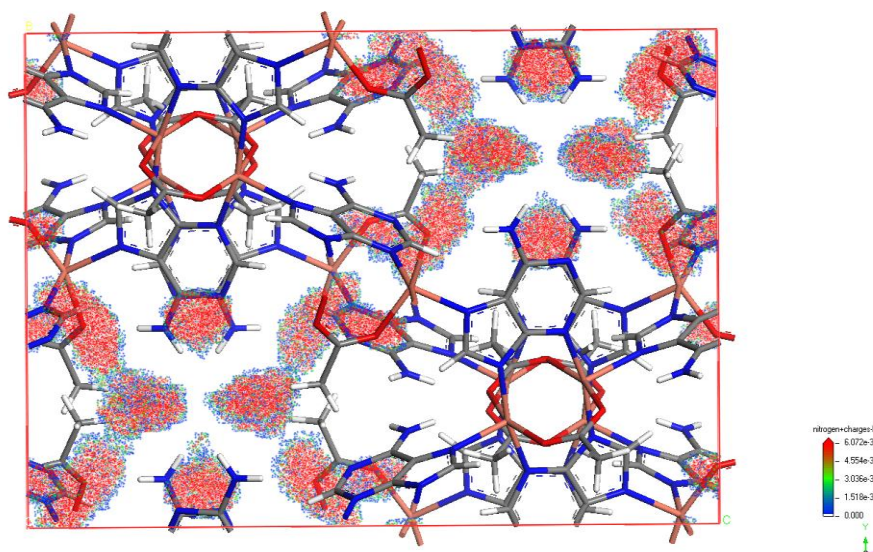
2.2 taula: N<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> molekulen momentu kuadrupolarrak simulatzeko erabilitako kargak ( $q/e$ ) eta aurkako zeinuko kargen arteko distantzia ( $d(q\cdots q)$ ). Atomo bakoitzari dagokion LJ 12-6 potentziala definitzeko parametroak ( $r_0$ ,  $D_0$ ) ere agertzen dira.<sup>23,24</sup>

Molekula	Atomoa	$q(e)$	$d(q\cdots q)$ (Å)	$r_0(\text{Å})$	$D_0$ (kJ/mol)
N <sub>2</sub>	N	-0.4820	0.549	3.7153	0.2993
	Q <sub>COM</sub>	0.9640	0.549	----	----
CO <sub>2</sub>	C	0.5810	1.177	3.0811	0.2444
	O	-0.2905	1.177	3.3865	0.7121

Behin adsorbato eta adsorbatzailearen ereduak eraikita, “Materials Studio” programako SORPTION modulua erabiliz, bi GCMC kalkulu burutu dira: bat presio baxuetan eta bestea presio altuan. Presio baxuko simulaziotik (2.5 irudia), energetikoki faboratuago dauden adsortsio lekuak aurkitu dira. Hauek bete ahala, gas presioa igoz, presio altuetan energia altuagoko lekuak (2.6 irudia) betetzen hasiko dira.



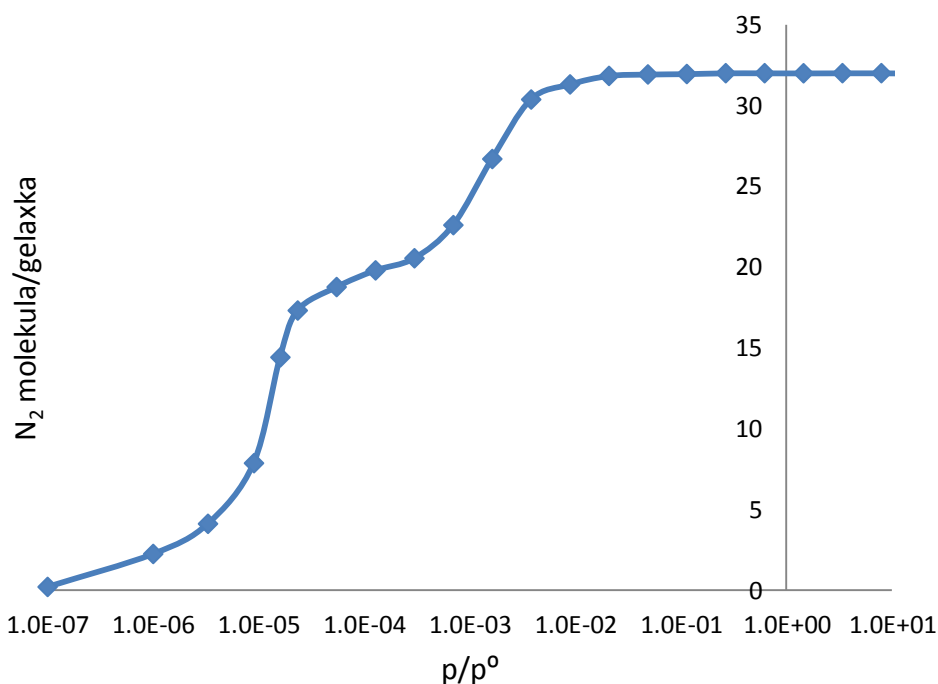
2.5 irudia: CuACEADE sistemak presio baxuko baldintzetan duen adsorbatutako N<sub>2</sub> molekulen populazio distribuzioa. Puntuen kolorea gero eta “beroagoa” izan, adsorbato molekula bat aurkitzeko probabilitatea handiagoa da.



2.6 irudia: CuACEADE sistemak presio altuko baldintzetan duen adsorbatutako N<sub>2</sub> molekulen populazio distribuzioa. Ikus daitekeenez, behin presio baxuko lekuak bete diren, bigarren adsortzio posizioa betetzen hasi da.

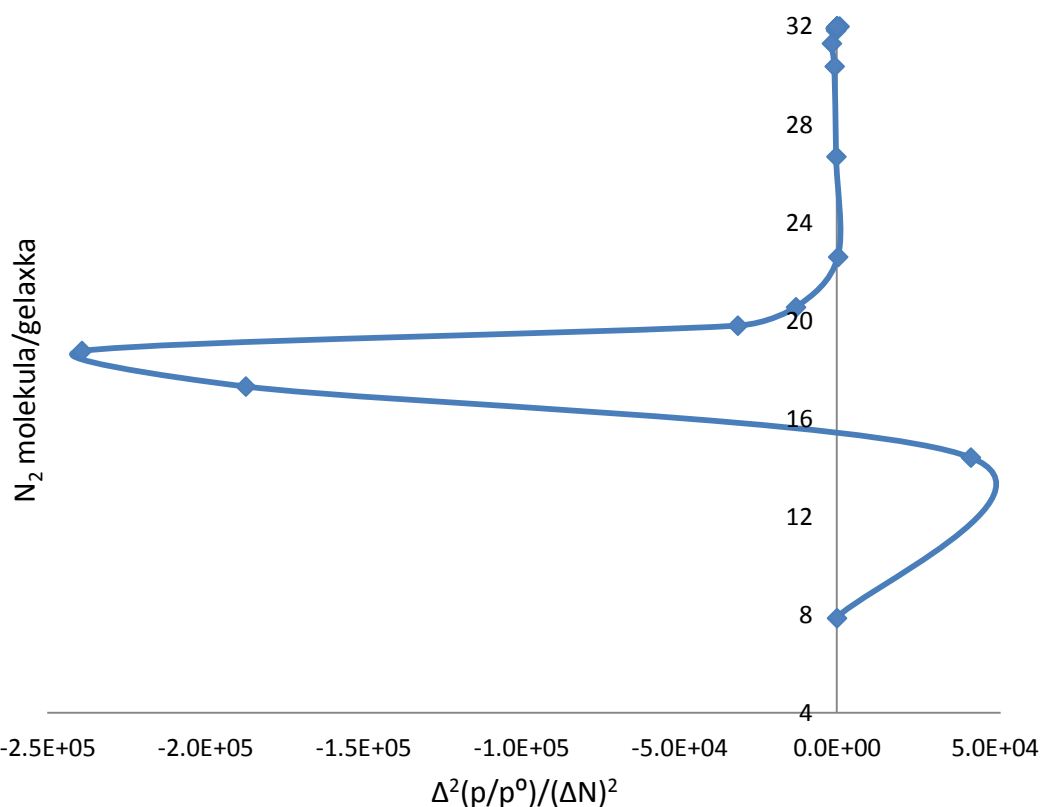
GCMC kalkuluaren bidez, tenperatura jakin batean ( $T=77$  K hain zuzen) N<sub>2</sub>-ren presio bakoitzari dagokion adsorbatutako gas molekula kopurua determina daiteke. Horrela, 2.7 irudian agertzen den adsortzio isoterma teoriko eraiki da. Hemen presio erlatibo bakoitzean gelaxka unitateko adsorbatu den dinitrogeno molekula kopurua adierazi da. Asma daitekeenez, meseta bi agertzen dira; bakoitza adsortzio-leku bakoitzari dagokio. 2.8 irudian, presio erlatiboaren bigarren deribatua agertzen

da; funtzioak “y” ardatza ebakitzen dituen puntuetan funtzio originaleko inflexio-puntuak adierazten ditu; N= 8,16 eta 22 hain zuzen. Gainera bigarren deribatuko maximo erlatiboak N= 16 eta N= 20 tartean agertzen den meseta adierazten du. Isotherma teorikoaren itxuratik ondorio hauek atera dira: presio baxuetan, energetikoki faboratuagoen dagoen lekua betetzen hasten da; horrela gelaxkako hamasei dinitrogeno molekula kargatu arte. Ondoren, presio altuagotan, beste adsortzio lekua betetzen hasten da eta, guztira, hogeita hamabi molekula kargatu ondoren lagina asea dago. Hau, kristalografikoki zentzuzko emaitza da gogoan hartzen dugunean adsortzio-leku faboratuak posizio-orokorretan daudela, eta egitura kristalinoaren multiplizitatea (Z) 16 dela; horrela bi adsortzio-leku mota, 32 leku batzen dute gelaxka-unitateko. 2.7 irudiko isoterma teorikoa eta BET-en ereduaren erabiliz CuACEADE konposatuaren azalera teorikoa determinatu da; hau:  $S(\text{BET})= 653.9 \text{ m}^2/\text{g}$  da.



2.7 irudia: CuACEADE sistemaren  $N_2$  adsortzio isoterma teorikoa eskala logaritmikoan.





2.8 irudia: gelaxka unitateko adsorbatutako  $N_2$  molekula kopuruarekiko presio erlatiboaren bigarren deribatuaren adierazpen grafikoa.

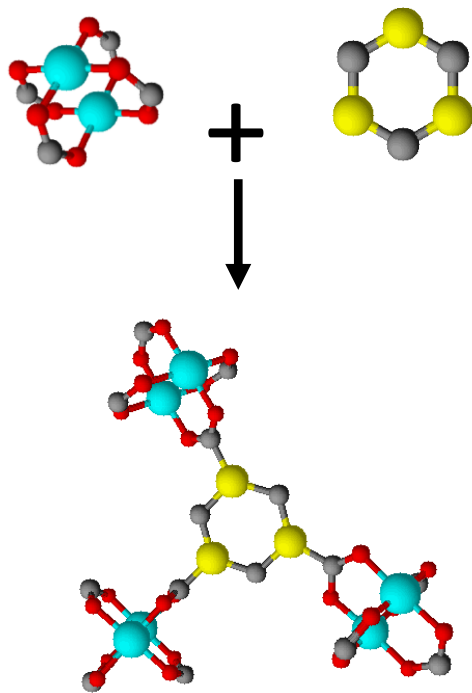
Simulatutako sistemak banaketa kanonikoa betetzen duenez, adsortzio-prozesua hiru parametro makroskopikoren menpe deskriba daiteke: gasaren presioa, sistemaren tenperatura eta bero isosterikoa. Erreakzioa exotermikoa denez, tenperatura baxuetan adsortzioa faboratuago egongo da. Beste alde batetik, 2.2 ekuazioaren arabera, gasaren presioa gero eta handiagoa eta gas-solido elkarrekintzak gero eta sendoagoak izanik, fase kondentsatua egonkortu egiten da. Ideia guzti hauek matematikoki van't Hoff-en ekuazioan (2.13) plasmaturata agertzen dira .

$$\ln(p) = \frac{\Delta H(\theta)}{RT} - \frac{\Delta S(\theta)}{R} \leftrightarrow \frac{d \ln(p)}{dT} = -\frac{\Delta H(\theta)}{RT^2} \quad (2.13 \text{ ekuazioa})$$

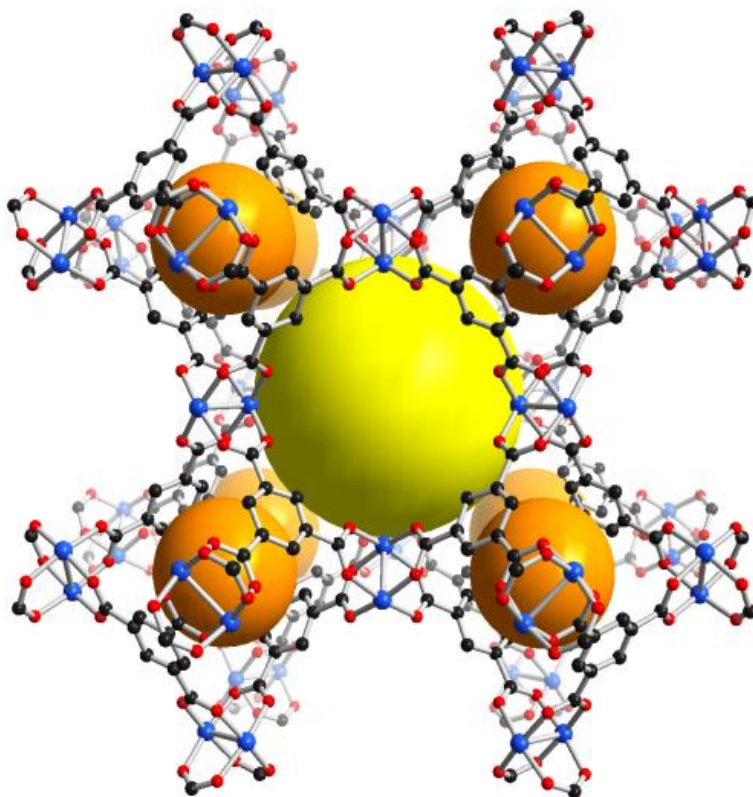
### 2.3.3 HKUST-1 sistemaren deskribapena

Konposatu honen egituraren deskribapen modularra hurrengoa da:  $[Cu_2(\mu\text{-karboxilato})_4]$  formuladun hiru dimero haien artean  $120^\circ$ -ko angeluak eratzen dituztelarik bentzeno eraztun bati lotzen dira. Unitate bi hauen eskema 2.9 irudian agertzen da. Oinarrizko osagai hauek espazioan zehar konbinatzerakoan, 2.10 irudian agertzen den egitura kristalinoa eratzen dute. Material honen gainazal espezifikoa;  $S(\text{BET}): 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ .<sup>25</sup>





2.9 irudia: HKUST-1 sistemaren oinarriko egiturak. Kobrezko hiru dimero (ezkerraldean) bentzeno eraztun bati lotzen dira; lotze puntuak horiz adierazten dira.



2.10 irudia: HKUST-1 sistemaren egitura hiru-dimentsionala. Kolore desberdinetako esferek materialaren poro mota bakoitza adierazten dute.

Behin materiala aktibatuta (presio baxuak erabiliz disolbatzaile molekular desorbatu), egitura kristalinoan metalaren koordinazio-esfera ez da ase. Hori dela eta konposatu hauen bero isosterikoak oso altuak izaten ohi dira. Material honen zero estaltze-mailako bero isosterikoa:  $\Delta H_0 = 35 \text{ kJ/mol}$  da.<sup>25</sup>

## 2.4 LAN SINTETIKOA

### 2.4.1 Sintesi-bideak

Lan honetan HKUST-1 eta CuACEADE MOF-ak hainbat sintesi-metodo desberdinen bidez eratu dira. Hau egiterakoan, helburuetariko bat sintesi-baldintzak azken konposatuaren kristaltasunean duten eragina aztertzea izan da. Izaera kristalinoa ahalik eta handiena izatea garrantzitsua da; izan ere ezaugarri hau porositate eraginkorrean erbakigarria da. Konposatu hauen sintesia egiterakoan, oso azkar hauspeatzen dutela ikusi da. Bestalde, sistema gero eta kristalinoagoa izan egonkorragoa dela ezaguna da. Hala eta guztiz ere hauspeatze erreakzioa oso bizkorra bada, solido ez hain kristalino metaegonkorrak eratzen dira. Prozesua motelduz, sistemari orekan egoteko aukera ematen zaio eta kristaltasuna hobetzea espero da. Lan honetan ondoren deskribatzen diren eta alternatiba bezala jo daitezkeen sintesi bideak aztertzen dira.

#### 2.4.1.1 Disolbatzaile bako sintesia (*solvent-free*)

Sintesi bide tradizioaletan, MOF-ak eratzeko amidak bezalako disolbatzaile organikoak erabiltzeaz gain, baldintza solbotermalak erabili behar dira. Honek desabantaila nabarmen bi ditu: disolbatzaile organikoak askotan deskonposatu egiten dira eta, deskonposatzen ez badira, produktuetatik banandu eta birziklatu egin behar dira.

Orain dela gutxi, kimika organikoaren alorrean ondo ezaguna zen disolbatzaile bako sintesia (*solvent-free*) MOF-en prestaketan lehendabiziko aldiz ikertua izan zen<sup>1</sup>. Erreakzioa disoluzioan egin beharrean, metalaren gatza eta ligando organiko solidoak birrindu eta nahastu egiten dira. Ondoren, estufan berotzen dira eta erreakzio kimikoa osagai baten fusioari esker gertatzen da. Sintesi bide alternatibo honi esker disolbatzailea eragin ditzakeen arazoak konpondu egiten dira eta produkzio eta hondakin-kudeaketatik eratortzen diren gastuak asko murrizten dira.

#### 2.4.1.2 Birfluxutan egindako sintesia

Tenperatura altuetan burututako sintesietan, sistemek orekara heltzeko aukera handiagoa dute eta denbora igaro ahala putzu termodinamiko egonkorrenera joateko joera izango dute. Honetarako MOF-en sintesi arruntean erabiltzen diren erreaktore hermetikoak erabili beharrean, lan honetan birfluxu sistema arrunt bat

erabiliko da. Prozesu honetan, Cu(II) katioia duen gatz bat disolbatzaile egoki batean disolbatu eta birfluxutan jarri da. Ondoren, disolbatzaile beran dagoen estekatzaile organikoa tantaka gehitu zaio eta erreakzioa gauzatzen laga da.

#### 2.4.1.3 N-konplexuak bitartekari gisa izanik egindako sintesia

Cu(II) katioia azido biguna da eta N-emailedun estekatzaileekin sendoki koordinatzen da, adibidez:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  koordinazio konposatua. Sintesi honen lehen etapa batean, Cu(II)-dun gatz bat uretan disolbatzen da eta lau baliokide N-dun estekatzailea gehitzen zaizkio. Jarraian, uretan disolbatutako MOF-a eratzeko erabiliko den estekatzailea gehitzen zaio eta truke erreakzioa gauzatzea uzten da. Konplexu hauen koordinazio-esfera ez da ase eta, ondorioz, trukaketa-mekanismo nagusia adizio-eliminaziozkoa izango da. Hori dela eta, hasierako ligandoa gero eta handiagoa izan erreakzioa motelagoa izango dela pentsatzea logikoa da; tentsio esterikoek estekatzaile berriaren hurbilketa eragotziko dute.

#### 2.4.1.4 Sintesi elektro-kimikoa

Inguru protiko batean kobrezko elektrodo bat murgilduz eta potentzial diferentzia (gutxienez 0,34 V inguru) bat aplikatuz, kobre metala Cu(II) espeziera oxidatu egiten da eta dihidrogeno gasa azpiproduktu gisa askatzen da. Sistemaren ezaugarri fisikoak: potentzial diferentzia, elektrodoaren kontaktu-azalera, indar ionikoa eta elektrodoen arteko distantzia, besteak beste kontrolatuz, prozesuaren zinetika kontrola daiteke. Ohm-en legeari (2.14) erreparatuz sistema lineal batean potentzial diferentzia gero eta handiagoa izan, korrante dentsitatea ( $\vec{j}$ ) handiagoa izango da. Azken parametro hau, aldi berean, kargaren natura eta karga garraiatzaile dentsitatearekin handitzen da. Beste era batean esanda, inguruaren indar ionikoa gero eta handiagoa izan, korrante dentsitatea eta eroankortasun elektrikoa ( $1/\sigma$ ) handiagoak izango dira, prozesua azkartuz (2.15). Azkenik, elektrodoen azalera gero eta handiagoa izan, zirkuituaren inpedantzia txikitu egiten da eta intentsitatea handitu egiten da.<sup>26</sup>

$$\Delta V = RI = R \int_A \vec{j} \cdot d\vec{A} \quad (2.14)$$

$$R = \int_a^b \frac{dL}{\sigma \cdot A} \quad (2.15)$$

Metodo honen bidez, MOF bakoitzari dagozkion estekatzaile organikoak disolbatzaile protiko egoki batean disolbatu eta kobrezko elektrodo birekin kontaktuan jarri eta sistemari potentzial diferentzia desberdinak aplikatu zaizkio. Lortutako konposatuen kristaltasuna potentzial diferentziaren arabera nola aldatzen den aztertu da.

## 2.4.2 CuACEADE sistemaren sintesiak

### 2.4.2.1 Sintesi tradizionala (ST)<sup>9</sup>

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.0399 g, 0.2 mmol) metanoletan (5 mL) disolbatu da. Adenina (0.0273 g, 0.2 mmol) eta azido azetikoa (57.6  $\mu$ L, 1 mmol) uretan (10 mL) disolbatu dira. Ur disoluzioa etanol disoluziora tantaka gehitu da. Eratutako solido orlegia hutsean iragazi eta ur:metanol (1:1) nahaste batekin garbitu da. CuACEADE konposatua berreskuratzeko iragazte eta garbiketa prozesua sintesi guztietan berdina izan da. Etekina: %95 (metalean oinarrituta).

### 2.4.2.1 Cu(OAz)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-tik abiatuz azido azetiko birfluxutan (ACEB)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.207 g, 1.03 mmol) azido azetikotan (10 mL) disolbatu eta birfluxutan berotu da. Jarraian, azido azetikotan (10 mL) disolbatutako adenina (0.135 g, 1.00 mmol) tantaka gehitu zaio eta nahastea ordu bat birfluxutan berotu da. Etekina: %95.

### 2.4.2.2 CuO-tik abiatuz azido azetiko birfluxutan (OB)

Kobre(II) oxidoa (0.080 g, 1.00 mmol) azido azetikotan (10 mL) esekiduran jarri da, ondoren azido azetikotan (5 mL) disolbatuta dagoen adenina (0.136 g; 1.01 mmol) gehitu zaio eta nahastea ordu eta erdi birfluxutan berotu da. Sintesiaren emaitza kolore orlegidun solido polikristalino bat izan da. Etekina: %98.

### 2.4.2.3 NH<sub>3</sub> kantitate estekiometrikoarekin bitartekaturiko sintesia (NH3ES)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.201 g, 1.01 mmol) uretan (7 mL) disolbatu eta amoniako komertziala (305  $\mu$ L, 4.00 mmol) gehitu zaio; horrela, disoluzioak kolore urdin intentsua hartu du. Azido azetikotan (5 mL) disolbatuta dagoen adenina (0.135 g, 1.00 mmol) disoluzio urdinaren gainean tantaka gehitu da. Eratutako solido orlegia hutsean iragazi eta ur:metanol (1:1) nahaste batekin garbitu da. Etekina: %89.

### 2.4.2.4 NH<sub>3</sub> soberarekin bitartekaturiko sintesia (NH3SOB1)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.199 g, 0.99 mmol) uretan (7 mL) disolbatu eta amoniako komertziala (2 mL; 26.23 mmol) gehitu zaio, berriro disoluzioak kolore urdin intentsua duen disoluzioa lortuz. Azido azetikotan (5 mL) disolbatuta dagoen adenina (0.133 g; 0.99 mmol) disoluzio urdinaren gainean tantaka gehitu da. Gehikuntza bukatu eta minutu gutxira kolore berdeko hauspeakina agertu da. Etekina: %80.

### 2.4.2.5 N(Et)<sub>3</sub> estekiometrikoarekin bitartekaturiko sintesia (NET3ES)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.201 g, 1.01 mmol) uretan (7 mL) disolbatu eta etilentriamina komertziala (365  $\mu$ L; 4.00 mmol) gehitu zaio; horrela, disoluzioak kolore urdin intentsua hartu du. Azido azetikotan (5 mL) disolbatuta dagoen adenina (0.136 g; 1.01 mmol) disoluzio urdinaren gainean tantaka gehitu da. Aurreko atalean bezala, errektiboak nahastu eta minutu gutxira solido orlegia agertu da. Etekinak: %78.

#### 2.4.2.6 Piridina estekiometrikoarekin bitartekaturiko sintesia (PYGB eta PYG)

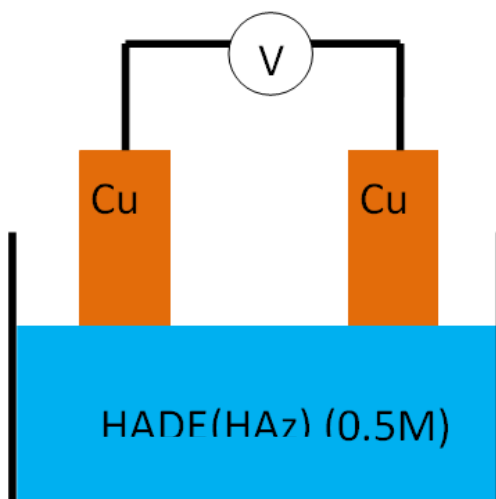
Kobre(II) azetato monohidratatua (0.200 g, 1.00 mmol) uretan (7 mL) disolbatu eta piridina komertziala (400  $\mu$ L; 4.00 mmol) gehitu zaio; horrela, amoniakoarekin gertatu den bezala, disoluzioak kolore urdin intentsua hartu du. Azido azetikotan (5 mL) disolbatuta dagoen adenina (0.136 g; 1.01 mmol) disoluzio urdinaren gainean tantaka gehitu da. Handik gutxira solido orlegi batek hauspeatu. Etekinak: %70. Lortutako solidoa bitan banandu egin da; frakzioetako bat dagoen moduan gorde da (PYGB). Bestea etanoletan suspenditu eta disolbatzailea irekitzen jarri da; horrela poroetan egon litekeen piridina kendu egiten da (PYG).

#### 2.4.2.7 Disolbatzaile bako egindako sintesiak (SFACE, SFO eta SFOH)

Hiru lagin prestatu dira erabilitako errektibo nahastearen arabera: kobre(II) azetato monohidratatua (0.201 g, 1.00 mmol) eta adenina (0.135 g; 1.00 mmol) (SFACE); kobre(II) oxidoa (0.080 g; 1.00 mmol), adenina (0.135 g; 1.00 mmol) eta azido azetiko (75  $\mu$ L, 1.30 mmol) (SFO); kobre(II) hidroxidoa (0.098 g; 1.00 mmol), adenina (0.135 g; 1.00 mmol) eta azido azetiko (75  $\mu$ L, 1.30 mmol) (SFOH). Guztietan, osagaiak agatazko mortairu batekin birrindu eta nahastu ondoren enkapsulatu eta estufan jarri dira. Beroketa programan, laginak inguruko tenperaturatik 140°C-ra berotu dira 70 orduetan. Ondoren hozten laga eta ur:metanol (1:1) nahastearekin garbitu dira. Etekinak (SFACE/SFO/SFOH): %95/%89/%83.

#### 2.4.2.8 Sintesi elektrokimikoa

2.11 irudian agertzen den muntaia prestatu da. Horretarako, azido azetikotan disolbatutako adenina (0.5M) disoluzio batean 1 cm<sup>2</sup>-dun azalera duten kobrezko elektrodo bi murgildu dira. Prestatzeko, kobrezko xaflak azido klorhidrikotan (1M) garbitu dira (30 min ultrasoinu bainuan). Tentsio desberdinak aplikatu dira: 0.2, 0.5 eta 1 V. Kasu guztietan anodoaren gainean hauts zuri bat hasi dela ikusi da. Hala eta guztiz ere, elektrodo honen gainazalean hauts orlegi apur bat agertu da. Emaizak hurrengo atalean eztabaidatuko dira.



2.11 irudia: CuACEADE sintesi elektrokimikorako prestatutako muntaia.

### 2.4.3 HKUST-1 sistemaren sintesiak

#### 2.4.3.1 NH<sub>3</sub> soberarekin bitartekaturiko sintesia (NH<sub>3</sub>SOB<sub>2</sub>)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.305 g, 1.53 mmol) uretan (5 mL) disolbatu eta amoniako komertziala (2.4 mL, 30 mmol) gehitu zaio, disoluzioak kolore urdin intentsua hartu duelarik. Metanoletan (5 mL) disolbatuta dagoen azido trimesikoa (0.223 g, 1.01 mmol) disoluzio urdinaren gainean tantaka gehitu da. Eraturako solido urdina hutsean iragazi eta ur:metanol (1:1) nahaste batekin garbitu da. HKUST-1-en hurrengo sintesiek hauspeakinaren garbiketa prozesu bera jarraitu dute. Etekinak: %90.

#### 2.4.3.2 Piridina soberarekin bitartekaturiko sintesia (HKUSTPY)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.297 g, 1.49 mmol) uretan (5 mL) disolbatu eta piridina komertziala (1 mL, 12.41 mmol) gehitu zaio; horrela, disoluzioak kolore urdin intentsua hartu du. Piridinatan (5 mL) disolbatuta dagoen azido trimesikoa (0.222 g; 1.00 mmol) disoluzio urdinaren gainean tantaka gehitu da. Bereala urdin koloreko hauspeakin bat agertu da. Etekinak: %65.

#### 2.4.3.3 Azidoaren amonio gatza eta aminokonplexuen bitarteko sintesia (NH<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>)

Lehendabizi azido trimesikoaren amonio gatza prestatu da. Horretarako azido trimesikoa (1.00 g, 4.52 mmol) uretan (20 mL) suspenditu da. Jarraian amoniakoa (2 mL, 20 mmol) gehitu zaio eta disoluzio garden bat lortu da. Amoniako soberakina kentzeko, disoluzioa irekitzen jarri da eta pH-a tintaroi paper batekin neurtu da (pH≈7). Beste alde batetik, kobre(II) azetato monohidratatua (0.305 g, 1.53 mmol) uretan (5 mL) disolbatu eta amoniakoa (305 μL) gehitu zaio. Amaitzeko, kobredun disoluzioa amonio gatzaren disoluzio gainean tantaka gehitu da. Berrero,

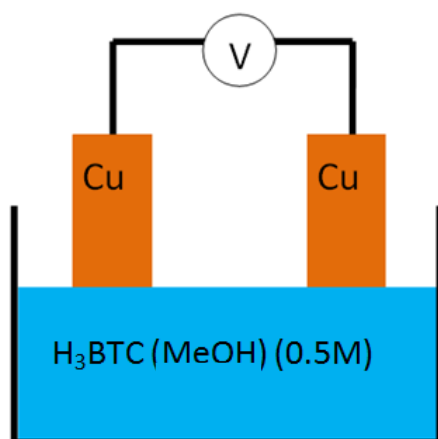
erreaktiboen nahastea burutu eta gutxika hauspeakin urdin bat agertu da. Etekina: %85.

#### 2.4.3.4 Disolbatzaile barik egindako sintesia (HKUSTSF)

Kobre(II) azetato monohidratatua (0.605 g, 3.03 mmol) eta azido trimesikoa (0.442 g, 2.00 mmol) agatazko mortairu batean birrindu eta nahastu egin dira. Ondoren enkapsulatu eta estufan berotu dira. Beroketa programan, sistema inguruko tenperaturatik 120°C-ra berotu da 48 orduan. Eratutako solido urdina ur:metanol (1:1) nahaste batekin garbitu da. Etekina: %95.

#### 2.4.3.5 Sintesi elektrokimikoa

2.12 irudian agertzen den muntaia prestatu da. Horretarako, metanoletan disolbatutako azido trimesikoa (0.5M) disoluzio batean 1 cm<sup>2</sup>-dun azalera duten kobrezko elektrodo bi murgildu dira. Prestatzeko, kobrezko xaflak azido klorhidrikotan (1M) garbitu dira (30 min ultrasoinu bainuan). Tentsio desberdinak aplikatu dira: 1 eta 6 V. Anodoaren gainean eratutako solido urdinak ur:metanol (1:1) nahaste batekin garbitu dira.



2.12 irudia: HKUST-1-en sintesi elektrokimikorako prestatutako muntaia.

Sintesi-bide guztien izenak eta kodeak eranskinean agertzen dira.

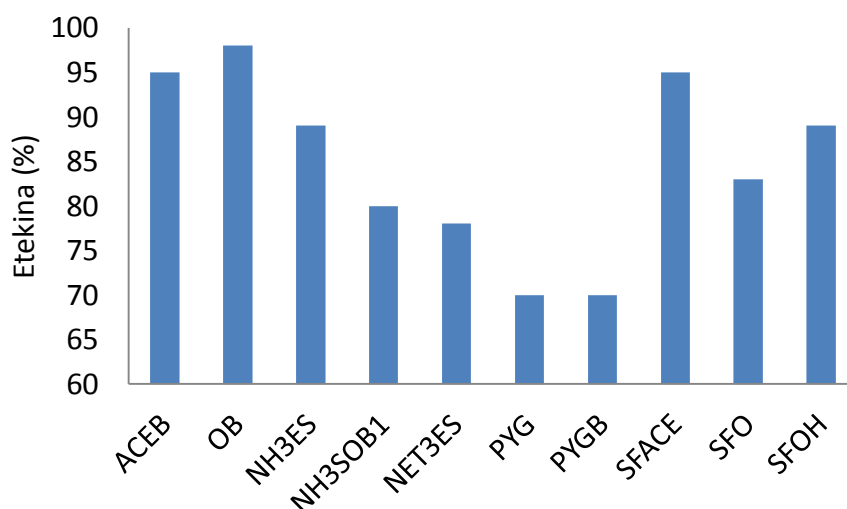
#### 2.4.4 Erreakzioen etekinak

Erreakzio bakoitzaren etekina determinatzeko, sintesien ostean lortutako solidoak laban bi orduz T= 120°C-ean lehortu dira. MOF-aren formula idealizatuan oinarritutako kalkuletako etekina zertxobait gainestimatusa dago; hortaz, lortutako balioak hurbildutzat emon behar dira.

##### 2.4.4.1 CuACEADE sistemaren etekinak

2.13 irudian, sintesi ezberdinen etekinaren erkaketa agertzen da. Birfluxutan egindako erreakzioetan (ACEB eta OB), oxidotik abiatuz etekina zerbait handiagoa

dela ikusi da. Kasu honetan erreakzioa motelago ematen da; izan ere oxidoak azidoarekin erreakzionatu behar du azetatoa eratzeko eta gero honek adeninarekin intereseko konposatua lortzeko. Moteltasun honen eraginez, garau-tamaina handiagoa da eta iragazketa egiterakoan dauden galerak txikiagoak dira. N-konplexuek bitartekatutako kasuetan, N-estekatzailearen kontzentrazioa gero eta handiagoa izan, etekina txikitu egiten dela ikusi da (ikusi NH<sub>3</sub>ES eta NH<sub>3</sub>SOB). Ez hori bakarrik, kobre(II)-N lotura gero eta egonkorragoa izan, etekina murriztuz doa. N-emailekun estekatzaileen kasuan serie espektrokimikoa hauxe da: py < NH<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub>R < NHR<sub>2</sub> < NR<sub>3</sub><sup>27</sup>; ondorioz, arrazoi termodinamikoak direla eta logikoa da pentsatzea trietilaminak bitartekatutako erreakzioaren etekina baxuagoa dela (eta horrela gertatu da). Serie espektrokimikoko ordena, konplexuen-formazio konstanteekin bat dator:  $\beta_1(\text{Cu-NH}_3) > \beta_1(\text{Cu-NR}_3) > \beta_1(\text{Cu-py})$ .<sup>27</sup> Piridinak bitartekatutako erreakzioaren etekina baxuena izatearen arrazoia zinetikoa izan behar du; horrela, erreakzio denbora luzatuz edota temperatura handituz etekin handiagoa lortuko litzateke. Disolbatzaile bako sintesietan (*solvent-free*) etekin handiena azetatotik hasitako sistemak dauka. Honen arrazoia ere zinetikoa da; oxido eta hidroxidotik abiatuz, lehendabizi azetatoa eratu behar da eta, egoera solidoan, mugimendu molekularra oztopatuta dagoenez, erreakzioa motelagoa da.

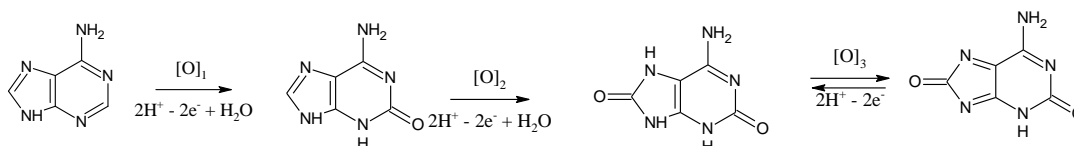


### 2.13 Irudia: CuACEADE sistemaren sintesi-bide bakoitzaren etekina.

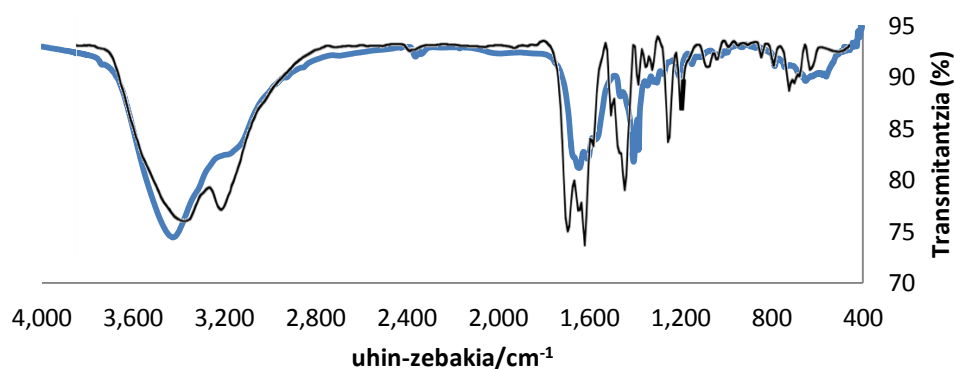
Sintesien atalean komentatu izan denez, CuACEADE sistemaren sintesi elektrokimikoa burutzerakoan espero den solido orlegi kantitate oso txiki bat depositatu da kobrezko anodo gainean. Gainera, elektrodo beraren inguruko disoluzioan esekiduran dagoen solido zuri oso fin bat agertu da. Honek zera esan nahi du: kobrezko anodoan oxidazio erreakzio bi gertatu dira. Alde batetik, elektrodoa bera oxidatu egin da Cu(II) katioiak askatuz; hauek disoluzioko azido azetiko eta adeninarekin erreakzionatuz anodoaren gainazalean intereseko solido



orlegia eratu dute. Bestalde, erreakzioa egindako baldintzak direla eta, adenina anodoaren gainean oxidatu egin da honen eratorriak diren hainbat molekula organiko eratu dira<sup>28,29</sup>. Adeninaren oxidazio erreakzioak 2.14 irudian agertzen dira. Erreakzio bien kantitate erlatiboari dagokionez, hauts zuriaren kantitatea (adenina-oxidoen nahastea) hauts berdearena baino askoz handiagoa izan da. Azken hau intereseko produktua dela ziurtatzeko, honen FT-IR espektroa jaso da (2.3.2.1 atalean azaltzen den moduan, espektroa lortzeko KBr-zko pastilla prestatu da). 2.15 irudian solido orlegi honen infragorri espektroa eta CuACEADE konposatuaren espektroa agertzen dira. Ikus daitekeenez, banda gehienak bat datoz; kolorea kontutan izanik, anodoan depositatutako solidoa CuACEADE dela ondoriozta daiteke. Laburbilduz, elektrokimikoki CuACEADE konposatua eratzea posiblea bada ere, adenina oxidoak azpiproduktu gisa agertzen dira. Azpiproduktu kantitatea intereseko konposatuarena baino askoz handiagoa denez sintesi metodo hau ez da bideragarria.



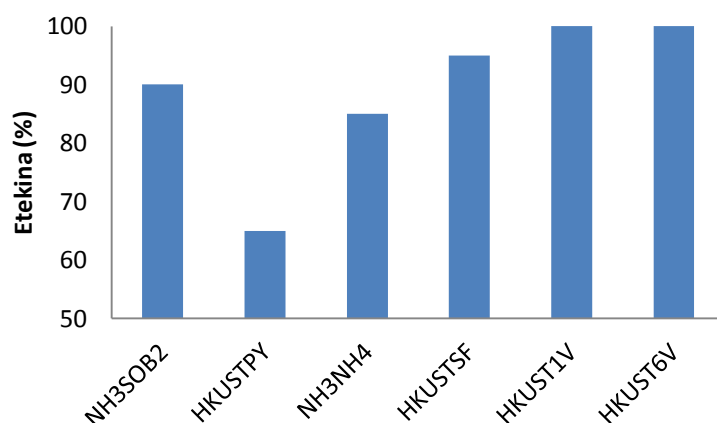
2.14 irudia: adeninaren oxidazio mekanismoa.<sup>28,29</sup>



2.15 irudia: kobrezko anodoan depositatutako solido orlegiaren FT-IR espektro esperimental (urdinez) eta CuACEADE konposatuaren FT-IR espektroa.<sup>9</sup>

#### 2.4.4.2 HKUST-1 sistemaren etekinak

2.16 irudian ikus daitekeenez, sintesi elektrokimikoen etekina totaltzat hartu da. Disolbatzaile bako sintesiaren etekina ere honekin konparagarria da. Piridinak bitartekaturiko erreakzioaren etekina baxuena da; kasu honetan ere hau arazo zinetikoak erabiliz azaldu liteke.



2.16 irudia: HKUST-1 sistemaren sintesi-bide bakoitzaren etekina.

## 2.5 LAGINEN EZAUGARRITZEA

### 2.5.1 X-izpien difrakzioa: difraktogramen tratamendua eta gelaxken indexazioa

Lagin polikristalinoen gainean egindako X-izpien difrakzioan lortutako informazioari esker, lagin bakoitzaren gelaxka parametroak eta kristaltasunaren adierazleak diren parametroak lortu dira. Era berean, FULLPROF programa erabiliz difraktogra profil-doiketarik kristalaren gelaxka parametroak determinatu dira, gogoan izan CuACEADE konposatuak sistema tetragonaleko  $I4_1/a$  talde espazialean kristaltzen duela. Bestalde, HKUST-1 konposatuak sistema kubikoko Fm-3c talde espazialean kristaltzen du.

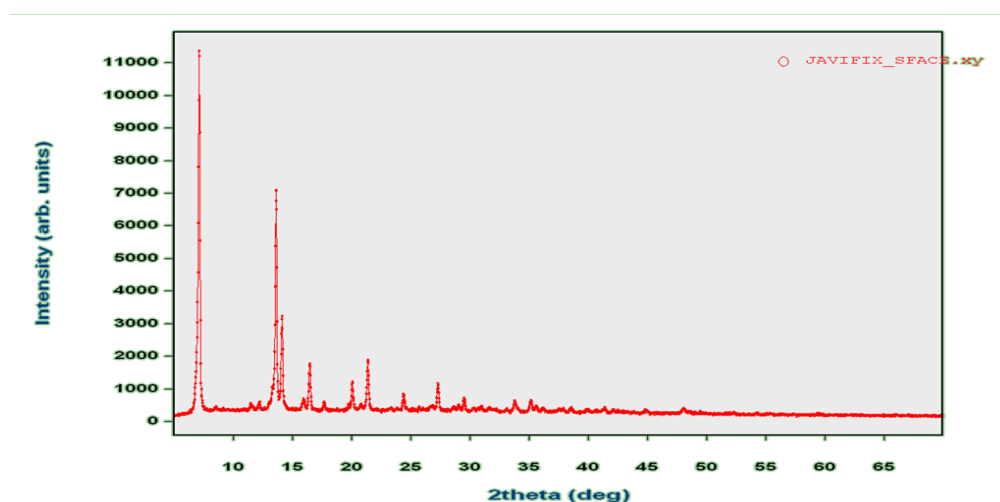
Sistema metal-organiko hauen egitura tarte batean malgua dela kontutan hartu behar da. Horrela, sintesi metodoa, erabilitako disolbatzailea eta erreakzio abiaduraren arabera gelaxka parametroak aldakorrak dira. Kristaltasuna aztertzeko, difrakzio pikuen intentsitatea eta altuera erdiko pikuen zabalera ( $\Delta\theta$ ) neurtu dira. Intentsitatea gero eta handiagoa eta pikua gero eta estuagoa izan, laginaren kristaltasuna handiagoa dalatzat hartzen da. Halere intentsitatetan orientazio-preferenteen eragina dagoela gogoan hartu behar da. Horretaz aparte, MOF-etan gelaxka-edukiera aldakorra ere bada; honen eraginez, difrakzio-lerroen intentsitatea ere aldakorra da.

#### 2.5.1.1 CuACEADE sistema

2.17 irudian ACEB laginaren difraktograma agertzen da. Lagin guztiekin gauza bera egin da. Doiketetan  $\chi^2$  parametroaren balioa 5.50 edo txikiagoa izanda lortutako parametroak ontzat eman dira. Sistema kristalino honen difrakzio pikurik intentsuena  $2\theta = 7.1^\circ$  angeluan dago eta (200) Miller-en indizeari dagokio. Hortaz, kristalinitate parametroak seinale hau aztertuz determinatu dira. Lagin guztien datuak 2.3taulan bildu dira.

2.3 taula: CuACEADE sistemak  $2\theta = 7.1^\circ$  angeluan duen difrakzioen datuak.

Lagina	$\Delta\theta(^{\circ})$	Intentsitate erlatiboa (%)
Sintesi tradizionala (ST)	0.144	16.44
Azetatoa birfluxutan (ACEB)	0.158	15.73
Oxidoa birfluxutan (OB)	0.172	17.96
NH <sub>3</sub> estekiometrikoa (NH3ES)	0.216	13.10
NH <sub>3</sub> soberakina (NH3SOB1)	0.363	8.88
N(Et) <sub>3</sub> estekiometrikoa (NET3ES)	0.397	7.74
Piridina garbitu bakoa (PYGB)	0.152	25.17
Piridina garbitutakoa (PYG)	0.183	57.39
Hidroxidoa disolbatzaile bakoa (SFOH)	0.146	89.16
Azetatoa disolbatzaile bakoa (SFACE)	0.164	100.00
Oxidoa disolbatzaile bakoa (SFO)	0.161	78.61



2.17 irudia: SFACE laginaren difraktograma.

2.4 taula: CuACEADE sistemarako eginiko profil doiketen emaitzak eta desadostasun parametroak.

Lagina	a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>
Azetatoa birfluxutan (ACEB)	15.08	22.91	5210	3.63	9.64	12.30	6.47
Oxidoa birfluxutan (OB)	15.17	22.83	5254	2.23	7.10	22.60	15.16
Piridina garbitutakoa (PYG)	15.24	22.61	5251	5.50	7.86	11.70	4.99
Piridina garbitu bakoa (PYGB)	15.25	22.82	5307	2.25	6.95	8.95	5.97
Oxidoa solvent free (SFO)	15.25	22.25	5175	2.35	6.20	20.50	13.39
Azetatoa solvent free (SFACE)	15.17	22.59	5199	5.18	7.08	26.40	11.62
Hidroxidoa solvent free (SFOH)	15.21	22.42	5187	3.77	6.64	23.45	12.505

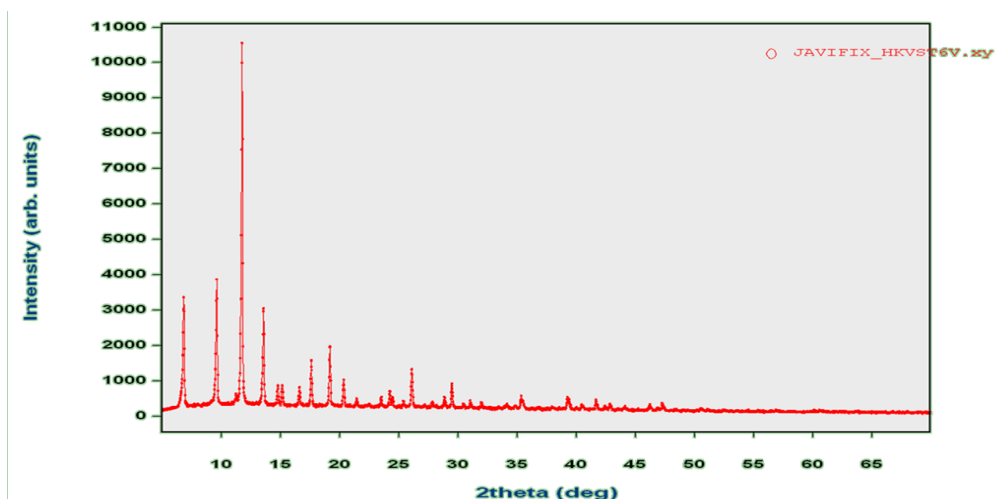
Gelaxkaren bolumena sintesi bidearen arabera aldatu egiten dela ikusi da. Disolbatzaile bako sintesietan bolumen txikiena lortu da; zentzuzkoa, izan ere poroen okupazioa minimoa da eta egitura “puztu” barik dago. Piridinak bitartekaturiko erreakzioan garbiketaren efektua aipatzekoa da: garbitutako laginaren bolumena garbitu bakoarena baino % 1 txikiagoa da. Bestela, disoluzioan egindako sintesietatik lortutako produktuen bolumenak nahiko konparagarriak dira eta, bata-bestean, disolbatzaile bako sintesian egindakoenak baino % 1.03 bolumen handiagoa dute. Halere aldaketak txikiak dira, izan ere disolbatzaile molekulak ez dute koordinazio-sarean zuzenean eragiten.

### 2.5.1.2 HKUST-1 sistema

Sistema kristalino honen difrakzio pikurik intentsuena  $2\theta = 11.7^\circ$  angeluan dago eta (222) Miller-en indizeari dagokio. Hortaz, kristalinitatearen aldakuntza jarraitzeko erabili da. Lagin guztien datuak 2.5 taulan bildu dira. 2.18 irudian HKUSTSF laginaren profil doiketa agertzen da. Emaitzak 2.6 taulan agertzen dira. (NH3SOB2), (HKUSTPY) eta (NH3NH4) laginek ez zituzten X-izpiek difraktatzen (solido amorfoak edo kristaltasun oso txikidunak ziren), ondorioz baztertu egin dira.

2.5 taula: HKUST-1 sistemak  $2\theta = 11.7^\circ$  angeluan duen difrakzioen datuak.

Lagina	$\Delta\theta(^{\circ})$	Intentsitate erlatiboa (%)
HKUSTSF	0.1317	99.32
HKUST6V	0.1192	100.00
HKUST1V	0.1302	81.04



2.18 irudia: HKUST6V laginaren difraktograma.

2.6 taula: HKUST-1 sistemarako eginiko profil doiketen emaitzak eta desadostasun parametroak.

Lagina	A (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>
HKUST1V	26.31	18202.86	2.29	7.12	9.44	6.23
HKUST6V	26.30	18200.37	1.89	11.60	16.10	16.10
HKUSTSF	26.30	18200.37	3.87	4.69	24.50	12.43

Ikusienez, sintesi guztietan gelaxka bolumen bera lortu izan da, izan ere, CuACEADE konposatuarekin konporatuz, HKUST-1-en egitura zurrunagoa da. Adsortzio-ahalmena egiaztatzeko, hiru laginen adsortzio isotermak neurtu dira.

### 2.5.2 Adsortzio-isotermak: gainazal espezifikoa eta bero isosterikoen determinazioa

Solidoen gainazal espezifikoa determinatzeko, T = 77 K-tan laginen gaineko N<sub>2</sub> adsortzio isotermak neurtu dira. Esperimentu hauetan dinitrogeno presio bakoitzerako solidoan adsorbatzen den gas kantitatea neurtzen da. (2.1) ekuazioaren arabera, presio bakoitzean adsorbatzen den gas kantitatea ezagutuz BET-en ereduaren arabera solidoaren gainazal espezifikoa lor daiteke.

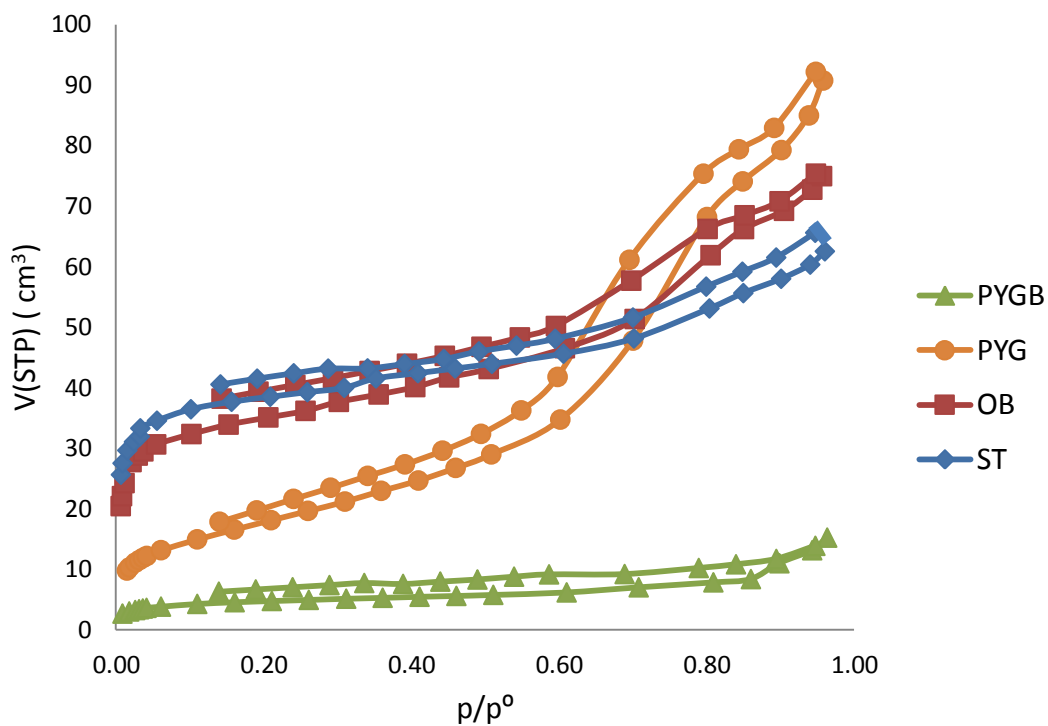
#### 2.5.2.1 CuACEADE sistema

CuACEADE sistemari dagokionez, kristalinitate-pametro egokienak izan dituzten laginen gaineko adsortzio esperimentuak burutu dira; hauek: ST, OB, PYGB, PYG, SFACE, SFO eta SFOH dira. Isotermak 2.19 eta 2.20 irudietan agertzen dira; hauetatik eratorritako gainazal espezifikoen balioak 2.21 irudian aurkezten dira.

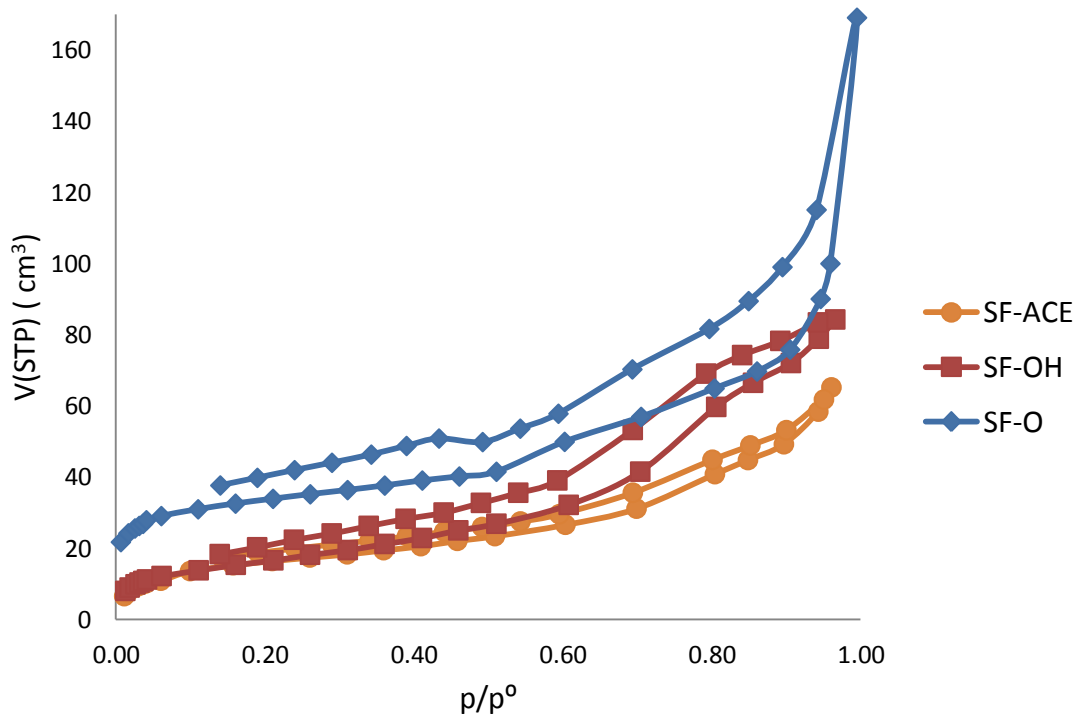
Disoluzioan egindako sintesien laginek adsortzio prozesuetan histeresi zikloak dituzte. Ziklo hauek bi eragin nagusi direla eta agertzen dira: bata laginaren testurizazioan (partikula nanometrikoen arteko zirrikituak) datza eta bestea koordinazio-sarean egon daitezkeen mesoporoen agerpenari esker ematen da. Piridinak bitartekaturiko sintesietan, garbitutako laginak (PYG) garbitu bakoak (PYGB) baino adsortzio-ahalmen handiagoa dauka; gainera, bere taldeko histeresi-ziklo zabalena erakusten duen lagina da. Ikusienez, garbiketa prozesuak azken produktuak duen adsortzio-ahalmenean eta histeresi zikloaren naturan eragina dauka; ondorioz, garbiketa eman baino lehen piridina molekula askeak materialaren poroetan edo kanaletan txertatuta egon dela esan daiteke. Burututako garbiketa prozesuan, piridina askatu egin da eta erauzte-prozesuan laginaren testurizazioa aldatu egin da mesoporo kantitatea handitu egin delarik. Azken hau BJH metodoak ematen dituen emaitzekin batera aurrerago eztabaidatuko da.

Disolbatzaile barik burututako sintesietatik lortutako laginek, disoluzioan egindakoekin konparatuta, adsortzio-prozesuan histeresi-ziklo handiagoak

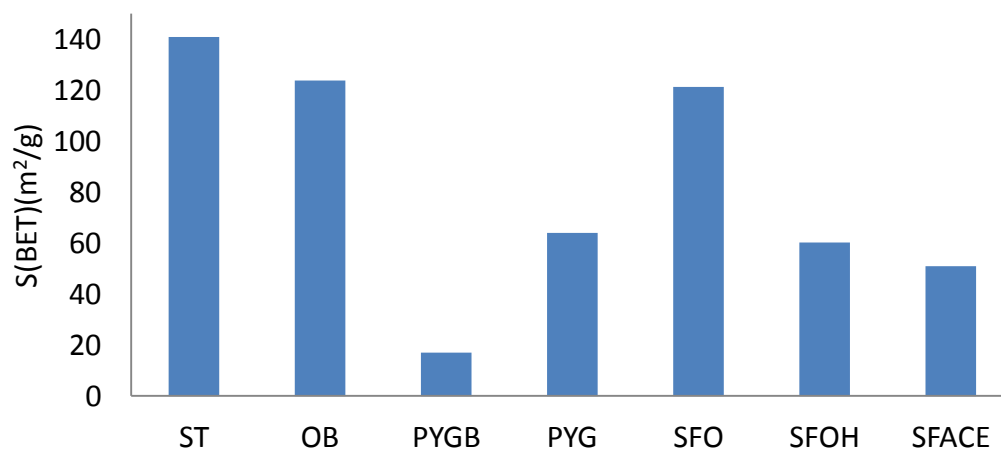
erakusten dituzte. Gainera, histeresi-ziklo honen azalera gero eta handiagoa izan, materialaren adsortzio-ahalmena handiagoa dela ikusi da.



2.19 irudia: ST, OB, PYG eta PYGB laginen gainean egindako  $\text{N}_2$  adsortzio-isotermak.



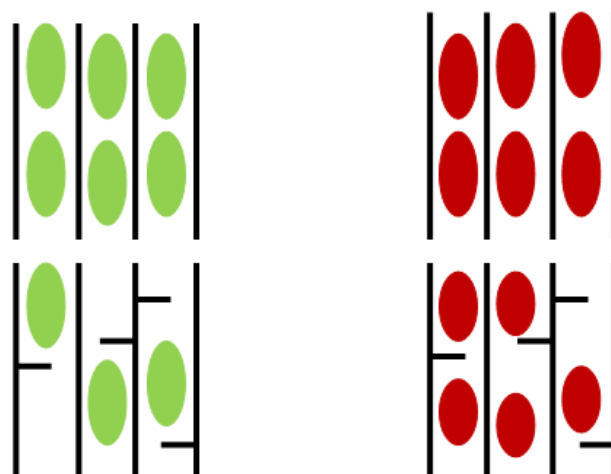
2.20 irudia: SFACE, SFOH eta SFO laginen gainean egindako  $\text{N}_2$  adsortzio-isotermak.



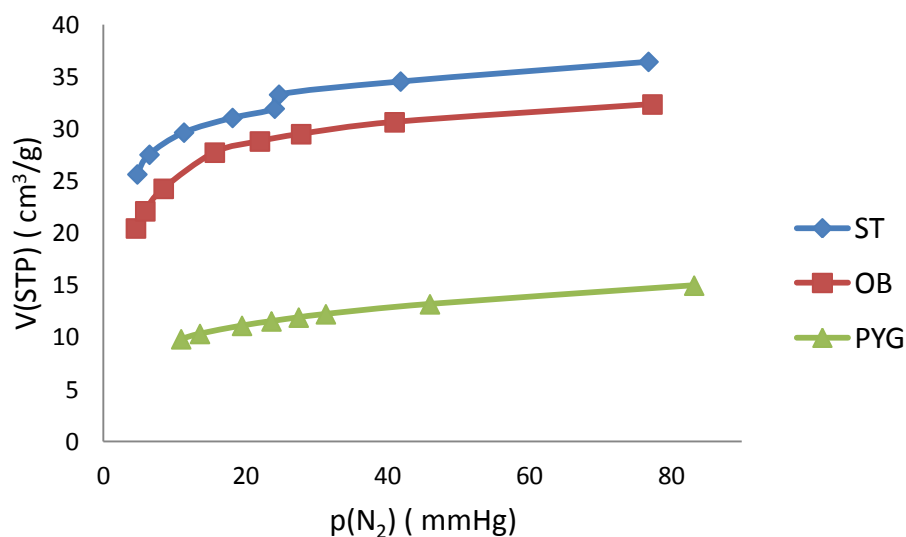
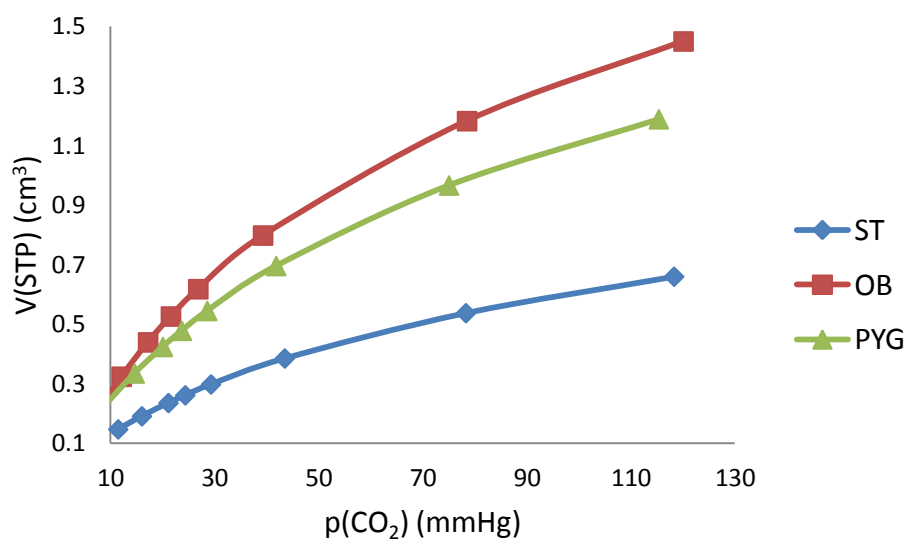
2.21 irudia: Sintesi-bide desberdinetatik lortutako CuACEADE-ren gainazal espezifikoak.

ST, OB eta PYG laginetan adsortzio esperimentuak CO<sub>2</sub> gasa erabiliz ere burutu dira.

2.23 irudian lagin hauen gainean neurtutako CO<sub>2</sub> isotermak (273 K), lehen aurkeztutako N<sub>2</sub> (77 K) isotermekin erkatzen dira. Deigarria da, gasaren naturaren arabera, adsortzio-gaitasunaren joera aldatu egiten dela. Dinitrogenoaren kasuan, gaitasunak orden hau dauka: ST>OB>PYG eta karbono dioxidoa: OB>PYG>ST. Ikertutako sisteman, poroak oso estuak dira eta, horren eraginez, solidoan egon daitekeen edozein akatsek adortzio-prozesuan eragin handia dauka. CO<sub>2</sub>-ak N<sub>2</sub>-ak baino izaera sarkor handiagoa dauka; hori dela eta solido akasduetan nitrogenoa baino hobeto adsorbatzen da (ikus 2.22 irudia).



2.22 irudia: goian ezkerrean, nitrogenu molekulen (elipse orlegiak) kokapena porodun material perfektua batean; behean ezkerrean, nitrogenu molekulen kokapena porodun material akasdunean; goian eskuman karbono dioxido (elipse gorriak) molekulen kokapena porodun material perfektu batean eta behean eskuman karbono dioxido molekulen kokapena material porodun akasdunean.

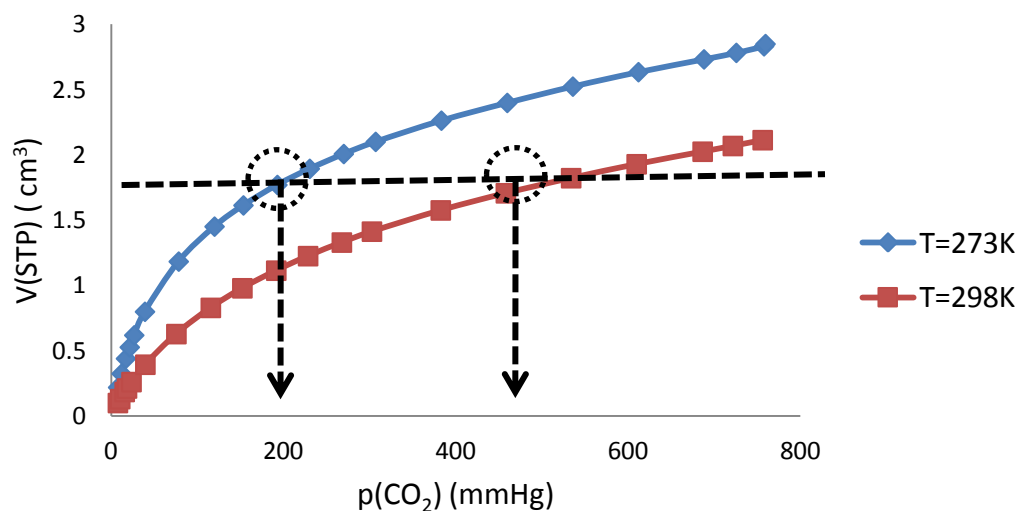


2.23 irudia: ST, OB eta PYG laginen gaineko presio baxuko N<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> gasaren adsortzio-isotermen erkaketa.

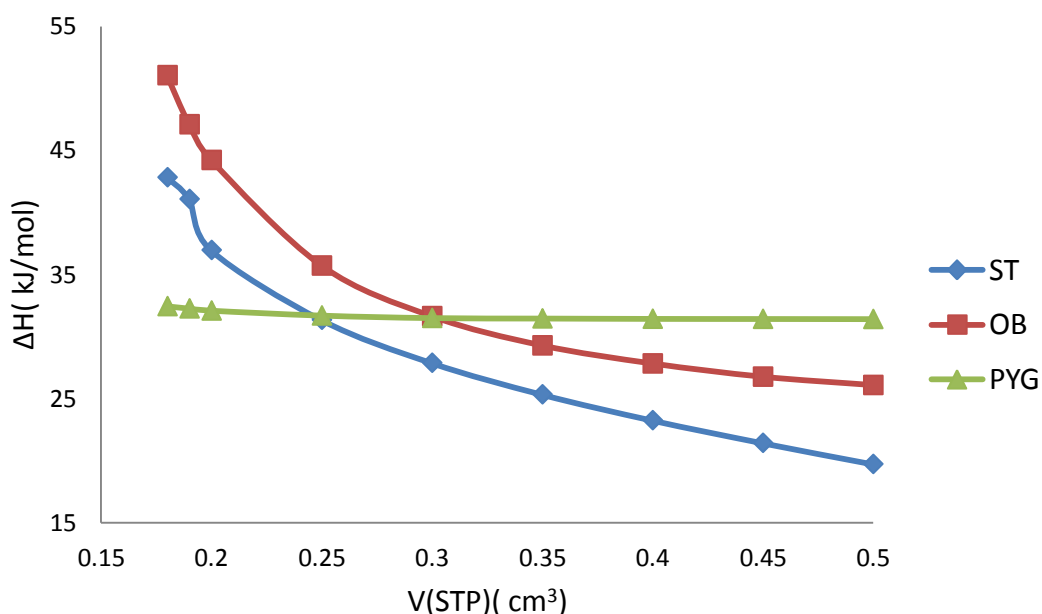
CO<sub>2</sub> adsortzio-prozesuaren bero isosterikoak determinatzeko, 2.3 ekuazioan agertzen den moduan, gutxienez temperatura bitan egindako isotermak behar dira. Horrela ba: ST, OB eta PYGB laginen gaineko CO<sub>2</sub>-aren adsortzio isotermak 273 K eta 298 K-tan burutu dira. Kalkulu adibide gisa OB laginaren gainean egindako adsortzio isotermak erabiliko dira. 2.24 irudian agertzen denez, lerro ez-jarrai beltzak ( $V_{(\text{STP})} = kte$ ) isoterma biak ebaki eta bakoitzari dagokion presio erlatiboak eskuratzen dira. Eskuratutako presio hauek eta bertatik bakoitzaren temperatura kontutan hartuta, 2.3 ekuazioaren bitartez, adsorbatutako bolumen horri dagokion bero isosterikoa determinatu da. Gauza bera bolumen desberdinentzako eginez, bero isosterikoa adsorbatutako gas kantitatearekin nola aldatzen den aztertu da. 2.25 irudian laginen bero isosterikoa adsorbatutako gas bolumenarekin nola aldatzen den



agertzen da. Itxuraz, lehen mailako ekuazio logistiko baten moduan portatzen da; hori dela eta, bero isoterikoa 2.16 moduko ekuazio batera doitu da. 2.17 ekuazioan agertzen den moduan, logaritmo naturalak erabiliz,  $\ln(\Delta H)$  vs  $V_{STP}$  adieraziz: lehendabiziko bero isoterikoa ( $\Delta H_0$ ) ordenatu jatorritik eta desaktibazio konstantea ( $\lambda$ ) maldatik determinatu dira. Doiketen emaitzak 2.7 taulan agertzen dira.



2.24 irudia: OB laginaren adsortzio isotermak:  $T = 273\text{ K}$  (urdinez) eta  $T = 298\text{ K}$  (gorriz). Lerro beltzak (adsorbatutako bolumena konstante mantenduz) isoterma biak ebakitzen dituen puntuetatik presioen datuak bildu dira.



2.25 irudia: ST, OB eta PYGB laginetan  $\text{CO}_2$  adsorbatzerakoan askatzen den energiaren bilakaera adsorbatutako gasaren bolumenaren aurrean. Irudian beroaren balore absolutua agertzen da (adsortzio prozesuak exotermikoak dira).

$$\Delta H = \Delta H_0 \cdot e^{-\lambda V_{STP}} \quad (2.16)$$

$$\ln \Delta H = \ln \Delta H_0 - \lambda V_{STP} \quad (2.17)$$

2.7 taula: lagin desberdinen bero-isosterikoen doiketa.

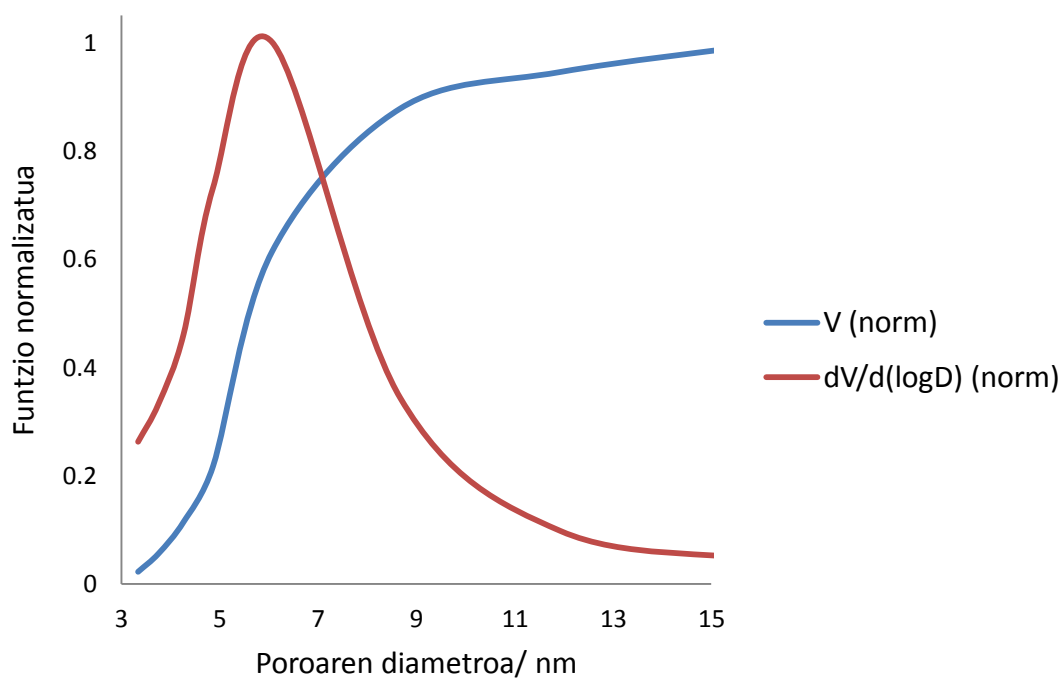
Lagina	$\lambda(\text{cm}^{-3})$	$\ln \Delta H_0$	$\Delta H_0(\text{kJ/mol})$	$R^2$
<b>ST</b>	-2.018	3.965	52.720	0.982
<b>OB</b>	-9.041	4.071	58.635	0.987
<b>PYG</b>	-0.573	3.582	35.945	0.997

Azkenik, PYG laginaren  $N_2$  adsortzio-isoterman behatutako histeresi-zikloa azaltzeko asmoarekin, BJH kalkuluen bitartez poro-tamainaren distribuzioa determinatu da. 2.26 irudian balio maximoarekiko normalizatuta dauden funtzio bi agertzen dira. Alde batetik laginaren bolumen metatua (lerro urdina)  $V = 1.22 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$  balioarekiko normalizatu da eta poroaren diametroaren logaritmoarekiko dagoen bolumen metatuaren hazkundera (lerro gorria)  $dV/d(\log D) = 2.72 \text{ \AA}/\text{g}$  balioarekiko normalizatu da. Distribuzioaren bigarren eta hirugarren deribatuak eginez (2.27 irudia) sistemari buruzko informazio anitza eskuratu da.

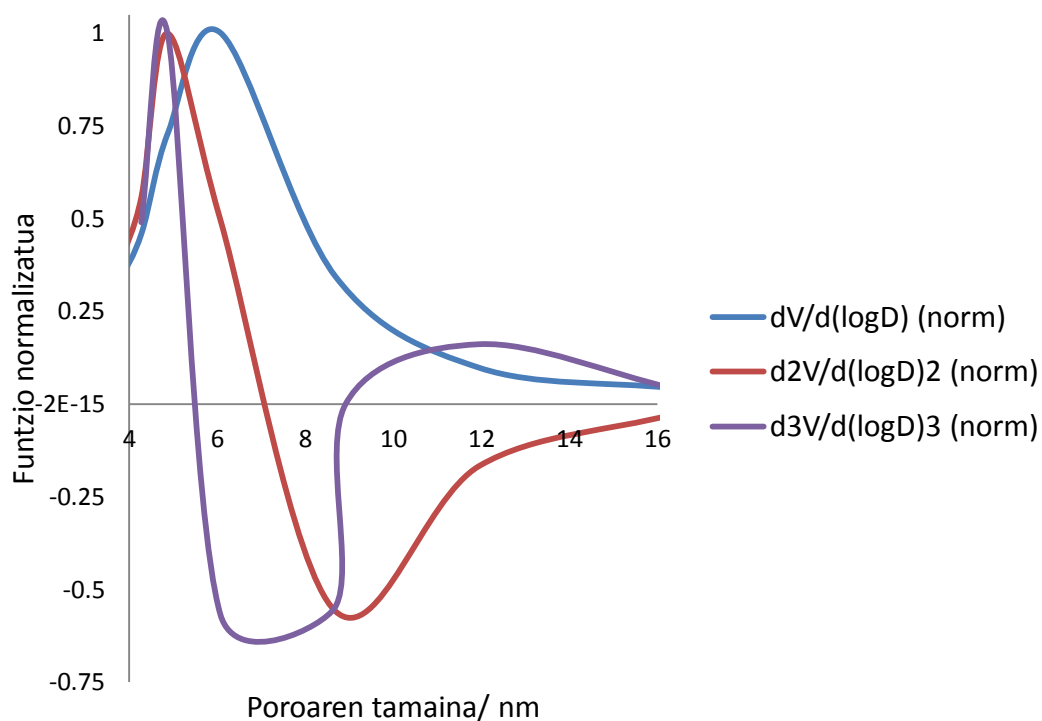
Bigarren deribatua nulua egiten den puntutik probabilitate handieneko poro tamaina determinatu da:  $D_p = 7.30 \text{ nm}$ . Bigarren deribatua ez da  $D_p$  puntuarekiko simetrikoa ( $D_p$  puntua ez da bigarren deribatuaren inbertsio zentrua); ondorioz, distribuzioa ez da gausstarra. Hirugarren deribatua egiterakoan, honek  $D_1 = 5.64 \text{ nm}$  eta  $D_2 = 8.92 \text{ nm}$  puntuetan zero balioa hartzen du; horrela, distribuzioaren desbideratze biak (ikus 2.18 ekuazioa)  $\sigma_1 = 1.66 \text{ nm}$  eta  $\sigma_2 = 1.62 \text{ nm}$  dira.

Ikusi den moduan, PYG laginean mesoporo ordeneko hutsuneak daude ( $D_p > 2 \text{ nm}$ ). Hauen agerpena sintesi-bidearen naturari esker azal daiteke. Ligandoen truke-erreakzioa gertatzerakoan, askaturiko piridina plantila moduan jokatu dute koordinazio-sarea lokalkaldatuz. Horrela, materiala plantila honen inguruan hazterakoan intrintsekoak diren mikroporoak agertzeaz gain mesoporoak ere agertu dira. Plantila-efektu hau surfaktanteak erabili ere lortzen da.<sup>30</sup> Horrela ba, plantila molekularrak erabiliz, material jakin baten adsortzio-ahalmena nabari hazten dela ikusi da.

$$\sigma_i^2 = (f^{(3)}_{0,i} - D_p)^2 \quad (2.18 \text{ ekuazioa})$$



2.26 irudia: PYG laginaren hutsuneen poro-bolumen metatua poro-diametroaren menpe (urdinez) eta poro-diametroaren logaritmoarekiko bolumen metatuaren deribatua (gorriz).

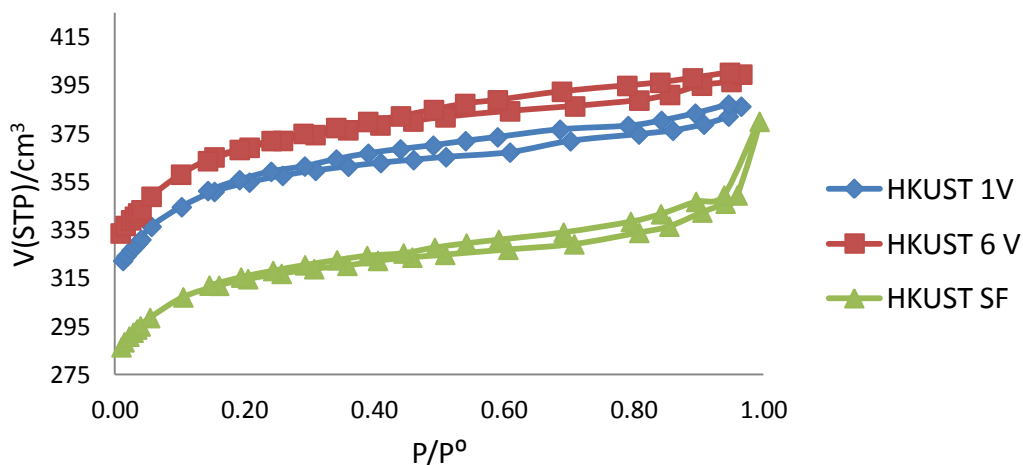


2.27 irudia: PYG laginaren poro-diametroaren logaritmoarekiko bolumen metatuaren lehen (urdinez), bigarren (gorriz) eta hirugarren (morez) deribatuak.

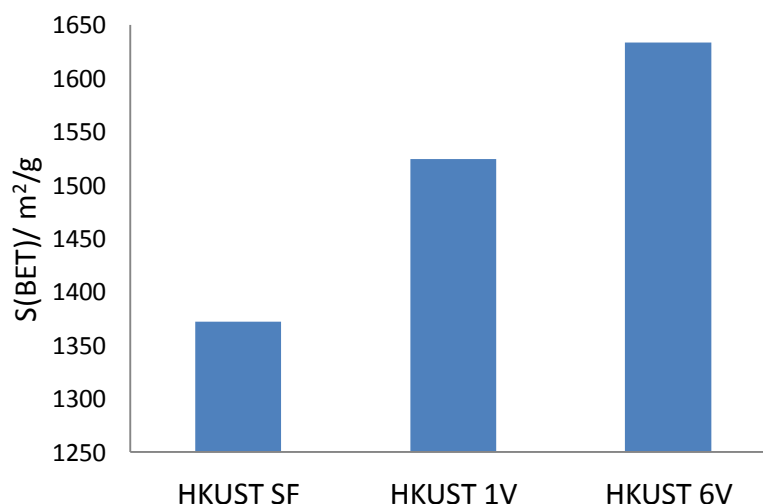
### 2.5.2.2 HKUST-1 sistema

HKUST-1 sistemaren kasuan, kristaltasun handieneko hiru laginen gaineko N<sub>2</sub> adsortzio-esperimentuak burutu dira (2.28 irudia): HKUST 1V, HKUST 6V eta HKUST SF. Isoterma hauek erabiliz, BET doiketa eginez hauen azalera espezifikoa determinatu da. Emaitzak 2.29 irudian agertzen dira.

Ikus daitekeenez, elektrokimikoki lortutako solidoen adsortzio gaitasuna disolbatzaile bako sintesiaren bitartez egindakoarena baino handiagoa da. Gainera, erabilitako tentsioa gero eta handiagoa izan, adsortzio-ahalmena handiagoa dela ikusi da. Presio ertainetan isotermek erakusten duten igoera monotonikoa eta histeresi-zikloa, sintesi bideek sortarazi dituzten partikula-tamaina txikiekin eta beren arteko zirrikituekin lotu daiteke.



2.28 irudia: sintesi-bide desberdinetatik lortutako HKUST-aren N<sub>2</sub> adsortzio isotermak (T= 273 K).



2.29 irudia: sintesi-bide desberdinetatik lortutako HKUST-1-en gainazal espezifikoa.

### 3. ONDORIOAK

Lan honetan sintesi metodoen arabera CuACEADE eta, modu laburragoan, HKUST-1 sistemen propietateak nola aldatzen diren ikertu da. Horretarako, hainbat sintesi-bide jarraituta bakoitzetik eskuratutako produktuen X-izpien difrakzioa, adsortzio isotermak eta gainazal-arearen determinazioak egin dira, besteak beste. Jarraian, sistema bakoitzean adierazgarriak diren emaitzak eta ondorioak aztertuko dira.

#### 3.1 CuACEADE SISTEMA

X-izpien difrakzioaren emaitzak izanik, kristaltasuna adierazten duten parametro biri ( $\Delta\theta$  eta intentsitate erlatiboa) esker kalitate handieneko laginak aukeratu dira: ST, OB, PYGB, PYG, SFOH, SFACE eta SFO. Sistema hau ahalik eta kristalinoena izatea komenigarria da; izan ere, egitura kristalinoak poro hain txikiak ditu non agertutako edozein akats dela eta kanalen itxiera sortarazi eta adsortziorako gainazal eskuragarria nabarmenki jaitziko luke. Gelaxka-parametroak determinatzerakoan, sistema honen egitura neurri txiki batean aldakorra dela ikusi da. Egitura-aldakuntza hauek poroen okupazioa eta sintesi-bidearen arabekoak dira. Ikusi den moduan, disolbatzaile bako sintesietan gelaxka-bolumen txikiak eskuratu dira; arrazoizko emaitza, hutsuneen betetzea minimoa baita.

Adsortzio esperimentuak burutzeko, kristaltasun handiena daukaten laginen artean, alde batetik disoluzioan sintetizatutakoak (ST, OB, PYGB eta PYG) eta beste alde batetik disolbatzaile bako sintesietan (SFOH, SFACE eta SFO) aukeratu dira.

Disoluzioan egindakoen artean, mikroporo-gainazal handiena ST (sintesi tradizionala) laginak izan du. Hala eta guztiz ere, piridinak bitartekaturiko laginetan (PYGB eta PYG) gauza bitxi bat gertatu da. Garbitu bako laginak (PYGB) bere taldeko BET azalera txikiena eskuratu du; hala eta guzti, metanol beroarekin garbitzerakoan (PYG) mikroporoen eskuragarritasunari esker gainazala irabazteaz gain, BHJ kalkuluek material mesoproduna dela erakutsi dute. Poro mota biak konbinatuz, taldeko material porotsuena dela ikusi da. Mesoporo hauen agerpena piridinak izan duen plantila-efektuari lotu dakiok.

Disolbatzaile bako sintesietan, adsortzio-ahalmena kobre(II)-aren iturriaren menpe aldatu egiten dela ikusi egin da. Balio handiena kobre(II) oxidotik habiatutako sintesiak dauka, gero kobre(II) hidroxidoa eta kobre(II) azetato monohidratatutik habiatutakoak. Ideia sinplea da: eragin entropikoak oso nabariak ez diren bitartean, solidoa gero eta kristalinoagoa izan termodinamikoki gero eta egonkorragoa izango da. Horrela, azken konposatuaren kristala gero eta motelago hazten bada, putzu-termodinamikora heltzeko aukera handiagoa izango du. Erreakzioak burutu diren tenperaturetan, azetato gatzaren kasuan koordinazio urak galduz erreakzioan ur-molekula askeak agertzen dira. Ondorioz, kobreako koordinazio-esfera ez da ase eta konplexuaren errektibitate kimikoa asko handitzen da. Kobre(II) hidroxidoaren

kasuan, tenperatura igoz deshidratatu eta ur molekulak galtzen ditu; horrela kobre(II) oxidoa eratzen da. Ur-molekula hauek galtzerakoan, errektorean dagoen adenina eta azido azetikoaren mugikortasuna eta oreka proteolitikoak perturbatu egiten dira. Kobre(II) oxidoaren kasuan, aldiz, erabilitako baldintzetan ez dago inongo albo deskonposaketa-erreakziorik eta sistemak energia baxueneko egoerara heltzeko aukera handiagoa dauka.

ST, OB eta PYG laginen gainean  $N_2$  (77 K) adsortzio-isotermak neurtzeaz gain,  $CO_2$  (273 eta 298 K) isotermak ere neurtu dira. Gasa eta esperimentua burutzeko erabilitako tenperatura aldatzerakoan, adsortzio-isotermetan joera aldaketa bat behatu da.  $N_2$  gasaren adsortzio-ahalmena: ST>OB>PYG izan dela ikusi da; bestalde,  $CO_2$  gasa erabiliz: OB>ST>PYG ordena behatu da. Esperimentua tenperatura handiagoan eginik, karbono dioxidoak izaera sarkorragoa dauka. Horrela, nahiz eta egitura kristalinoan akatsak egon, karbono dioxidoa dinitrogenoa heltzeko gai ez den lekuetara heltzen da eta akats gehiago duten materialetan azalera handiagoak detektatzen ditu.

Paradoxa hau askatzeko nahiarekin, era berean: ST, OB eta PYG laginek  $CO_2$  gasarekiko duten bero isosterikoak eta hauek materialaren estaltze-mailarekiko erakusten duten portaera aztertu da. Material erabat mikroporodunetan (ST eta OB) bero isosteriko handiena akats ugarien duen materialean agertu da; OB laginean hain zuzen. Gainera, akasdunagoa den materialaren beroa azkarrago desaktibatzen da ( $\lambda = -2.018$  eta  $-9.041 \text{ cm}^{-3}$  ST eta OB laginetan, hurrenez hurren). Mesoporoak duen materialean, aldiz, bero isosteriko txikiena eskuratzeaz aparte desaktibazio txikiena agertzen da.

Laburbilduz, CuACEADE konposaturaen adsortzio-propietateak sintesi-metodoaren eta kobre(II) ioiaren iturriaren menpekoak dira. Beharrezko aplikazioen arabera, errektibo berdinetatik habiatuz azken produktu desberdinak eskura daitezke. Gasen banaketa egiteko, OB lagina sintetizatzea ideia ona da; izan ere bero isosteriko handiena erakusten duenez gas nahaste hipotetiko bat banatzerako orduan selektibitate handiena izango lukeen lagina da. Bestalde,  $CO_2$  bildu nahi bagenu area maximoko materiala behar da; horrela, PYG sintesia burutuz, gainazal total (mikroporo eta mesoporo) handiena duen solidoa lortzen da.

### **3.2 HKUST-1 SISTEMA**

Sistema honetarako hainbat sintesi-bide probatu badira ere, bilatzen genuen fase kristalinoa hiru laginek baino ez dute izan: HKUST1V, HKUST6V eta HKUSTSF. X-izpien difrakzioko datuak erabiliz lagin bakoitzaren gelaxka-parametroak determinatu dira. CuACEADE sistemarekin konparatuz HKUST-1 sistema zurrunagoa denez, hiru laginen gelaxka-parametroak oso antzekoak direla ikusi da.

Halere  $N_2$  adsortzio-isotermak neurtzerakoan, elektrokimikoki sintetizatutako laginen BET gainazala eta adsortzio-ahalmena handiagoa dela behatu da; ondorioz, sistema honetan ere sintesi baldintzek amaierako produktuaren propietateak aldatzen dituztela ikusi da.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

[1] Batten, S., Champness, N., Chen, X., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Paik Suh, M. and Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8).

[2] Everett, D. (1972). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4).

[3] MacGillivray, L. (2010). *Metal-organic frameworks*. Hoboken, N.J.: Wiley.

[4] Erregaien ezaugarriak (2015/02/28):

<http://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm>

[5] Erregai kontsumoa kotxeetan (2015/02/28):

<http://www.autopista.es/noticias-motor/articulo/consumo-real-coches-49700.htm>

[6] Pearce, C., Patrick, R., Vaughan, D., Henderson, C. and van der Laan, G. (2006). Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), pp.4635-4642.

[7] Greenwood, N. and Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann.

[8] Carriedo, G. (2010). *La química inorgánica en reacciones*. Madrid: Síntesis.

[9] S. Pérez Yáñez, (2012) Sistemas metal/adenine/carboxilato. Diversidad estructural, propiedades magnéticas y porosidad, Doktoretza-tesia.

[10] Beobide, G., Castillo, O., Cepeda, J., Luque, A., Pérez-Yáñez, S., Roman, P., Thomas-Gipson, J. (2013). Metal-carboxylato-nucleobase systems: from supramolecular assemblies to 3D porous materials. *Coord. Chemistry Reviews*, 257,2716-2736.

[11] Nelson, D., Nelson, D., Lehninger, A. and Cox, M. (2008). *Lehninger principles of biochemistry*. New York: W.H. Freeman.

[12] Chui, S. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. *Science*, 283(5405), pp.1148-1150.

[13] Düren, T., Millange, F., Férey, G., Walton, K. and Snurr, R. (2007). Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C*, 111(42), pp.15350-15356.



- [14] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Absorption of Gases in Multimolecular Layers*, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [15] Kohanoff, J. (2006). *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [16] Engel, T., Reid, P., Hehre, W., Requena Rodríguez, A., Zuñiga Román, J. and Bastida Pascual, A. (2006). *Química física*. San Francisco [etc.]: Pearson Addison Wesley.
- [17] Engel, T. and Reid, P. (2010). *Thermodynamics, statistical thermodynamics, & kinetics*. New York: Prentice Hall.
- [18] Giacovazzo, C. (1992). *Fundamentals of crystallography*. [Chester, England]: International Union of Crystallography.
- [19] Esteve, V. (2006). *El método de Rietveld*. Castellón de la Plana: Universitat Jaume I.
- [20] Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2), pp.55-69.
- [21] *Materials Studio Version 5.5*; Accelrys Inc.: San Diego, 2011.
- [22] Rappe, A., Casewit, C., Colwell, K., Goddard, W. and Skiff, W. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(25), pp.10024-10035.
- [23] Potoff, J.J.; Siepmann, J.I. *AIChE J.* 2001, 47, 1676.
- [24] García-Sánchez, A y col. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 8814.
- [25] Sumida, K., Rogow, D., Mason, J., McDonald, T., Bloch, E., Herm, Z., Bae, T. and Long, J. (2012). Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, 112(2), pp.724-781.
- [26] Hayt, W. and Buck, J. (2001). *Engineering electromagnetics*. Boston: McGraw-Hill.
- [27] Shriver, D., Atkins, P. and Overton, T. (2010). *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*. Oxford (GB): Oxford University Press.
- [28] Pogacean, F., Biris, A., Coros, M., Watanabe, F., Biris, A., Clichici, S., Filip, A. and Pruneanu, S. (2014). Electrochemical oxidation of adenine using platinum electrodes modified with carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 59, pp.181-185.

[29] Gonçalves, L., Batchelor-McAuley, C., Barros, A. and Compton, R. (2010). Electrochemical Oxidation of Adenine: A Mixed Adsorption and Diffusion Response on an Edge-Plane Pyrolytic Graphite Electrode. *J. Phys. Chem. C*, 114(33), pp.14213-14219.

[30] Pérez-Yáñez, S., Beobide, G., Castillo, O., Cepeda, J., Fröba, M., Hoffmann, F., Luque, A. and Román, P. (2012). Improving the performance of a poorly adsorbing porous material: template mediated addition of microporosity to a crystalline submicroporous MOF. *Chem. Commun.*, 48(6), pp.907-909.

## 5. ERANSKINA: SINTESI-BIDEEN KODEAK

Sintesi-bidea	Kodea
<b><i>CuACEADE sistema</i></b>	
Sintesi tradizionala	ST
Kobre(II) azetato monohidratatutik abiatuz azido azetiko birfluxutan	ACEB
Kobre(II) oxidotik abiatuz azido azetiko birfluxutan	OB
Amoniako kantitate estekiometrikoarekin bitartekaturiko sintesia	NH3ES
Amoniako soberarekin bitartekaturiko sintesia	NH3SOB1
Trietilamina estekiometrikoarekin bitartekaturiko sintesia	NET3ES
Piridina estekiometrikoarekin bitartekaturiko sintesia	PYGB eta PYG
Disolbatzaile bako sintesiak	SFACE, SFO, SFOH
<b><i>HKUST-1 sistema</i></b>	
Amoniako soberarekin bitartekaturiko sintesia	NH3SOB2
Piridina soberarekin bitartekaturiko sintesia	HKUSTPY
Azidoaren amonio gatza eta aminokonplexuen bitarteko sintesia	NH3NH4
Disolbatzaile bako sintesia	HKUSTSF
Sintesi elektrokimikoa	HKUST1V HKUST6V