



Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

KIMIKAKO GRADUA

GRADU AMAIERAKO LANA

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.

Garapen iraunkorraren sustapena.

Egilea: Maialen Guerra Mantzidor

Zuzendaria: Dra. Eider San Sebastián Larzabal

Donostia, 2023ko urria

AURKIBIDEA

LABURDURAK.....	3
LABURPENA	4
ABSTRACT	5
1. SARRERA.....	6
1.1 H ₂ GASA ERREGAI FOSILEN ORDEZKARI	6
1.2. H ₂ GASAREN LORPENA.....	7
1.2.1. Gas naturalaren erreforma.....	7
1.2.2. Uraren elektrolisia	7
1.2.3. Oxigenoaren eboluzio erreakzioa. Espin debekaturiko erreakzioa	9
1.3. ESPIN KORRONTE POLARIZATUA SORTZEN CISS EFEKTUAREN BITARTEZ	10
1.4. AURREKARIAK.....	11
1.4.1. CISS efektudun MOF kiralak	11
1.5. HELBURUAK.....	16
2. ATAL ESPERIMENTALA	17
2.1. SINTESIA	17
2.1.1. Azido D-2,3-dimerkapto sukzinikoa (D-DMSA) ligandoaren sintesia.....	17
2.1.2. Dy-D-DMSA MOF-aren sintesia	20
2.1.3. Fe-L-tar eta Fe-D-tar MOF-en sintesia	20
2.1.4. Dy-L-tar eta Dy-D-tar MOF-en sintesia.....	21
3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	22
3.1. DMSA LIGANDO.....	22
3.1.1. D-DMSA1	26
3.1.2. D-DMSA2	29
3.1.3. D-DMSA3	32
3.1.4. L-DMSA4	34
3.1.5. D-DMSA5	40
3.2. Dy-D-DMSA5	45
3.3. 1Fe-D-tar	47
3.4. 2Fe-D-tar	49
3.5. 3Fe-D-tar eta 4Fe-D-tar	50
ONDORIOAK	51
CONCLUSIONS	52
ANEXO.....	53
BIBLIOGRAFIA	57

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

LABURDURAK

DMSA	2,3-dimerkapto sukzinikoa
CISS	<i>Chirality induced Spin Selectivity</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
CRM	<i>Critical Raw Material</i>
NCRM	<i>Non Critical Raw Material</i>
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i>
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i>
DOS	<i>Density Of States</i>
EMN	Erresonantzia Magnetiko Nuklearra
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transformation InfraRed</i>

LABURPENA

Lan honen helburua, kiraltasunak eragindako spin korrante polarizatuak (Ingelesetik, *Chiral Induced Spin Selectivity*, CISS) sortzeko gaitasuna duten sare metaloorganiko (ingelesetik, *Metal Organic Framework*, MOF) eroaleak garatzea da. Material berri hauek, uraren elektrolisiaren bidez erregai fosilen ordezkari den H₂ erregaiaren ekoizpenerako beharrezkoa den gain-potentziala gutxitzea dute helburu; horretarako, zelda elektrokimikoaren elektrodoetako batean, lan honetan garatu nahi izan diren material ezorganiko berria estaliz.

Garatu nahi izan den material ezorganikoa, elektrolisian zehar anodoan ematen den espin debekaturiko O₂ tripletearen (³O₂) sorreraren erreakzioaren energia beharrak murrizteko gaitasuna izan behar du. Horretarako, ikerkuntza taldean aurretik garaturiko eta CISS efektudun MOF kirala 3D baten (**Dy-D-tar**) hainbat ezaugarri hobetu nahi izan dira, eroankortasuna eta jasangarritasuna besteak beste. Eroankortasunari dagokionez, jatorrizko Dy(III)-dun MOF-aren ligando kirala (azido D-tartarikoa, **D-tar**) komertziala ez den azido D-2,3-dimerkaptosukzinikoarekin (**D-DMSA**) ordezkatu nahi izan da, aldeaz aurretik taldean egindako lan teoriko batek, aldaketa honek MOF-aren eroankortasuna hobetuko zuela aurre esan bait zuen. Jasangarritasunari dagokionez, jatorrizko MOF-aren Dy(III) metala Fe(III) metalarengatik aldatzen saiatu gara, aurrekoari isoestruturala izango litzaiokeen **Fe-D-tar** MOF 3D sortu nahian.

Lanaren erronka nagusia, komertziala ez den **D-DMSA** ligandoa sintetizatu eta karakterizatzea izan da, horretarako hainbat prozedura garatu behar izan direlarik. Baieztatzeke dagoen arren, eta **D-DMSA** ligandoa sortu delakoan, MOF isoestrutural berri bat sintetizatu ahal izan da.

Honekin guztiarekin, gradu amaierako lan (GrAL) honek gizarteak orokorrean eta UPV/EHU-k bereziki, 2030 agendaren inguruan ezarri dituen Garapen Iraunkorreko Helburuen (GIH) lorpenerako aurrerapauso txiki bat izan nahi du. Bereziki hurrengo bi helburuen lerroan garatu da lan hau: 7. GIH. “*Denontzako energia eskuragarria, segurua, iraunkorra eta modernoa bermatzea*” eta 13. GIH. “*Klima aldaketari eta haren ondorioei aurre egiteko premiazko neurriak hartzea*”.

ABSTRACT

The objective of this work is to create from chirality polarized spin currents (CISS effect, Chiral Induced Spin Selectivity) electrically conductive metal-organic framework (MOF) materials. These new materials, through the electrolysis of water, will reduce the overpotential necessary for the creation of the fossil fuels substituent, H₂; inserting this new inorganic material that has been developed in this work, in one of the electrochemical cells of the electrode.

The material to be created must be able to reduce the energy barrier created by the spin forbidden reaction (SFR) of the triplet O₂ (³O₂) during the electrolysis in the anode. For this purpose, we wanted to improve some characteristics of a 3D chiral MOF with CISS effect (**Dy-D-tar**) previously created in the research group. The aim was to improve conductivity and sustainability, among others.

Regarding the conductivity, we want to change the chiral ligand D-tartaric acid (**D-tar**) to the non-commercial ligand 2,3-dimercapto succinic acid (**DMSA**) in the original Dy(III) MOF, since a theoretical study previously performed in the group predicts that this change will improve the conductivity of the whole MOF network.

In terms of sustainability, the parent compound has dysprosium (Dy) as a core metal, which is to be replaced by iron. Since this is not a Critical Raw Material (CRM), we want to create a material isostructural to the one described above, the **Fe-D-tar**.

The main challenge of this work is to synthesize and characterize the non-commercial **D-DMSA** ligand, which will involve several processes. Although it is still to be confirmed, believing that **D-DMSA** has been synthesized, a new isostructural MOF based on this ligand has been obtained.

With all this, this final degree project wants to make a small contribution to society in general, and to the UPV/EHU in particular, with regard to the objectives related to the 2030 agenda. In particular, the work has been developed with the following two objectives:

7. GIH. "Ensure available, safe, sustainable and modern energy for all".

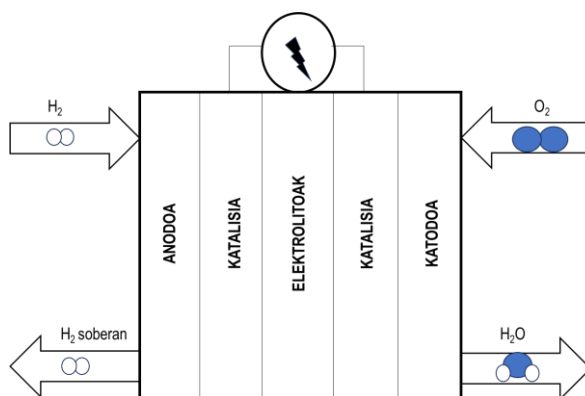
13. GHI. "Urgent measures to face climate change and its consequences".

1. SARRERA

1.1 H₂ GASA ERREGAI FOSILEN ORDEZKARI

Erregai fosilak zibilizazio modernoaren ekonomia bultzatu dute azken bi mende hauetan, demanda energetikoa asebetuz. Konposatu natural hauetatik gaur egun erabilienak petrolio eta gas naturala dira, besteak beste, energia-hornikuntzaren %80a suposatzen dutelarik.^[1] Energia iturri oso garrantzitsuak izan arren, polemika handia sortzen dute produktu hauen erabileraren ondorioz askatzen diren gasek; sortzen duten klima aldaketagatik, hain zuzen ere, berotegi-efektuaren ondorioz.^[2] Gainera, jakina da gaur egun hain erabiliak diren erregai fosil hauen erreserba kopurua orduan eta txikiagoa dela, eta hauen amaierak arazo larriak sortuko dituela datozen urteetan. Bestalde, erregai fosilak herrialde batzuetan baino ez daudenez geolokalizaturik, ez dago guztiontzat eskuragarri, desberdintasun sozial, ekonomiko eta politiko erraldoiak sortuz herrialdeen artean. Denontzako energia eskuragarria, segurua, iraunkorra eta modernoa bermatzeko, esfortzu handia egiten ari da komunitate zientifikoaren zati bat, besteak beste, erregai fosilak ordezkatzeko ideiak aurrera eramanez. Garrantzitsuenetariko bat, H₂ gasaren bitartez “mugitzen” den gizarte bat sortzea izanik.

Izatez, erregai pila batekin konbinatuta (1. Irudia), H₂ gasa, CO₂ gasik askatzen ez duen bektore energetikoetako bat da, ura baino ez baita sortzen prozesuan. H₂ erregai edo bektore energetiko moduan erabiltzeak beraz berotegi-efektua sortzen duten gasen murrizketa bat suposatuko luke, energia garbiago bat izanik, eta erregai fosilen dependentzia murriztuz. Alternatiba hau ingurumena errespetatzen duen energia garbiko bektorea izateaz gain, gas ultra-arina izanik, energia kopuru handia biltzeko gaitasuna du masa jakin batean.^[3]



Irudia 1: Uraren elektrolisirako zeldaren eskema orokorra.

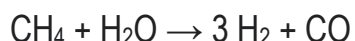
Abantaila ugari eskaintzen dituen arren, hidrogenoaren teknologia honek garapen asko behar du oraindik. Hala nola, ekoizpena, garraioa edota biltegiatzea dira gaur egun aurkitzen diren erronkak. GrAL honek, hidrogeno gasaren ekoizpenaren erronkari egin nahi dio aurka, izan ere, hidrogeno atomoa unibertsoko elementurik ugarienetako bat izan eta naturan forma ugaritan aurki daitekeen arren, erregai moduan erabiltzen den H₂ gasa, industrialki ekoiztu behar da.^[4]

1.2. H₂ GASAREN LORPENA

H₂ gasa iturri desberdinetatik abiatuz sintetizatu daiteke industria mailan, bi izanik nagusiak: gas naturalaren erreforma eta elektrolisia.^[5]

1.2.1. Gas naturalaren erreforma

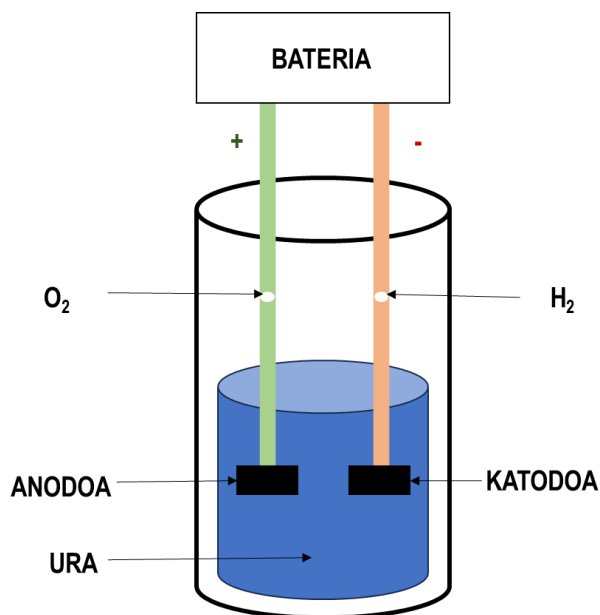
Gas naturalaren erreforma da hidrogenoa lortzeko modu ohiko eta ekonomikoena eskala industrialean. Laburki azaldua, gas naturala lehenik ur baporearekin erreakzionarazten da tenperatura altuetan, katalizatzaile baten presentzian. Erregai honen konposatu nagusia metanoa izanik, honek urarekin erreakzionatzen du H₂ gasa sortuz, eta CO azpiproduktu moduan (1. Erreakzioa). Segidan azpiproduktu hau berriro ur baporearekin erreakzionarazten da H₂ gehiago sortzeko, CO₂ ere askatuz. Baina prozedura honek askatzen duen CO₂ kopuruak eragiten du ez izatea ingurumenarekiko jasangarria.^[6]



Erreakzioa 1

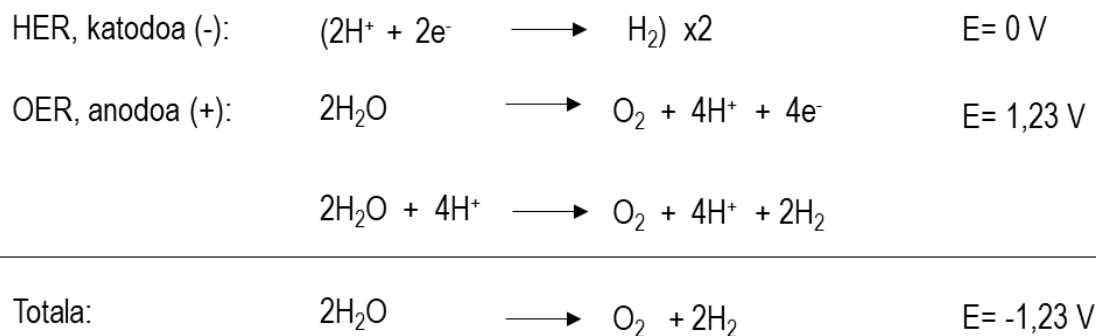
1.2.2. Uraren elektrolisia

Erredox prozesu honetan ur molekula bere osagai nagusietan banatzen da: H₂ eta O₂.^[7] Industria mailan, uraren elektrolisia bai ingurune azido bai basikoan burutu daiteke, eta egoera estandarrean, erreakzioa ez da berezkoa termodinamikoki, energia minimoa 1,23 V izanik, *Normal Hydrogen Electrode* (NHE) izeneko erreferentzia sistemarekiko. Beharrezkoa den potentzial hau, korrante elektriko baten bitartez gainditzen da (2. Irudia). Azken hau, oraindik ere, erregai fosilen bitartez lortzen den energia denez, prozesu globala ez da oraindik ere jasangarria.



Irudia 2: Uraren elektrolisiaren eskema orokorra.

H₂ gasa sortzeko erreakzioa katodoan ematen da, eta Hidrogenoaren Eboluzio Erreakzioa (HER, ingeleratik *Hydrogen Evolution Reaction*) deritzo; bertan, ingurune azidoan, H₂ sortzen da protoien erredukzioaren bitartez. Bestalde, anodoan, O₂ sortzeko erreakzioa (OER, ingeleratik *Oxygen Evolution Reaction*) ematen da, non ur molekularen oxidazioaren ondorioz lortzen da O₂.^[8]



Zoritxarrez, praktikan, 1,23 V-ko balio termodinamikoa baino altuagoa den potentzial bat aplikatu behar da uraren elektrolisia bultzatzeko. Energia gehigarri honi gain potentziala deritzo, eta ~ 0,6 V-koa da gutxi gorabehera. Beraz 1,83 V inguruko energia beharra asetu behar da elektrolizaturiko ur mol bakoitzeko.^[9]

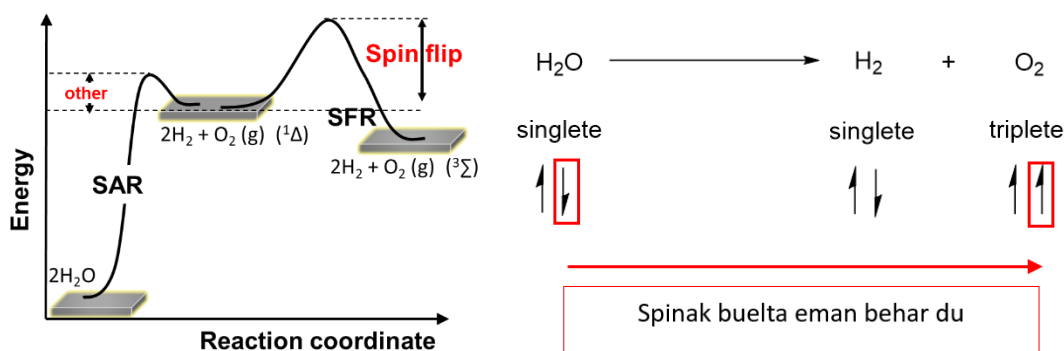
Energia berriztagarrien erabilera benetan prozesu global jasangarri baten parte izateko helburuarekin, lan honen helburua izango da uraren elektrolisi prozesua hobetzea, OER erreakzioa eman daitezen baldintzak aldatuz. Honek, HER erreakzioaren zinetika eta etekina hobetuko du, batak bestea elikatzen baitu.

1.2.3. Oxigenoaren eboluzio erreakzioa. Espin debekaturiko erreakzioa.

Beharrezko potentzial hau gutxitzeko garaian, beharrezkoa da prozesuan zehar ematen diren urratsak ulertzea; uraren elektrolisia ulertuz, azken hau hobetzeko proposamenak egin ahalko baitira. Zehazki lan honetan, OER erreakzioaren zinetika eta etekina hobetzen saiatuko gara.

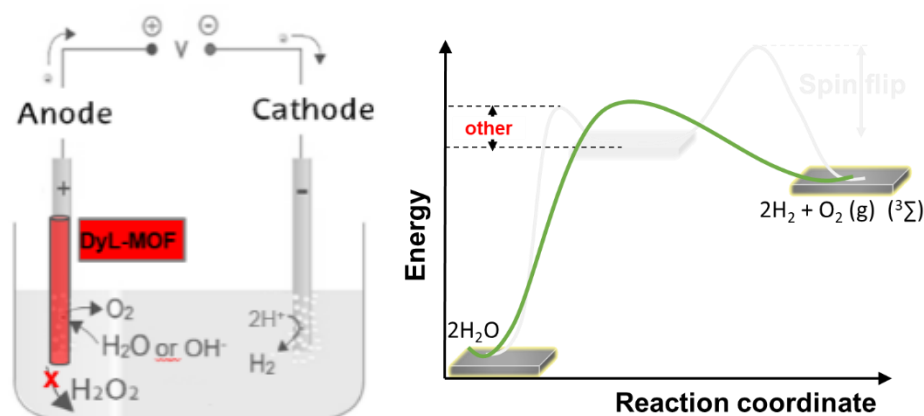
Aipagarriena OER erreakzioari buruz hitzegitean zera da, espin debekaturiko erreakzioa dela edo SFR (ingeleratik, *Spin Forbidden Reaction*). Izan ere, jatorrizko ur molekula singlete egoeran aurkitzen da eta produktua ordea, oxigeno molekularra, triplete egoeran ($^3\text{O}_2$).

3. irudian ikusi daitekeen moduan dioxigeno singletea ($^1\text{O}_2$) termodinamikoki ezegonkorragoa da $^3\text{O}_2$ baino, eta azken hau lortzeko, $^1\text{O}_2$ espeziearen elektroien baten espina aldatu beharra dago, horretarako barrera zinetiko berri bat gaindituz (*spin flip* 3. irudian). Fenomeno honek azaltzen du termodinamikak ezarritako 1,23V-ko potentziala ez izatea nahikoa elektrolisian H_2 (g) eta O_2 (g) sortzeko, izan ere gain-potentzial bat behar da espinetako bati buelta emateko.



Irudia 3: Ezkerrean, uraren elektrolisiaren eskema energetiko orokorra, bai termodinamika eta bai zinetikaren ikuspuntutik. Eskubian, SFR erreakzioaren adierazpena, non ikusi daitekeen espina buelta eman behar duela.

Proiektu honetan dioxigeno tripletea ($^3\text{O}_2$) sortzeko behar den energia langa edo gain potentzial hori txikitzen saiatuko gara. Hau lortzeko, erredox prozesuan jokoan jartzen den korrante elektrikoaren elektroien espinak aurrez aukeratuak izango dira, mota bakar batekoak sortuz CISS efektudun MOF kiral bati esker, anodoan estaliko dena (4. Irudia, ezker), oxigeno tripletearen sorrera lehenetsiz^[10]. Beste modu batera esanda, espin korrante polarizatua sortuko da anodoan (4. Irudia), hau da, egoera tripletea sortzeko beharrezkoak diren eta espina akoplaturik ez duten elektroiak sortuz eta beraz, SFR erreakzioaren langa eta prozesu osoaren gain potentziala murriztuz (4. Irudia, eskubi).



Irudia 4: Ezkerra, uraren elektrolisia, anodoan espin korrante polarizatu batekin H_2 -ren sorrera hobetsiz. Eskubian, esperotako uraren elektrolisiaren eskema energetiko orokorra, bai termodinamika eta bai zinetikaren ikuspuntutik, anodoa CISS efektudun material batekin estalita.

1.3. ESPIN KORRANTE POLARIZATUA SORTZEN CISS EFEKTUAREN BITARTEZ

Espin korrante polarizatua deritzona lortzeko (korrante elektrikoak non elektroien gehienak espin egoera definitu bat duten), duela gutxi arte material ferromagnetikoak behar ziren, CISS (*Chirality induced Spin Selectivity*) efektua aurkitu zen arte. Izatez, elektroiak material kiral baten barnean garraiatzen direnean, espin mota bat hobesten da, kanpo eremu magnetiko batek beraien espinean eragingo balute bezala. Elektroien hauek ez dira dispersatzen, ez dute energia galtzen bero moduan,

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa. Garapen iraunkorraren sustapena.

eta beraz, prozesua (elektroien garraioa) era efizienteago batean burutzen dute. Laburbilduz, esan daiteke CISS efektudun material kiral hauek filtro papera jokatzen dutela espin mota bakarra pasaraziz (5. Irudia). Fenomeno hau lehen aldiz 1999. urtean ikusi zen arren, 2012. urte arte ez zen izendatu mota honetako material batzuk aurkitu ziren arte.^{[11], [12]}



Irudia 5: Korrante elektriko bat CISS efektudun material kiral batetik pasaraztean mota jakin bateko spinak soilik garraiatzen dira.

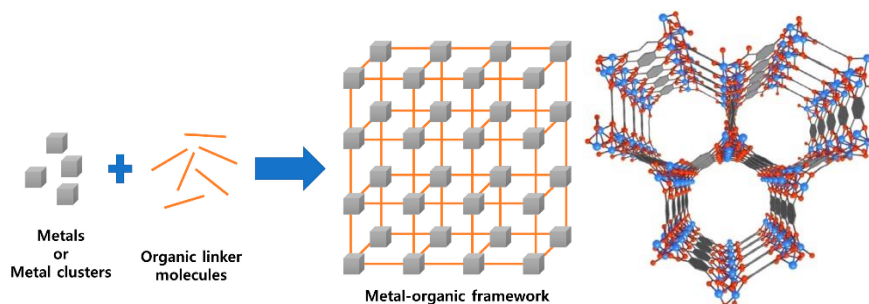
Lan honek CISS efektudun material eraginkor eta jasangarria garatzea du helburu, uraren elektrolisiaren prozesua hobetzeko asmoz. Eraginkorra izateko, CISS efektu handia izateaz gain, korrante elektrikoaren eroale ona izan beharko du, korrante dentsitate altuak bideratzeko gai eta zeldaren erresistentzia gutxituz. Jasangarria izan dadin, materialen osagaiak ez dira material kritiko bezala (NCRM, ingeleratik *Non Critical Raw Material*) sailkatuak egon beharko, disprosioa (Dy) ez bezala.^[13]

Hurrengo parrafoetan, ikerkuntza taldeak arlo honetan aurretik egindako aurre pausua azalduko dira eta, hauek oinarri gisa hartuz, lan honetan proposatu diren hobekuntzak azalduko dira.

1.4. AURREKARIAK

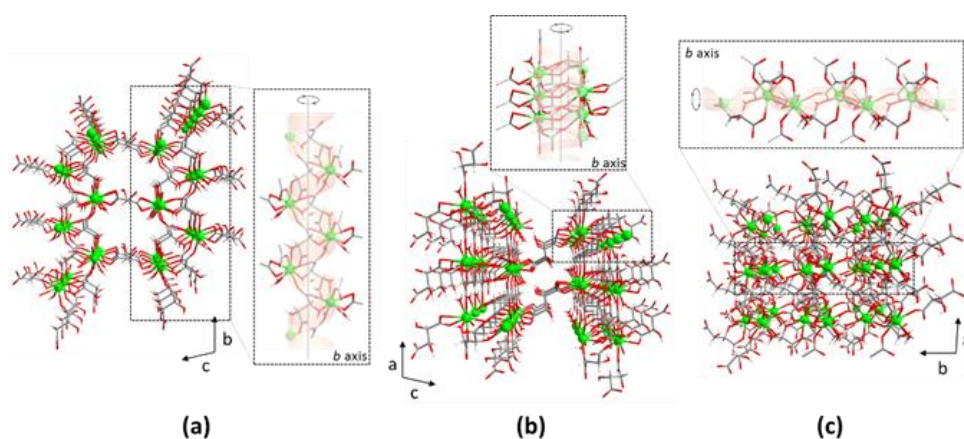
1.4.1. CISS efektudun MOF kiralak

CISS efektua duten material kiralak oraindik oso ugariak ez diren arren, ikerkuntza talde honek %100 CISS efektua duen MOF (ingeleratik, *Metal-Organic Framework*) bat garatu zuen 2020.^[14] urtean. MOF konposatuak hibrido organiko-ezorganiko bat dira, katioi metaliko eta ligando organikoez osatuak.



Irudia 6: MOF baten osagaiak eta egitura tridimentsionala.

Lortutako MOF hau, azido D/L-tartarikoaz (ligando organiko kirala) eta disprosio metalaz osatua dago eta hemendik aurrera **Dy-D/L-tar** deituko zaio. Material honen formula $\{[Dy_2(\mu_4\text{-tar})_2(\mu\text{-tar})(H_2O)_2]xH_2O\}_n$ da eta hiru dimentsionala da. 7. Irudian, MOF honen egitura aurkezten da, bere unitate asimetrikoa, non 3 tartariko, 2 Dy(III) atomo, 2 koordinazio ur molekula eta hainbat kristalizazio ur molekula ikusi daitezkeen. Tartarikoek, bai azido karboxilikoak bai eta hidroxiloak erabiltzen dituzte metalei lotzeko.

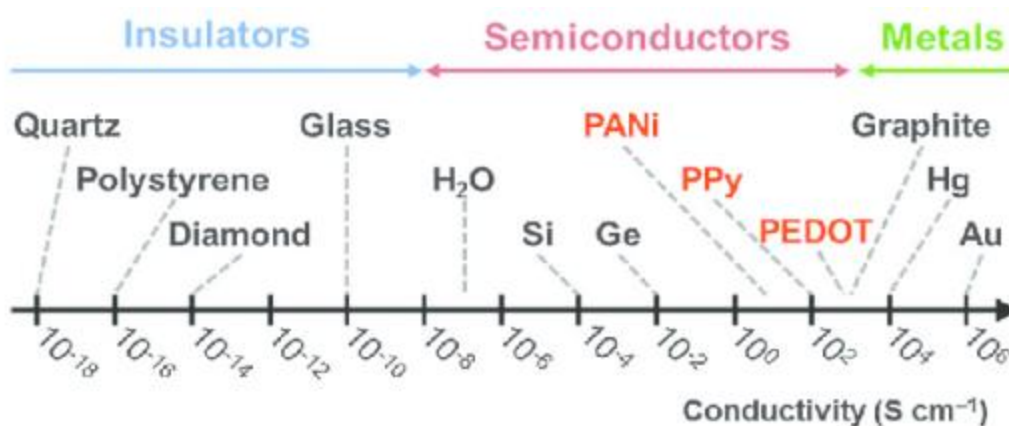


Irudia 7: Dy-D-tar konposatuaren irudi tridimentsionala (a) A ardatz kristalografikotik (ezkerrean), (b) B ardatzetik (erdian) eta (c) C ardatzetik (eskubian) ikusia. Non, berdea Dy atomoa den, gorria oxigenoak eta grisak karbonoak. Irudia hobeto ikusteko hidrogeno atomoak ez dira irudikatu.

Material hau, esperimentalki frogatu zenez, CISS efektu hobe ezina du (%100), baina, eroankortasun oso txikia. Esperimentuan, boltai desberdintasun bat aplikatuz eta iman baten eraginpean, korrante elektriko ez-polarizatu bat (bi espin motak) aplikatzean, materialaren eroankortasuna $0,00645 \mu\text{S/cm}$ -koa da, hau da, oso erdieoroale oso txar eta isolatzaile izaeraren artekoa, 8. irudiaren arabera. Bestalde, korrante polarizatu baten presentzian (espin mota bakarreko elektroiekin, era

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

arbitrarioan -1/2 espina) eroankortasun balioa 30 aldiz txikitzen da, 0,000222 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -koa izanik, eta beraz, isolatzaile baten portaera erakutsiz (beiraren antzekoa). Azkenik, kontrako norabidean polarizatutako korrante baten presentzian (espin mota bakarreko elektroiekin, era arbitrarioan +1/2 espinak) eroankortasun balioa 50 aldiz handitzen da, 0,28694 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -koa izanik; eroankortasun balore hau, urarenaren antzekoa, erdieroale multzoan sailkatuko litzateke, nahiz eta erdieroale kaxkarra izan oraindik. Azkeneko bi esperimendu hauek erakusten dute materialak CISS efektua duela (elektroi multzo batzuk lehenetsiz eta besteak blokeatuz), eta, era berean, erdieroale oso txarra dela plazaratzen dute.^[15]



Irudia 8: Material desberdinen eroankortasun balioak Siemens cm-ko.

Taula 1: Eroankortasunaren 3 frogen balioak.

Set up	Bias Range	σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Standard Deviation
Tip ₀	-1.0 V to 1.0 V	0.00645	± 0.00027
Tip ₊	-1.0 V to 1.0 V	0.28694	± 0.01020
Tip ₋	-1.0 V to 1.0 V	0.00022	± 0.00001

Honen arrazoi nagusia **Dy-D/L-tar** MOF-ak aurkezten duen ligando organikoaren natura da, hala nola honek ezartzen duen lotura motetan aurkitu daiteke. Izan ere, “*through-bond*” *electron transport* deritzona sustatzeko, izaera kobalente polar edota dentsitate elektroniko deslektua behar da. Azkeneko hau, pi hodeiak (atomo polarizagarriak) konbinatuz hobesten da. Kontuan izanda Dy(III)-tartariko loturaren izaera ionikoa dela eta (metalaren ahalmen polarizagarri txikia eta oxigenoaren

polarizagarritasun eza kontuan izanda), eroankortasun txikia ulertu daiteke. Horretaz gain, D-tartarikoaren egitura pi odei elektroniko deslokalizaturik ez dago.

Hau guztia kontuan izanda eta MOF-aren egitura aldatu edo CISS efektua murriztu gabe, eroankortasuna hobetzeko asmoarekin, Xuban Gastearena doktoregaiak, kimika konputazionala bidez, aipaturiko **Dy-D/L-tar**-ren MOF isoestrutural bat diseinatu zuen (proposatutako ligando desberdinak beraien DOS espektroekin apendizean Irudia A1), non azido tartarikoaren eratorria den azido 2,3-dimerkaptosukzinikoaren (DMSA) erabilera proposatu zuen (9. Irudia). **DMSA** eta Dy(III)-an oinarritutako MOF honi, **Dy-D/L-DMSA** deituko diogu aurrerantzean.

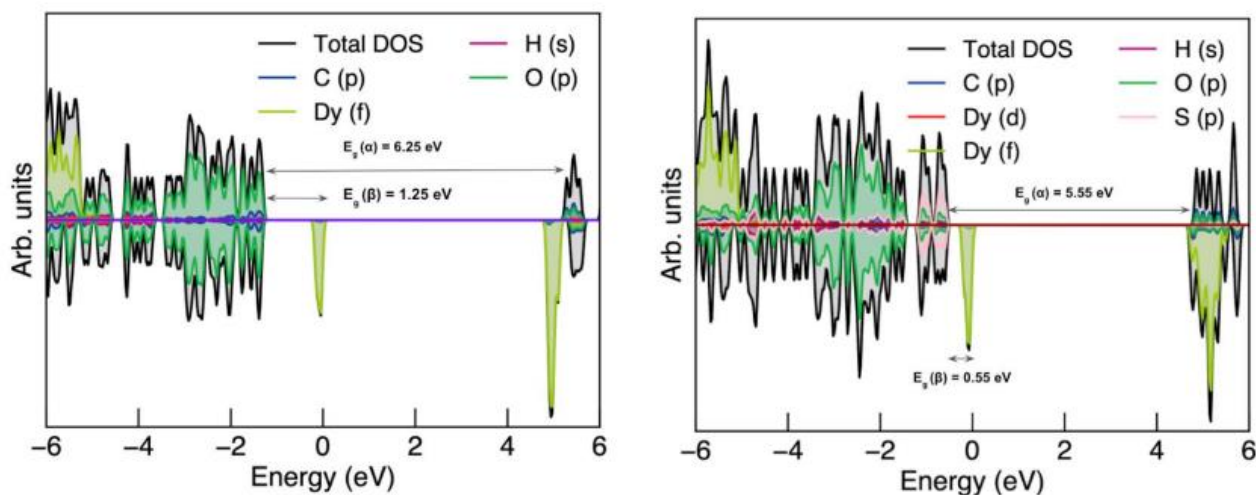


Irudia 9: Ezkerretan, azido tartarikoa. Eskubian, azido 2,3-dimerkpto sukzinikoa. Izar batekin adieraziak karbono kiralak.

Oxigenoa eta sufrea talde bereko elementuak izanik, baina sufrea polarizagarriagoa (bere erradioa handiagoa delako), loturaren ionikotasuna gutxitu eta materialaren eroankortasuna handitzea espero da.

Eroankortasuna handitu eta CISS efektua mantenduko den edo ez auresateko, Gastearena doktoregaiak, aurretik deskribatutako **Dy-D/L-tar** eta **Dy-D/L-DMSA** materialen egitura elektronikoa kalkulatu zuen konputazionalki, “egoeren dentsitatea” edo DOS (ingeleratik, *Density Of States*) espektroak auresanez.

Dy-D/L-tar materialaren DOS espektroak erakusten duen bezala (10. Irudia, ezker), MOF honen egitura elektronikoa edo banda/orbital simetrikoak erakusten ditu Fermi mailatik (0 eV) behera, hau da, bai alfa elektroiak (arbitrarioki, gora doazen egoerak edo +1/2 espina dutenak) bai beta elektroiak (arbitrarioki, behera doazen elektroiak edo -1/2 espina dutenak), bikoteka, betetzen dituzte balentzia egoerak/bandak. Fermi mailan ordea, eroale bandako egoeretan (5 eV), egoeren asimetria bat aurkezten da, Dy-ren f orbitalen kontribuzioa duena, eta beraz, espin mota bakarra onartu dezakeena, CISS efektuaren jatorria izan daitekeena.



Irudia 10: Dy-L-tar (ezker) eta Dy-L-DMSA (eskubi) konposatuaren DOS espektroak.

Material honen eroankortasunari dagokionez, Fermi mailatik behera dauden egoeren (balentzia banda/egoerak) eta Fermi mailatik gora dauden egoeren (eroale banda/egoerak) arteko energia desberdintasun edo *gap*-a handia bada, materiala ez da eroalea izango. 10. Irudian adierazten den bezala, bi *gap* aurkezten ditu **Dy-L-tar** materialak: 1,25 eV-koa espin mota batentzat eta 6,25 eV-koa beste espinarentzat. Bi balore hauek, neurturiko 1. Taulako balio esperimentalekin bat datoz, espin batentzat 0,28694 $\mu\text{S}/\text{cm}$ izanik eta bestearentzat 0,00645 $\mu\text{S}/\text{cm}$, hurrenez hurren. Beraz, **Dy-L-tar** materialak bai aurkezten du CISS efektua Fermiren mailan duen estatuen asimetriaren ondorioz, baina eroankortasun txikia erakusten duela baieztatzen du DOS espektroak.

Dy-L-DMSA material birtualari dagokionez, bere DOS espektroa ikusita (10. Irudia, eskubi), sufrearen presentziak, espin mota batentzat materialaren *gap*-a 1,25 eV-tik 0,55 eV-ra jaitea lortu du; aldiz beste espinarentzat, 6,25 eV-tik 5,55 eV-ra. Aldaketa oso handia ez dirudien arren, materiala eroaleagoa bihurtzea lortu da E_{Fermi} -ren estatuen asimetria galdu gabe, eta ustez beraz, CISS efektua galdu gabe.

1.5. HELBURUAK

Materialaren eraginkortasunari dagokionez, eta Gastarena doktoregaiaren lan teoriko honetan oinarrituz, eroaleagoa izan daitekeen CISS efektudun MOF berri isoestruktural bat sintetizatzea du helburuetako bat lan honek: **Dy-D/L-DMSA**. Horretarako, **L-DMSA** eta **D-DMSA** ligandoak komertzialak ez izatean, lan honen beste helburuetako bat **L/D-DMSA** ligando enantiopuruen sintesia izango da, eta hala nola, hauen karakterizazioa.

Materialaren jasagarritasunari dagokionez, oinarritzko metala (Dy^{+3}) CRM (ingeleratik, *Critical Raw Material*) zerrendan aurkitzen ez den metal batengandik ordezkatu nahi da. Lan honetan, burdina aukeratu da alternatiba posible bat bezala. Oxidazio bereko metala izanik, MOF isoestruktural bat sintetizatu nahi da: **Fe-L-tar** eta **Fe-D-tar**.

Proiektuaren hurrengo urratsa, **Fe-L-DMSA** eta **Fe-D-DMSA** MOF-ak lortzea izango litzake, proposatutako bi helburuak betetzeko asmoz: CISS efektua galdu gabe eroaleagoa den MOF baten sintesia, NCRM (ingeleratik, *Non Critical Raw Material*) den metal bat erabiliz.

Laburbilduz, kimikaren ikuspuntutik, lan honen helburu orokorra CISS efektudun MOF kiral eroaleen garapena da. Helburu horrekin, hurrengo azpi helburuak ezarri dira:

- i. **L-DMSA** eta **D-DMSA** ligandoaren sintesia eta karakterizazioa.
- ii. **Dy-L-DMSA** eta **Dy-D-DMSA** MOF-en sintesia eta karakterizazioa.
- iii. **Fe-L-tar** eta **Fe-D-tar** MOF-en sintesia eta karakterizazioa.
- iv. **Fe-L-DMSA** eta **Fe-D-DMSA** MOF-en sintesia eta karakterizazioa.

Bestalde, energia berriztagarrien ikuspuntutik, lan honen helburua hurrengo da:

- i. $H_2(g)$ -ren ekoizpen industrialak duen behar energetikoen murrizketa.

Azkenik, lan honen emaitzek, GIH-en inguruan aurrerapausuak ematea du ere helburu, hain zuzen ere, hurrengoetan:

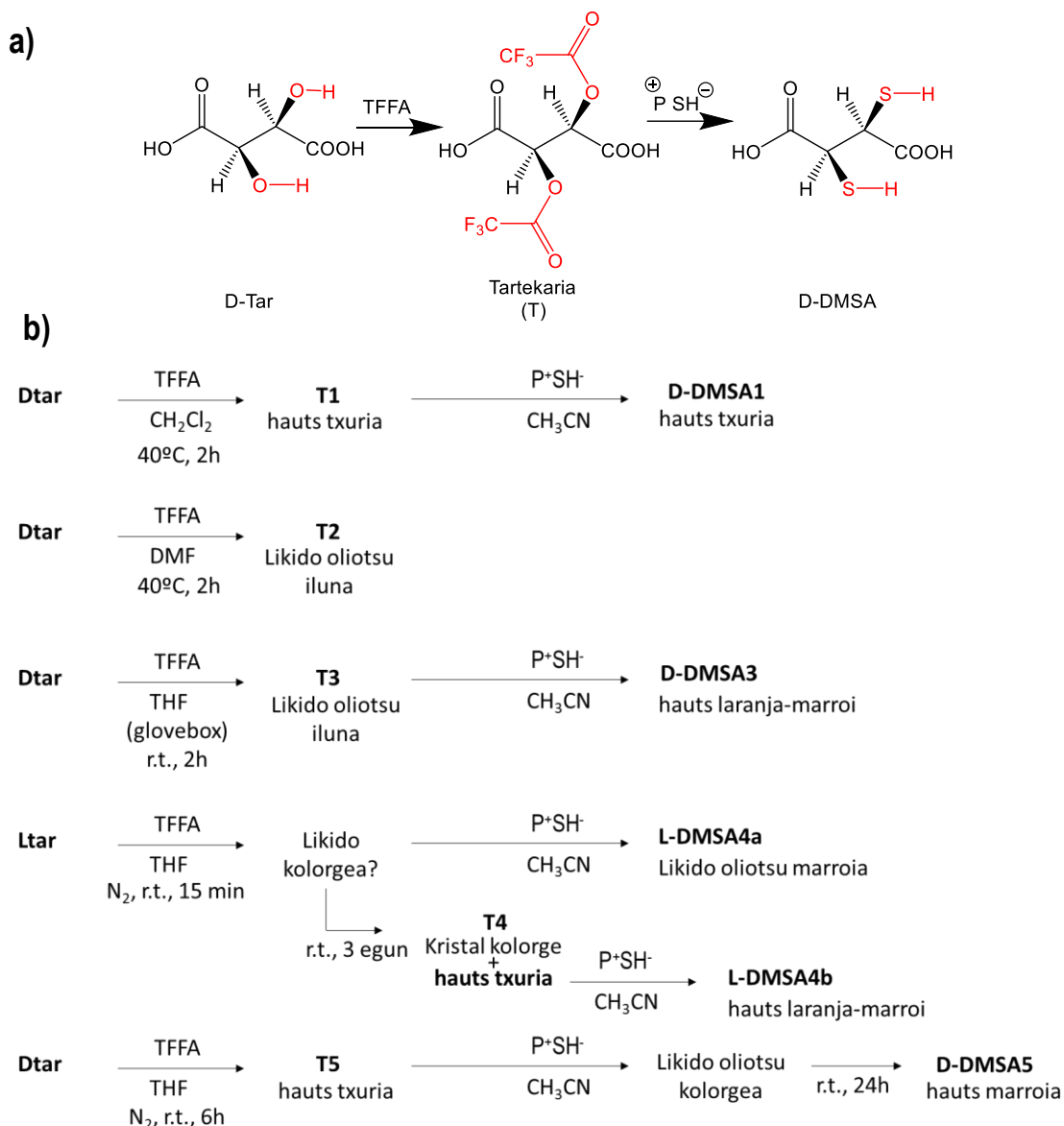
- i. 7. GIH. “*Denontzako energia eskuragarria, segurua, iraunkorra eta modernoa bermatzea*”
- ii. 13. GHI. “*Klima aldaketari eta haren ondorioei aurre egiteko premiazko neurriak hartzea*”

2. ATAL ESPERIMENTALA

2.1. SINTESIA

2.1.1. Azido D-2,3-dimerkapto sukzinikoa (**D-DMSA**) ligandoaren sintesia

Bost saiakera burutu ziren **D-DMSA** ligandoa lortzeko asmoarekin. Prozedura guztiak, literaturan aurkitutako mentola tiolatzeko sintesian oinarritu dira, aldaketa gutxi batzuekin.^[16] Funtsean, alkoholak tiolatzeko helburuarekin, kasu honetan lehenik eta behin, **D-tar** ligandoaren alkohol (-OH) taldea, talde aterakor on batean bihurtzen da, kasu honetan trifluoroazetatoa (-OCOCF₃), tartekaria (**T**) den espeziea lortuz. Azken hau, ondoren, trukaketa ionikoko erretxina polimeriko (P⁺SH⁻) batetik pasa eta talde aterakorra, tiol talde batengatik trukutzen da produktu finala lortuz (kasu honetan **D-DMSA**). 11. Irudian ikusi daitekeen moduan, trifluoroazetato talde aterakorra duen tartekaria, **D-tar** ligandoa azido trifluoroazetikoaren anhidroarekin (TFAA) erreakzionaraziz lortzen da. Erreaktiboen arteko proportzioak behar bezala aukeratu ziren bi alkohol talde tiolatzeko asmoz; izan ere, aipatu beharra dago, erretxinaren trukaketa ahalmena 1 mmol/gr-koa denez, gure saiakuntzan erretxinaren kopurua bikoiztu dugula azido tartarikoaren bi alkoholetan eragina duela ziurtatzeko:



Irudia 11: a) Burutu den erreazioaren eskema orokorra eta b) ligando tiolatua lortzeko burutu diren bost saiakeren laburpena.

- 1. Saiakera, **D-DMSA1**: **D-tar** disolbatu zen partzialki CH_2Cl_2 -n (3 mmol 6 mL-an) sonikatuz. Suspentsio honi TFAA-ren 1 mL gehitu zitzaion eta hare bainuan ipini zen 40°C -tara 2 orduz. Suspentsio kolorega grabitatez iragazi eta, solido txuriari prozedura errepikatu zitzaion, TFAA eta ~5 mL ur gehituz, guztia disolbatzeko asmoz. Lorturiko solido txuriari (**T1**) 6 mL CH_3CN gehitu eta trukaketa ionikoko erretxina polimerikoarekin (P^+SH^-) erreazionatu arazi zen 15 minutuz nahastuz. Hutsunepean lehortu ondoren solido txuri bat lortu zen. Azken hau, **D-DMSA1**, urarekin eta

CH₂Cl₂-rekin garbitu zen **D-DMSA1** produktu finala lortuz, zeini analisi elementala eta EMN frogak burutu zitzaizkion karakterizatzeko.

- 2 saiakera, **D-DMSA2**: Kopuru eta prozedura berdinak jarraituz, CH₂Cl₂ disolbatzailea aldatu zen DMF-agatik, tartarikoa hobeto disolbatzeko asmoz. Disoluzio hori bat lortu zen, zeina hare-bainuan (40 °C) jartzean sustantzia likido oliotsu iluna bihurtu zen. **T2** tartekari hau, EMN bidez karakterizatu zen. Disolbatzaile arrastoak kentzeko asmoz, errotabaporean tratatu zen, baina ez zen **T2** lagin lehorrik lortu. Beraz, ez zen sintesiaren bigarren urratsa burutu **D-DMSA2** lortzeko.
- 3 saiakera, **D-DMSA3**: Disolbatzaile egokiago baten bilaketan, CH₂Cl₂ kasu honetan THF-agatik ordezkatu zen, kopuru berak mantenduz. Gainera, TFAA errektiboa inguruneke urarekin ez hidrolizatzeko, eta tartekari lagin gehiago lortzeko, saiakera hau atmosfera guztiz inerte mantentzen duen *glovebox* batean burutu zen. Erabilitako produktu denak lehorrak/destilatuak izan ziren. Lorturiko disoluzio horixkaren disolbatzailea ebaporatuz **T3** tartekaria lortu zen, konposatu oliotsu marroi moduan. **T3** tartekari hau, CH₃CN-n disolbatu, eta erretxina polimerikoarekin 5 minutuz nahastu zen irabiatuz. Lortutako disoluzioa hutsunepean iragazi zen, ama-urak errotabaporean sartuz. **D-DMSA3** produktu finala lortu zen solido laranja-marroi amorfo bezala. **T3** eta **D-DMSA3** EMN bidez karakterizatu ziren. Produktu finalari, **D-DMSA3**, analisi elementala ere burutu zitzaion.
- 4 saiakera, **L-DMSA4**: Hirugarren saiakerako baldintzak mantenduz, prozedura erosoago baten bila, *glovebox*-a linea batengandik ordezkatu zen, N₂-pean lan eginez. Lorturiko disoluzio gardenaren bi heren, lurruntzen utzi ziren giro tenperaturan, 3 egunetara kristal koloreak lortuz. **T4k** kristalak PXRD, IR, analisi elementala eta EMN teknika bidez karakterizatu ziren. Bestalde, disoluzio kolorearen beste herena (~10 mL) erretxinatik pasa zen, errotabaporean lehortu eta kolore marroiko hauts bat lortuz. **L-DMSA4a** produktu honi EMN teknika burutu zitzaion. Bestalde, lorturiko **T4k** kristalak ere erretxinatik pasa ziren, errotabaporean lehortu eta kloroformoarekin garbitu ondoren. Lehorgailuan lehortu ondoren, kolore horixkako **L-DMSA4b** solidoa lortu zen, zeina analisi elementala, IR eta EMN bidez karakterizatu zen.

- 5 saiakera, **D-DMSA5**: Azken saiakera honetan, 4. sintesia errepikatu zen erreazio denborak luzatuz (15 minutu irabiatu beharrean errektiboak, 6 ordu egon ziren). Lortutako disoluzio kolorega mantso ebaporatzen utzi eta kristal kolorega eta solido txuri ugariaren nahasketa lortu ziren 20 egunetara. Kristalak baztertu (**D-tar**) eta solido txuria (**T5**) karakterizatu zen EMN, CD eta IR bidez. **T5** erretxinatik pasa eta **D-DMSA5** produktu finala lortu zen, disoluzio tanta garden bat bezala, zeina, egun baten ondoren solido marroi bihurtu zen. Hau EMN, IR eta Raman tekniken bidez karakterizatu zen.

2.1.2. Dy-D-DMSA MOF-aren sintesia

Dy(III) nitratoaren ur disoluzioa (0,6 mmol 5 mL-tan) sintetizatutako **D-DMSA5** ligandoaren ur disoluzio batekin nahastu zen (0,9mmol 5 mL-tan gehituz). Bi disoluzioak ondo disolbatu zirenez, ez zen nahastea sonikatu. Ligandoaren disoluzioa metalaren disoluzioari gehitu, eta lorturiko disoluzio kolorega bonba hidrotermalera pasa zen 140 °C-tara 48h-z. Hozte progresibo baten ondoren (10 °C/h), kristal koloregak lortu ziren; hauek, IR, PXRD eta CD bidez karakterizatu ziren.^[17]

2.1.3. Fe-L-tar eta Fe-D-tar MOF-en sintesia

Fe-L-tar eta **Fe-D-tar** MOF-ak lortzeko hainbat prozedura jarraitu ziren, **Dy-D/L-tar** konposatuaren sintesian oinarriturik:

- i. $(\text{Fe}_2\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ren ur disoluzio bat (0,6 mmol 5 mL uretan) eta **D-tar** ligandoaren beste disoluzio bat (0,9 mmol 5mL-tan) sonikatzen dira, segidan ligandoa metalari gehituz. Hau Tefloian 48 h-z 140 °C-tara eduki ondoren, solidorik gabeko disoluzio bat lortu zen. Hau hare-bainuan 40 °C-tara eduki ondoren kristalizazioa eman dadin, dena lurrundu zen. Hau birdisolbatzean, disoluzio horia giro tenperaturan utzi zen kristalizatzen. 4 hilabetetara kristal bakun handi koloregak lortu ziren, lore itsurako material polikristalino hori batekin batera. Disoluzioa lehorregia zegoenez, urarekin nahastu eta grabitatez iragazi zen. Hemendik lortu ziren lore itxurako masa polikristalinoa. Kristal hauek CH_2Cl_2 -rekin banatu ziren, eta hauek X-izpiekin karakterizatu ziren. Disoluzioa lehortu zenean PXRD (*Powder X Ray Diffraction*) teknikarekin karakterizatu zen solidoa, FTIR teknikaz gain (**1Fe-D-tar**).

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

- ii. Bigarren saiakera honetan, ez zen laberik erabili. Izan ere ligandoaren disoluzioa metalera gehitzean, kolore aldaketa nabarmen bat ikusi zen. Hau ikertzeko, labera sartu gabe utzi zen kristalizatzen. Azkenean ez zen kristalik lortu hemendik.
- iii. Hirugarren saiakeran gatz metalikoa ordezkatu zen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ konposatuaren 0,6 mmol erabiliz (5 mL uretan) eta D-tartarikoaren 0,9 mmol (5 mL uretan) disoluzioarekin nahastuz. Disoluzio laranja hau Tefloi batean ipini zen 160 °C-tara 48 h-z. Tenperaturaren beherakada progresiboaren ondoren disoluzio gorri sendo bat lortu zen, grabitatez iragazi zena solido marroi eta disoluzio horixka bat lortuz. Ama uretatik polikristalak lortu zirenez, iragazi egin zen hauek banatzeko. Lortutako solidoa (**2Fe-D-tar**) hauts fin ilun bat izan zen, eta FTIR bidez karakterizatu zen.
- iv. Azken saiakera, eskala haundiagoan egin zen sintesia, eta gatz metalikoa aldatuz. D-tartarikoaren 2,5 mmol gehitu ziren 40 mL DMAn, eta $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ren 3 mmol beste 40 mL DMAn. 80 mL disoluzio laranja hau 24 h-z eduki zen Tefloian 105 °C-tara. Hemendik bi froga egin ziren: labean progresiboki hoztea (10°C/h) eta giro tenperaturan hoztean.
 - a) Labean progresiboki hoztean, kopuru handian lortu zen solido marroixka bat, **3Fe-D-tar**. Honi PXRD, FTIR eta analisi elementala teknikak burutu zitzaizkion. Ama ur hori sendotik geroago suspentsioan zuen hautsari IR burutu zitzaion, eta kristalizatzen utzi zen disoluzioa. Material kristalinoa lortu zen, baina ez zitzaion karakterizazio tekninarik burutu, galdu egin zelako.
 - b) Giro tenperaturan hoztutako disoluzioan, hauts fin marroi ilun bat lortu zen, **4Fe-D-tar**, honi ere PXRD eta IR teknikak burutu zitzaizkion. Ama urak, kolore hori oso sendokoak, zentrifugatu egin zen eta lortutako solidoari PXRD, FTIR eta analisi elementala burutu zitzaion.

2.1.4. Dy-L-tar eta Dy-D-tar MOF-en sintesia

Dy(III) nitratoaren ur disoluzio bat (0,6 mmol 5 mL uretan) eta L- edo D- azido tartarikoaren (**L-tar** edo **D-tar**) ur disoluzio bat (0,9 mmol 5 mL uretan) sonikatu, eta ligandoaren disoluzioa metalaren disoluziora gehitzen da. Disoluzio hau *Teflon Liner* bainu hidrotermalean sartzen da 140 °C-tara eta 48h-z. Ondoren, hozten prozesu mantso bat ematen da (10 °C/h), kristal kolorgeen sorketa hobetsiz.

Lortutako produktuen karakterizazioa burutzeko erabili diren makinak:

- EMN: Bruker avance 300 MHz
- FTIR: Bruker Alpha FT-IR Spectrophotometer
- Analisi elementalak: Fisobs-Carlo Erba (EA 1108 modeloa)
- X-izpiak: Bruker Smart CCD difraktometroa, molibdeno irradiazioa erabiliz ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ eta $T=100 \text{ K}$)
- PXRD: Philips X`PERT difraktometroa, kobre irradiazioa erabiliz ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$)

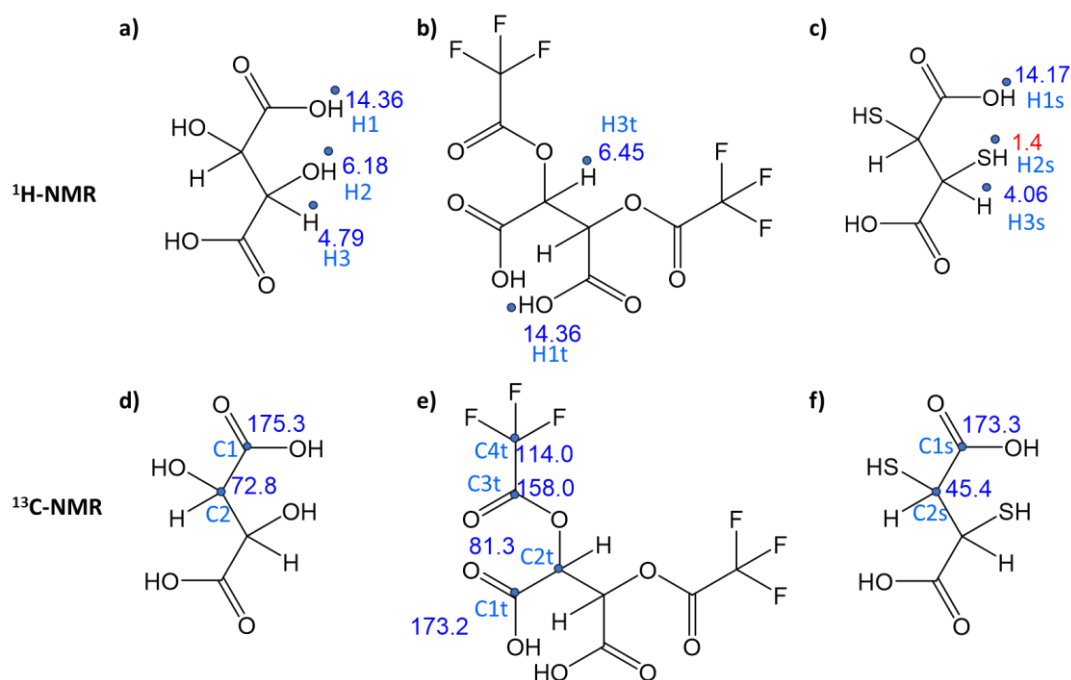
Bruker avance 300 MHz EMN-ak neurtzeko eta Bruker Alpha FT-IR Spectrophotometer aparatua infragorriak neurtzeko.

3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1. DMSA LIGANDOA

Azido D-2,3,-dimerkapto sukzinikoa (**D-DMSA**) ligando organikoaren sintesitik lorturiko laginak karakterizatzeko teknika erabilgarriena EMN erresonantzia magnetiko nuklearra izango da. 12. irudian, **D-tar** eta **D-DMSA** ligandoetan, hala nola erreakzioaren tartekarian (**T**), magnetikoki desberdinak diren protoi eta karbono guztien izenak agertzen dira: H1, H2, H3, C1 eta C2 **D-tar** ligandoarentzat, H1t, H3t, H3, C1t, C2t, C3t eta C4t tartekariarentzat (**T**), eta H1s, H2s, H3s, C1s eta C2s **D-DMSA** ligandoarentzat. Horretaz gain, espero diren ^1H eta ^{13}C EMN seinaleen desplazamendu kimikoen balore teorikoak ageri dira, Chemdraw programarekin lortuak. Lortutako espektroen asignazioa ondo burutzeko, erabilitako ingurunearen seinale erresidualak erabili dira, baita hala nola prozeduran erabili diren beste disolbatzaile batzuek ingurune honetan erakutsi dezaketanak.^[18]

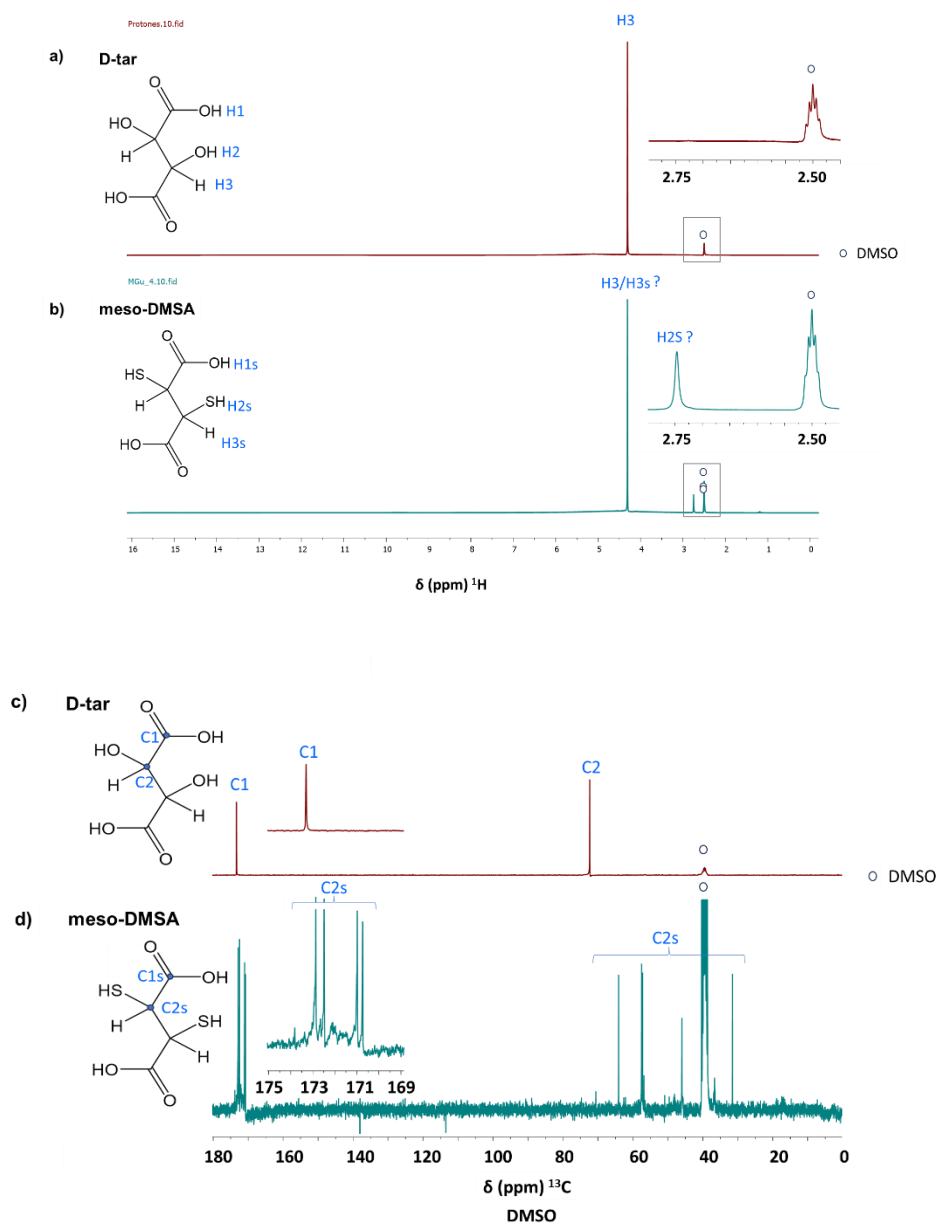
CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.



Irudia 12: D-tar, T eta D-DMSA molekulen protoi eta karbonoen desplazamendu kimikoen balore teoriak d⁶-DMSO disolbatzaile deuteratuan (baloreak ppm-tan).

Gorritz agertzen diren baloreak, fidagarritasun txikikoak dira. Magnetikoki desberdinak diren protoi eta karbono guztien izenak agertzen dira desplazamendu kimikoen baloreen ondoan.

Bestalde, 13. Irudian, **D-tar** eta **meso-DMSA** (azido 2R,3S-dimerkaptosukzinikoa) ligando komertzialen ¹H eta ¹³C espektro esperimentalak ageri dira (d⁶-DMOSn). **meso-DMSA**, **DMSA** ligandoaren diastereoisomeroetako bat da, komertziala den bakarra, eta hortaz, honen EMN seinaleak gida bezala erabili nahi izan dira lan honetan, **D-DMSA** ligandoa lortu den edo ez baieztatzeko. Bestalde ¹⁹F espektroak ere burutu dira, **T** laginen bi -CF₃ talde baliokideen seinale singletea ikusteko asmoz. Zoritxarrez, **meso-DMSA** produktu komertzialaren espektroak ez dira Chemdraw programarekin auresandakoen berdinak. Lortutako seinaleak ezin izan dira asignatu, arrazoietako bat produktuaren deskonposaketa izan daitekeelakoan.



Irudia 13: **D-tar** (goian) eta **meso-DMSA** (behean) ligando komertzialen ^1H (a,b) eta ^{13}C (c,d) EMN espektroak.

12. irudian ikusi daitekeen bezala, **D-tar**, eta sintetizatu nahi den **D-DMSA** laginetan, magnetikoki desberdinak diren 3 protoi desberdin daude, eta beraz, hiru seinale multzo espero dira; baina azido karboxilikoaren alkoholaren protoia (H1 eta H1s) hain dira azidoak non disolbatzaile deuteratu protikoen deuterioekin trukatzeko diren, seinalea, askotan, desagertuz. Izatez, 13. irudian ikusi daitekeen bezala, **D-tar** eta **meso-DMSA** ligandoen H1 eta H1s protoi azidoen seinaleak ez dira agertzen DMSO-n egindako ^1H espektroetan. Gauza bera gertatu daiteke karbono kiralari

loturiko -OH (batik bat) eta -SH (gutxiago) taldeen protoiaren seinaleekin (H2 eta H2s). Zentzu horretan, 13. Irudian, hidroxilo taldeko H2 protoia ez da agertzen **D-tar** ligandoaren espektroan, baina -SH tiol taldeko protoia H2s, basikoagoa dena, 2,06 ppm-tan agertzen den singletea dela ondorioztatu da (teorikoki auresandako 1,6 ppm baloretik gertu). Azkenik, karbono kiralei loturiko H3 eta H3S protoien seinalea intentsitate altuko singlete bezala agertzen dira, 4,31 ppm eta 4,27 ppm-tara, hurrenez urren (teorikoki aurre esandakoarengatik gertu, 4,79 ppm eta 4,06 ppm).

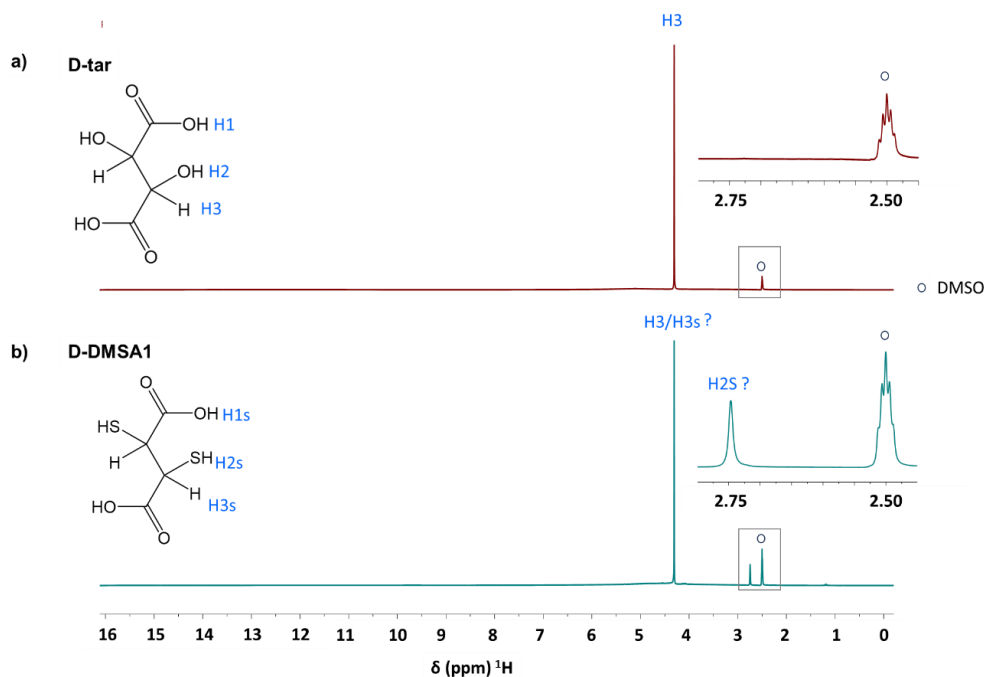
Bestalde, **D-tar** eta **D-DMSA** laginek, magnetikoki desberdinak diren bi karbono dituzte (C1, C2 eta C1s eta C2s, hurrenez urren). Zentzu honetan, ¹³C espektro esperimentaleko seinaleen artean, karbono kiraletan (C2 eta C2s) espero da aldaketa handiena, C2 karbonoari loturik dagoen -OH taldearen desapantailatze efektua, C2s taldeari loturik dagoen -SH taldearen desapantailatze efektua baino nabarmenki handiagoa delako; honek, teorikoki seinalaren kokapena 72,8 ppm-tik 45,4 ppm-tara desplazatuz. Esperimentalki, **D-tar** eta **meso-DMSA** ligandoen C2 eta C2s karbonoak, 13. Irudian ikusten den bezala, 72,30 ppm eta ~50 ppm-tan zentratuak ageri dira hurrenez urren, balio teorikoetatik oso gertu. Bestalde, C1 karbonoa 175 ppm-tara agertzen da, balio teorikoa 175,3 ppm izanik. C1s karbonoaren balio esperimentalei buruz ordea ezingo da ezer esan, espero ez ziren multiplete batzuen agerpena dela eta.

Azkenik **T** tartekariak, magnetikoki baliokideak ez diren bi protoi (H1t eta H3t) eta lau karbono (C1t, C2t, C3t eta C4t) dauzka. Azkeneko bi karbonoek, C3t eta C4t, -CF₃ taldearen ¹⁹F atomoen eraginpean, kuadrupete modura agertzea espero da, J akoplamendu handiagoa izanik fluor atomoarekin zuzenean lotua aurkitzen den C4t karbonoarekin.

3.1.1. D-DMSA1

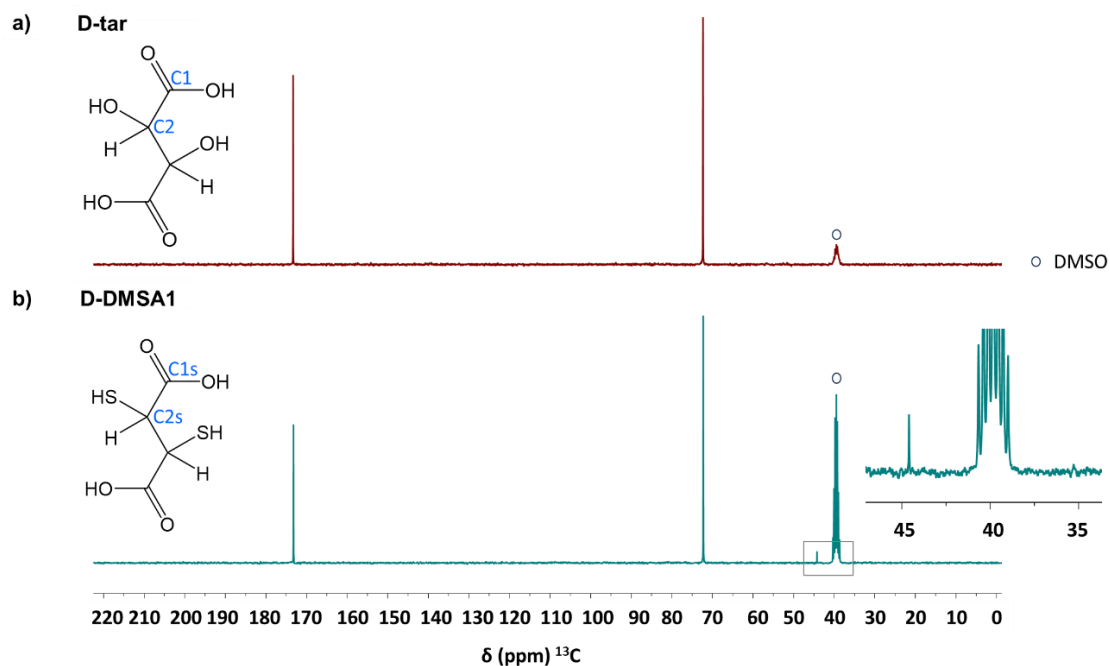
D-DMSA ligando tiolatua sintetizatzeko lehenengo saiakerari dagokionez (CH_2Cl_2 disolbatzaile bezala erabiliz), **D-DMSA1** produktu finala lortu (solido txuria) eta karakterizatu zen EMN bidez, d_6 -DMSO disolbatzaile bezala erabiliz. Hau, **D-tar** espektroarekin alderatu da (14. Irudia). Bietan, magnetikoki desberdinak diren 3 protoi desberdin dauden arren ($\text{H}1$ - $\text{H}3$ eta $\text{H}1s$ - $\text{H}3s$), ikusten den seinale bakarra karbono kiralarari lotutako protoi alifatikoa da ($\text{H}3$), singlete bezala agertzen dena **D-tar** espektroan $\delta=4,31$ ppm-tara. **D-DMSA1**-n, posizio berdinean horretan seinale intentso bat agertzen da, eta ezin dugu esan $\text{H}3s$ protoia den edo, besterik gabe, erreakzioak aurrera egin ote ez duen, eta beraz, **D-tar** ligandoaren $\text{H}3$ protoiaren seinalea den, izan ere, teorikoki espero den aldaketa ez da ere oso handia (12. Eta 13. irudiak). Bestalde, erlatiboki oso ahula den singlete bat ere ageri da 2,75 ppm inguru. Azken seinale hau, teorikoki fidagarritasun gutxiarekin 1,4 ppm-tan auresan den (12. Irudia) eta **meso-DMSA** ligandoaren kasuan 2,06 ppm-tan ikusi den -SH taldearen protoiaren seinalea izan daiteke, baldin eta erreakzioa eman bada. Eraitza hauek aztertuz, proposatu daiteke, alde batetik, erreakzionatu gabeko **D-tar** asko dagoela **D-DMSA1** produktuan, eta produktu tiolatuaren proportzio txiki bat ere egon daitekeela, baldin eta 2,7 ppm inguru agertzen den seinalea $\text{H}3s$ protoiari badagokio. Azkenik, $\delta=2,50$ ppm-tan agertzen den multipletea, DMSO deuteratuaren seinale erresidualak dira, espektroa erreferentziatzeko erabili dena. Azkenik, ez da sintesirako erabilitako disolbatzaileen arrastorik ikusten (DMOSn , CH_2Cl_2 : ^1H : singletea 5,76 ppm eta CH_3CN : ^1H : singletea 2,07 ppm), produktua ondo lehortu denaren seinale.

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.



Irudia 14: **D-tar** (a) eta **D-DMSA1**(b) ligando/laginen ^1H EMN espektroak d_6 -DMSOn. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

Bestalde, 15. irudian **D-tar** ligandoaren eta **D-DMSA1** produktuaren (behean) ^{13}C -EMN espektroak daude ikusgai. Alde batetik, DMSO disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala agertzen da ($\delta=39,52$ ppm) bi espektroetan (erreferentziatzeko erabili dena); bestetik, **D-tar** ligandoari dagozkion bi seinaleak $\delta=173,25$ ppm (C1, azido karboxilikoaren karbonoa) eta $\delta=72,30$ ppm-tara (C2, karbono kirala) agertzen dira, bai **D-tar** espektroan bai eta **D-DMSA1** produktuaren espektroan ere. Hemendik ondorioztatu daiteke, ziurrenik, **D-DMSA1** produktuan erreakzionatu gabeko **D-tar** ligando proportzio handi bat geratu dela, ^1H -EMN espektroetatik ondorioztatu den bezala. Izan ere, **D-DMSA1**-ren kasuan, C kiralaren seinalea desplazamendu kimiko txikiagoetan agertzea espero da, -SH taldeak -OH taldeak baino gutxiago apantailatzen baitu. Espektroan agertzen den singlete erlatiboki ahula ($\delta=44,72$ ppm), -SH taldeari loturiko C kiralarik egokitu zaio tentatiboki, literaturarekin bat etorriko litzatekeena antzeko seinaleei dagokionez, eta teorikoki 45,4 ppm-tan aurrean baita (12. irudia) eta meso-DMSA ligandoaren kasuan, ~ 50 ppm-tan zentratutako quadruplete bezala agertu da (13. Irudia). Ez da sintesirako erabilitako disolbatzailearen seinalerik ikusten (DMSOn, CH_2Cl_2 : ^{13}C : singletea 54,7 ppm eta CH_3CN : ^{13}C : singleteak 117,91 eta 1,03 ppm).



Irudia 15: **D-tar** (a) eta **D-DMSA1** (b) ligando/laginen ^{13}C EMN espektroak d6-DMSOn Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

Bai ^1H -EMN, bai ^{13}C -EMN espektroei erreparatuz ondorioztatu daiteke, beraz, **D-DMSA1** laginak, ziurrenik, lortu nahi zen **D-DMSA** ligandoaren kopuru txiki bat baduela, baina ezin dugu hau ziurtatu modu fidagarri batean.

Lagin hauek, analisi elemental karakterizazio teknikarekin ere aztertu ziren. 2. taulan batu dira **D-tar**, **meso-DMSA** eta **D-DMSA1** laginen %C, %H eta %S portzentai teoriko eta esperimentalak. **D-tar** eta **meso-DMSA** lagin komertzialen emaitza esperimentalak teorikoarekin bat datozen bitartean, **D-DMSA1** laginarenak ez, sufre kopurua, balio teorikoarena (%35,19) baino askoz ere txikiagoa (0,11%) dela ikusi bait da. EMN teknikak **D-DMSA** kantitate oso txiki bat egon daitekeela adierazi zuenez, simulazio desberdinen ondoren, **D-DMSA1** laginean **D-tar** eta **D-DMSA** ligandoak 99:1 proportzioan egon daitezkeela ondorioztatu da.

Taula 2: **D-tar** eta **D-DMSA-1** laginen analisi elementalaren emaitzak.

	%C (Teo/exp)	%H (Teo/exp)	%S (Teo/exp)
D-tar	32,01 /	4,03/	0/
meso-DMSA	26,37 /25,77	3,32/3,29	35,19/37,35
D-DMSA1	26,37 /30,61	3,32/3,95	35,19/0,11
Proposamena			
D-tar/D-DMSA (99:1)	31,94	4,02	0,43

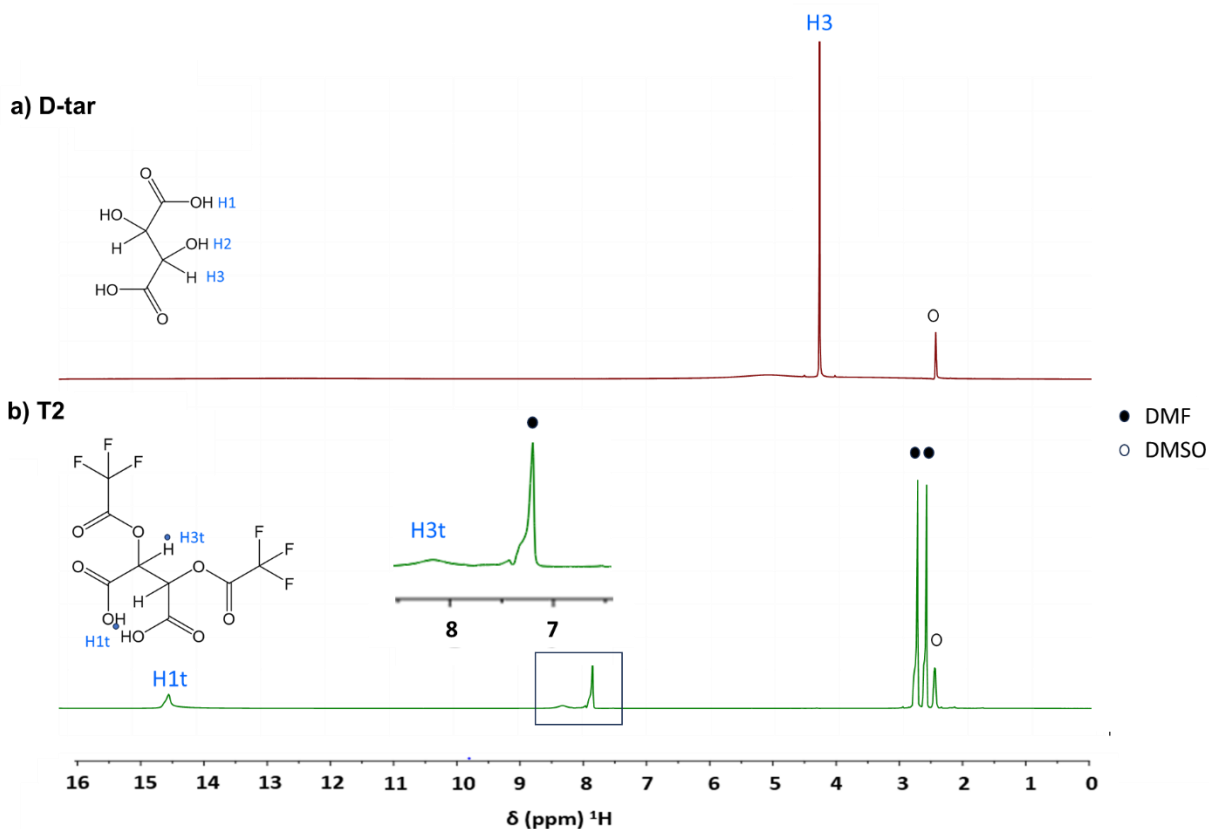
CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

Honekin guztiarekin, **D-DMSA** ligandoa kantitate esanguratsuagoetan lortzeko sintesirako prozedurak aldatu ziren, eta hauen emaitzak hurrengo orrialdeetan jaso dira.

3.1.2. **D-DMSA2**

D-DMSA ligando tiolatua sintetizatzeko bigarren saiakerari dagokionez (DMF disolbatzaile bezala erabiliz **D-tar** hobeto disolbatu zedin), **T2** tartekaria izan daitekeen lagina (likido oliotsu iluna) isolatu eta karakterizatzea lortu zen, aurreko saiakeran (**D-DMSA1**) bezala, produktu finala lortuko ez balitz, prozeduran aldaketak non sartu erabakian laguntzeko.

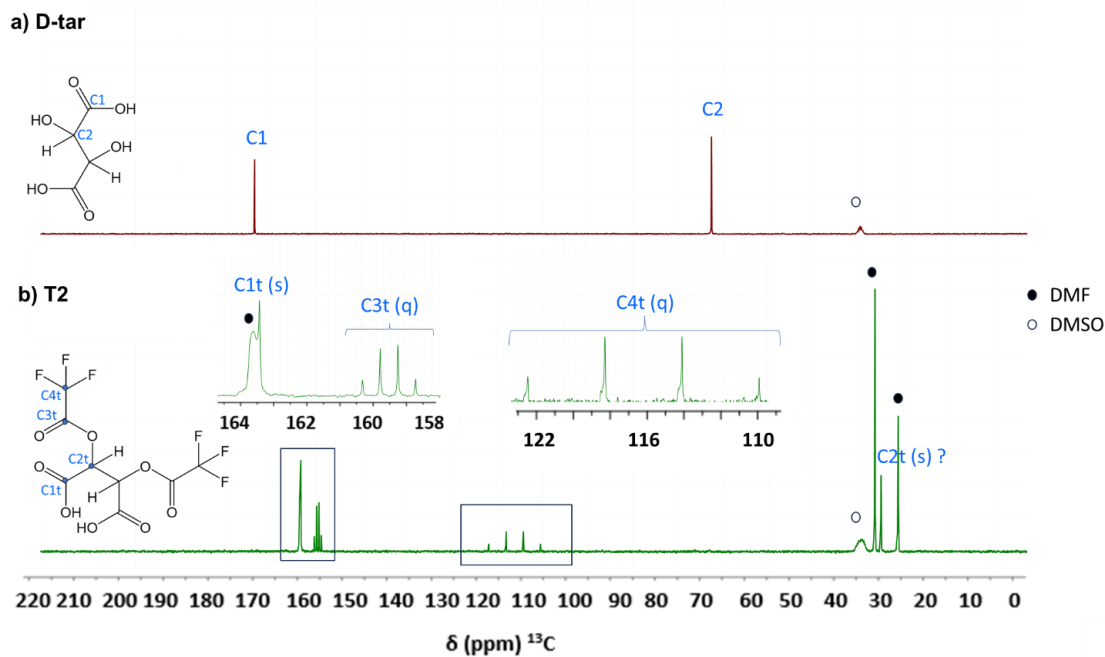
16. irudian **D-tar** ligandoaren eta **T2** tartekari oliotsuaren ^1H EMN espektroak alderatu dira. Ikus daitekeen modura $\delta=4,32$ ppm-tan agertzen den H3 protoiaren seinalea galdu da **T2**-n, baina seinale erlatiboki ahul eta zabalak agertu dira, $\delta=15,00$ eta $\delta=8,87$ ppm-tan, zeinak, tentatiboki, H1t eta H3t protoienak direla ondorioztatu da, izan ere, ^{13}C espektroan (ikusi 17. irudia) tartekariaren seinaleak ageri dira. Beraz, nahiz eta H3t-ren posizioa ($\delta=8,87$ ppm) ez datorren guztiz bat teorikoki aurre esandakoarekin ($\delta=6,45$ ppm, 12. irudia), ^{13}C -ren seinaleak bai. Bukatzeko, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinaleak ikusi daitezke ere (DMSO_n, DMF: ^1H : singletea $\delta=7,95$ ppm, singletea $\delta=2,89$ ppm eta singletea $\delta=2,73$ ppm eta CH₃CN: ^1H : singletea 2,07 ppm), hala nola d6-DMSO disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala.



Irudia 16: **D-tar** (a) eta **T2** (b) ligando/laginen ^1H EMN espektroak d6-DMSO_n.

Bestalde, 17. irudian **D-tar** ligandoaren eta **T2** tartekariaren ^{13}C EMN espektroak alderatu dira. Ikusi dezakegu, alde batetik, DMSO disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala ($\delta=39,52$ ppm, erreferentziatzeko erabili dena), eta bestetik, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinaleak (DMF: ^{13}C : singletea $\delta=163,57$ ppm, singletea $\delta=35,14$ ppm eta singletea $\delta=31,33$ ppm eta CH_3CN : singleteak 117,91 eta 1,03 ppm). **T2** tartekariari dagokionez, $\delta\sim 116$ ppm-an agertzen den kuadrupletea ($J=291\text{Hz}$), fluorri zuzenean lotuta dagoen karbonoari dagokio (C4t), eta $\delta=158,39$ ppm-koa, ordea, CF_3 taldeari lotuta dagoen karbonoaren karbonoa (C3t) ($J=36\text{Hz}$); bestalde, $\delta=163,38\text{ppm}$ -tan agertzen den seinalea, azido karboxilikoaren C1t karbonoari egokitu zaio eta $\delta=32,38$ ppm-tan ageri den singletea, karbono kiralari (C2t), naiz eta desplazamendu kimiko handiagotara espero zen ($\delta= 81,3$ ppm, 12. irudia).

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

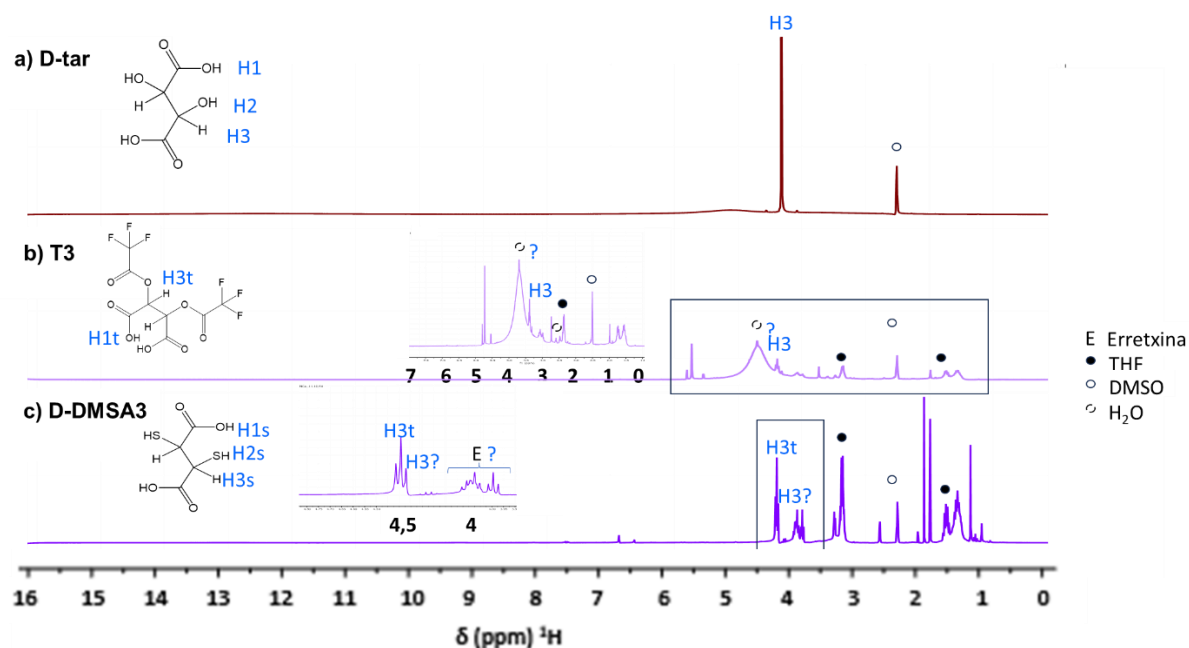


Irudia 17: D-tar (a) eta T2 (b) ligando/laginen ^{13}C EMN espektroak d6-DMSOn.
Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

Beraz, guzti honekin ondorioztatu dugu T2 lagin oliotsu ilunak, esperotako tartekaria duela, guztiz purua, baina kantitate oso txikian eta disolbatzaile kopuru handien arrastoekin. Disolbatzaile hau lurruntzeko asmoz, T2 lagin oliotsu iluna hutsunepean lehortzen jarri zen, bidean produktu guztia lurrundu zelarik. T2 kopuru handiago lortu nahian, aurrerago datozen prozeduretan TFFA anhidridoaren hidrolisia saihesteko neurriak hartu ziren, hau izan baliteke D-DMSA-1 eta D-DMSA-2 saiakeretan lorturiko produktu eta tartekari kopuru txikiaren arrazoi nagusia.

3.1.3. D-DMSA3

D-DMSA ligando tiolatu sintetizatzeko hirugarren saiakerari dagokionez (THF disolbatzaile bezala, hala nola atmosfera geldoa erabiliz “*glovebox*” baten laguntzarekin), **T3** tartekaria eta **D-DMSA3** laginak isolatu eta karakterizatu ahal izan ziren. 18. irudian **D-tar** ligandoaren, **T3** tartekariaren eta **D-DMSA3** produktu finalaren ¹H EMN espektroak alderatu daitezke. Ikusi dezakegu, alde batetik, espektroek seinale gehiegi dituztela, laginak oso ez-puru daudenaren seinale. Seinale batzuk asignatu ziren ordea; alde batetik, DMSO disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala ($\delta=2,50$ ppm), eta bestetik, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinaleak seinaleak DMSOn (TFH: ¹H: multiplete $\delta=3,60$ ppm eta multiplete $\delta=1,76$ ppm). Bestetik, tentatiboki, H3t, H2s eta H3s seinaleak ere asignatu ziren, baina fidagarritasun gutxiarekin. Eta izatez, aurreko saiakerarekin ez litzateke bat etorriko, saiakera honetan izanik H3t-ren balioa teorikotik gertuen agertzen dena.

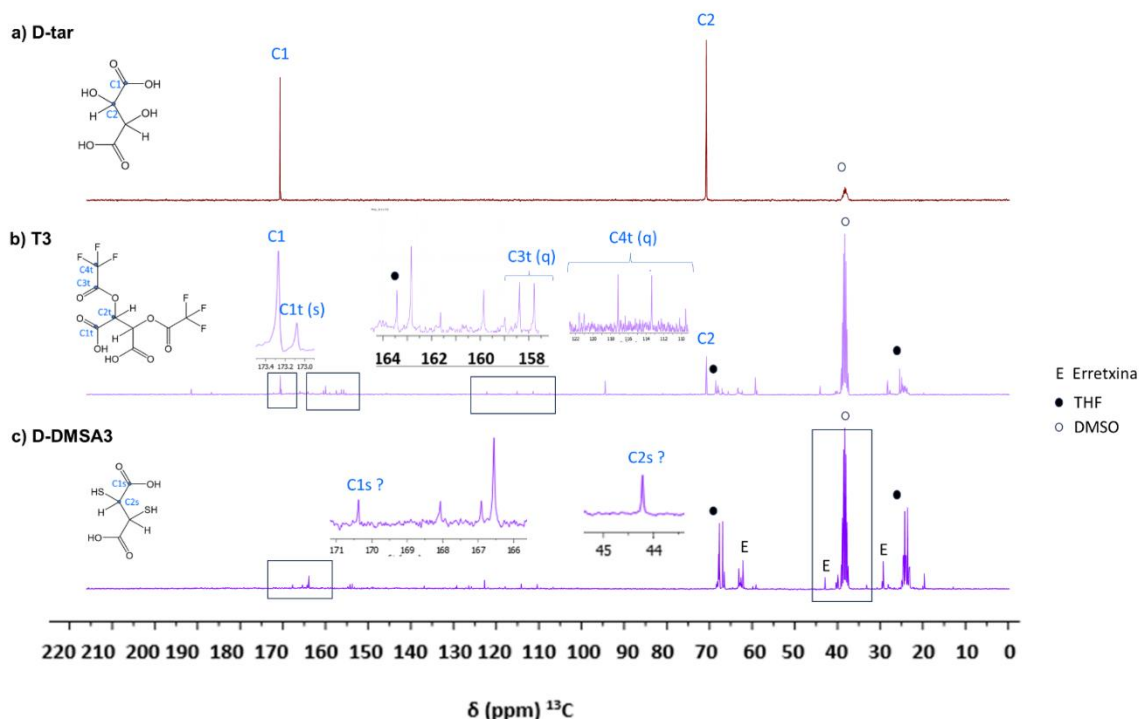


Irudia 18: D-tar (a), T3 (b) eta D-DMSA3 (C) ligando/laginen ¹H EMN espektroak d₆-DMSOn.

Bestalde, 19. irudian **D-tar** ligandoaren, **T3** tartekariaren eta **D-DMSA3** produktu finalaren ¹³C EMN espektroak alderatu daitezke. Ikusi dezakegu, alde batetik, DMSO disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala ($\delta=39,52$ ppm), eta bestetik, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinaleak DMSOn (TFH: ¹³C: singletea

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

$\delta=67,03$ ppm eta singletea $\delta=25,14$ ppm), hala nola trukaketa ionikoko erretxina polimerikoaren arrastoen seinaleak diruditen seinaleak (ikusi apendizeko A1 irudia). Tartekariaren C1t, C3t eta C4t karbonoen seinaleak ikusi daitezkeen arren, C2t seinalea ez da aurkitu ahal izan. Zentzu honetan, T2 tartekariaren ^{13}C EMN espektroan oinarrituz, C2t seinalea $\delta=81,3$ ppm-tan esperoko genuke. Produktu finalari erreparatuz aurkitu daitezke C1s eta C2s egokitu dakizkiokeen bi seinale ziurtasun gutxirekin; $\delta=170,38$ ppm-an ($\delta=173,3$ ppm-an espero zena) eta $\delta=44,22$ ppm-an ($\delta=45,4$ ppm-an espero zena), hurrenez urren.



Irudia 19: D-tar (a), T3 (b) eta D-DMSA3 (c) ligando/laginen ^{13}C EMN espektroak d6-DMSOn. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

Karakterizazioa osatzeko asmoz, eta erreakzioak aurrera jo duen baieztatzeko asmoz, D-DMSA3 produktuari analisi elemental burutu zitzaion.

Taula 3: D-tar eta D-DMSA-3 laginen analisi elementalaren emaitzak.

	%C (Teo/exp)	%H (Teo/exp)	%S (Teo/exp)
D-tar	32,01 /	4,03/	0/
meso-DMSA	26,37 /25,77	3,32/3,29	35,19/37,35
D-DMSA3	26,37 /30,81	3,32/3,89	35,19/-0,44
Proposamena			
D-tar/D-DMSA (99:1)	31,94	4,02	0,43

Aurreko taulako datuak ikusita, erreakzioak aurrera jo duenik ezin zenez baieztatu, eta TFAA-ren hidrolisia ekiditeko beste teknika eroso eta eraginkorrago baten bila, laugarren prozedura bat jarri zen martxan (**L-DMSA4**), eta honen emaitzak beherago aurkezten dira.

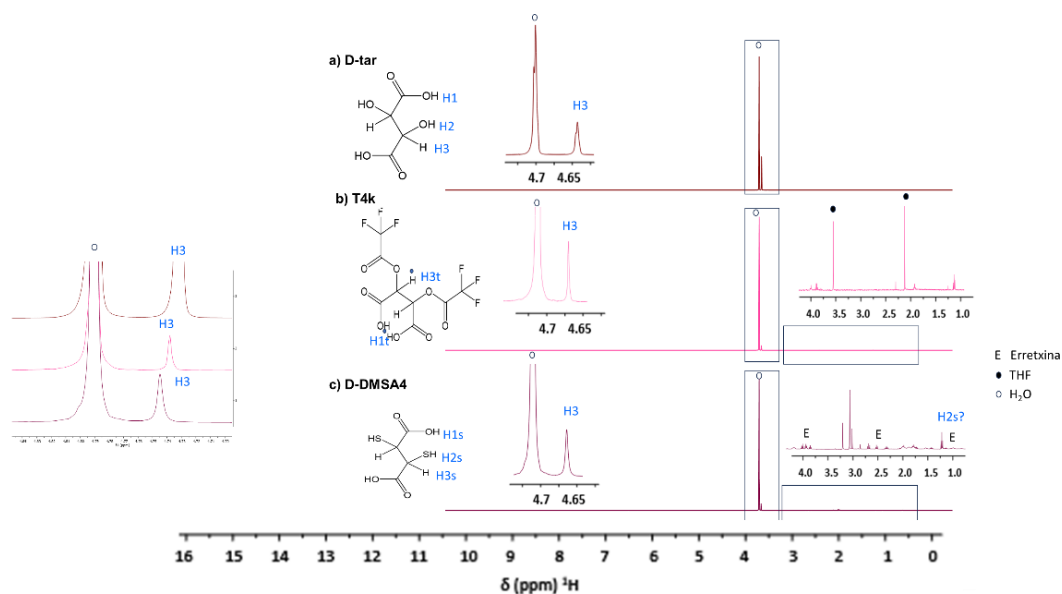
3.1.4. **L-DMSA4**

L-DMSA ligando tiolatua sintetizatzeko laugarren saiakerari dagokionez (THF disolbatzaile bezala erabiliz eta nitrogenoan lan eginez), bai **T4k** tartekaria bai eta lorturiko bi produktu finalak karakterizatu ziren: **L-DMSA4a** eta **L-DMSA4b**. **L-DMSA4a**, sintesiaren erreakzioaren lehen urratsa nitrogenoan burutu ondoren, lorturiko likido kolorearen (**T4**) frakzio bat zuzenean erretxinarekin erreakzionaraziz lortu zen, tartekari likidoa karakterizatu gabe, ezegonkorra izan zitekeelakoan. **L-DMSA4a** produktu final hau, likido oliotsu marroia, EMN-z karakterizatu zen, aurrerago deskribatuko den moduan. Ordea, sintesiaren lehen urratsa nitrogenoan burutu ondoren lorturiko laginaren beste frakzio likido bat kristalitzatzen utzi, eta bertatik ebaporazio mantso baten bitartez, kristal koloreak (**T4k**) lortu ziren. **T4k** monokristalak X-izpien bitartez karakterizatu ziren; eta hauek erretxinatik pasa ondoren lorturiko hauts marroia, **L-DMSA4b**, karakterizatu zen EMN eta FTIR bitartez.

Beraz, 20 eta 21 irudiak, **T4k** eta **L-DMSA4b** laginei dagozkie. 20. irudian **D-tar** ligandoaren, **T4k** tartekariaren eta **L-DMSA4b** produktu finalen ¹H EMN espektroak alderatu daitezke. Ikusi dezakegu, alde batetik, D₂O disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala ($\delta=4,79$ ppm), eta bestetik, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinaleak (D₂O_n, TFH: ¹H: multiplete $\delta=3,26$ ppm eta multiplete $\delta=1,98$ ppm). **D-tar** ligandoaren ¹H espektroan, H₃ protoiari dagokion seinale singletea ikusten da $\delta=4,65$ ppm-tan. Bestalde, H₃ protoiaren jatorrizko desplazamenduaren baloretik ($\delta=4,79$ ppm) gehiegi urundu ez den seinale bat aurkitzen da **T4k** tartekarian espektroan. Desplazamendua hain da txikia, ezin dela baieztatu seinale hori erreakzionatu gabeko **D-tar** laginaren H₃ protoia den edo, bestalde, H_{3t} protoiarena den, tartekaria sortzearen ondorioz. Hala eta guztiz ere, bai **T4k** bai eta **L-DMSA4b** espezieetan, oso intentsitate ahularekin, H₂s protoiaren seinalea izan daitekeen piko ageri da, **D-tar** laginaren espektroan agertzen ez dena. Azken hau, H₂s, $\delta=1,4$ ppm espero zen, eta $\delta= 1,36$ pmm-an oso intentsitate

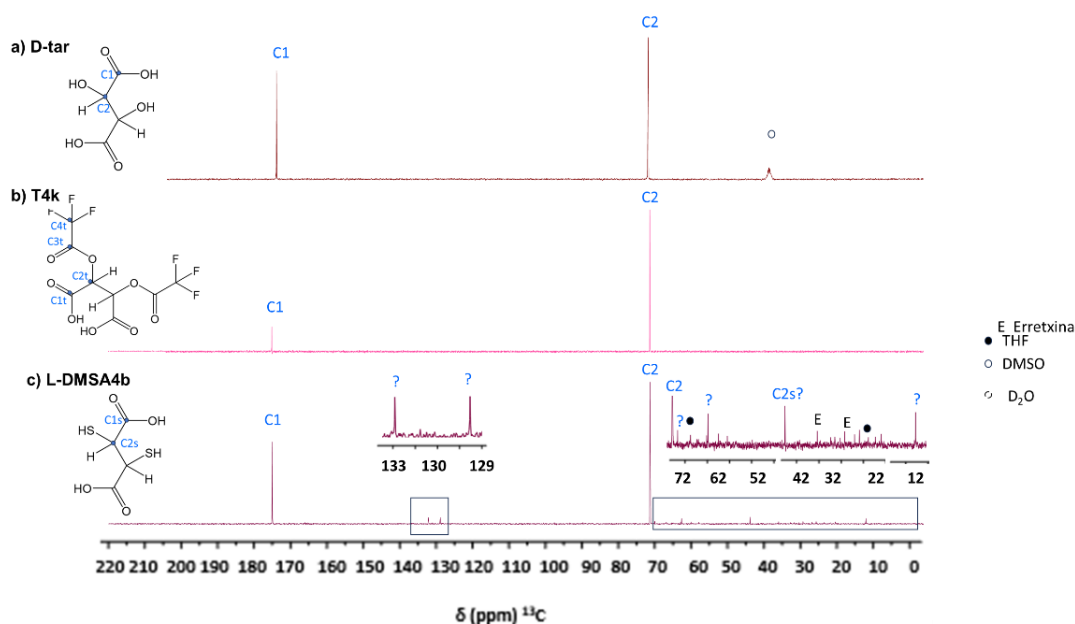
CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

ahuleko pikoak agertzen da **L-DMSA4b**-n, besteetan agertu ez dena. Horretaz gain, asignatu ezin izan diren beste batzuk ere agertu dira.



Irudia 20: **D-tar** (a), **T4k** (b) eta **L-DMSA4b** (c) ligando/laginen ^1H EMN espektroak D_2O n. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

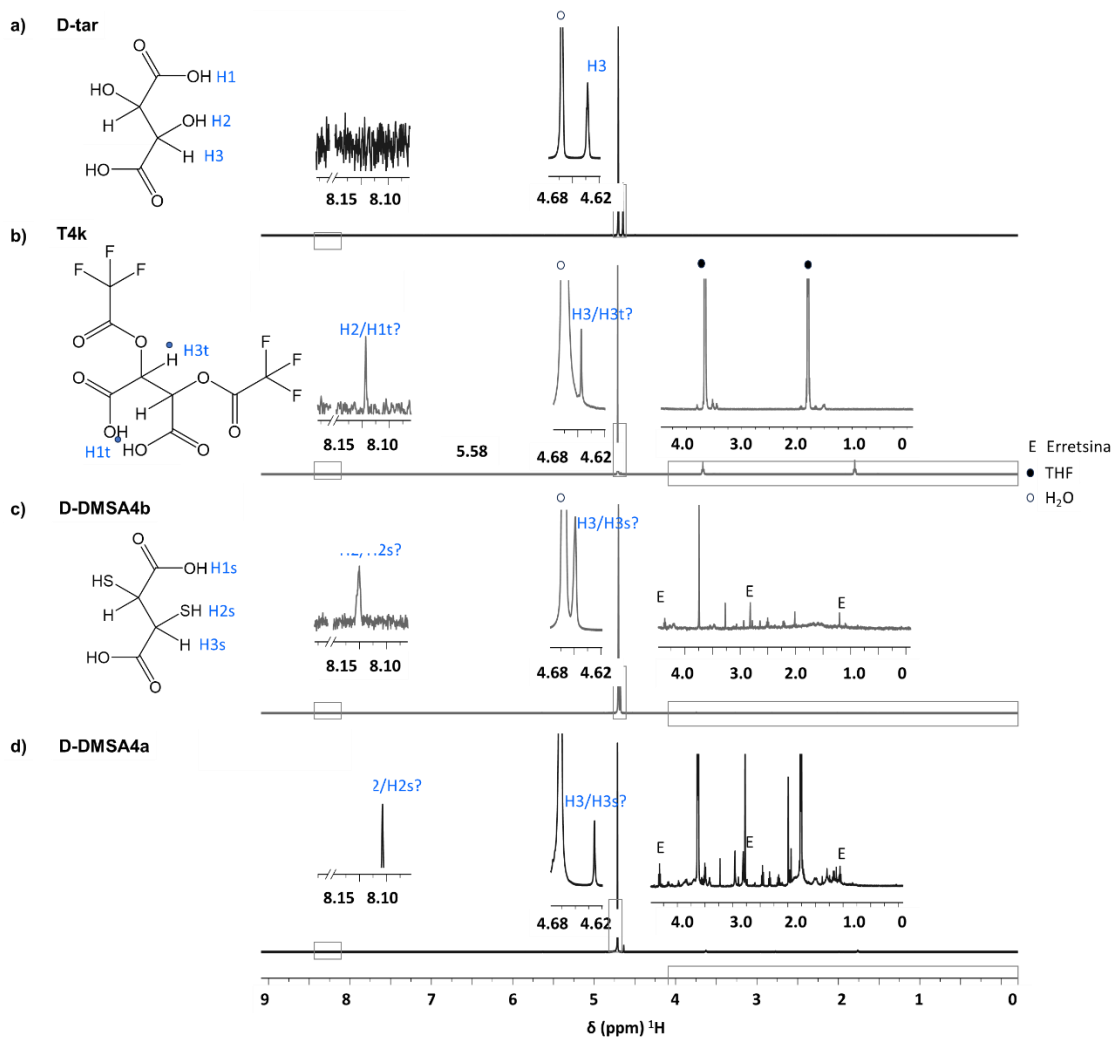
21. irudian **D-tar** ligandoaren, **T4k** tartekariaren eta **L-DMSA4b** produktu finalaren ^{13}C EMN espektroak alderatu daitezke. Ikusi dezakegu, alde batetik, ez direla agertzen, **T4k** edo **L-DMSA4b** laginetan, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinalerik (D_2O -n THF: ^{13}C : singletea $\delta=67,03$ ppm eta singletea $\delta=25,14$ ppm). Era berean, ikusi daiteke bai **T4k** bai **L-DMSA4b**, azido tartarikoaren C1 eta C2 seinaleak mantentzen dituztela. Azken honek ez luke horrela izan beharko, honi lotutako taldea elektronegatiboagoa izatean desapantailatuagoa agertu beharko litzateke. Hortaz gain, produktu finalak 2 karbono desberdin baino ez lituzke aurkeztu behar, eta tartekariak ordea lau. Espektroa beste saiakerakoak baino garbiagoa dirudien arren, intentsitate oso baxuko hainbat seinale aurkezten ditu **L-DMSA4b** produktuak. Hauetako batzuk THF disolbatzailearenak edo erretxinaren erresidualak diren arren, $\delta=45,19$ ppm-an agertzen dena C2s karbonoarena dela susmatu daiteke, hau $\delta =45,4$ ppm-an agertzen dela jakinik. Gainera, 20. Irudiko ^1H -EMN-an ere karbono horri lotutako tiol taldearen protoia dagoela susmatu daiteke. Hala eta guztiz ere, piko garrantzitsuenak ez dira aurkitu, beraz ezin da esan erreakzio honek aurrera jarraitu duenik.



Irudia 21: D-tar (a), T4k (b) eta L-DMSA4b (c) ligando/laginen ¹³C EMN espektroak D₂O_n. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

Bestalde, bai L-DMSA4a bai L-DMSA4b konposatuei eginiko ¹H EMN espektroak alderatu dira D-tar-rekin, batez ere ikertu ahal izateko bi hauen artean desberdintasun handia nabari den. 22. irudian ikusi daitekeen moduan, L-DMSA4b eta L-DMSA4a produktuek seinale oso antzekoak dituzte, nahiz eta L-DMSA4ak identifikatu gabeko piko intensoagoak dituen. Aipagarria da baita esatea, L-DMSA4a espektroko $\delta = 4,65$ ppm seinalea gertuago dagoela H3 protoia izatetik esperotako H3s protoia baino, izan ere bai T4k bai L-DMSA4b espektroetan seinale hauen desplazamendu txiki bat ageri da, L-DMSA4a-n aurkezten ez dena.

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

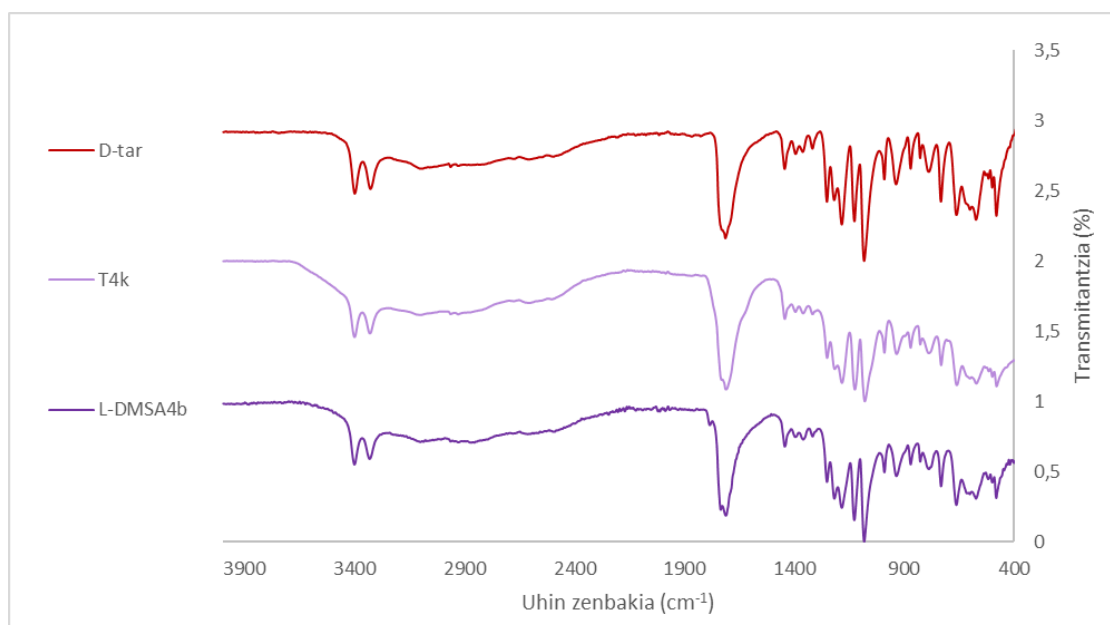


Irudia 22: D-tar (a), T4k (b), L-DMSA4b (c) eta L-DMSA4a (d) ligando/laginen ^1H EMN espektroak D_2O n. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

Karakterizazioarekin jarraitzeko bai T4k bai L-DMSA4b produktuei FTIR espektroskopia teknika aplikatu zitzairen. Hauek D-tar produktuarekin alderatu ziren, talde funtzionalak aztertzeko asmoz (23. Irudia).

D-tar konposatuaren egiturari erreparatuz, hainbat seinale karakteristiko aurkitu daitezke, hala nola; karboxilo taldeak 3500 cm^{-1} inguruan ematen dute seinalea, eta hau azido karboxilikoa izanik bere OH taldearen planozko deformazio bibrazioa ($-\text{COOH}$) $1440\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ zonan aurkezten direnak. Alkohol talde honek gainera bere tentsio bibrazioak 3333 cm^{-1} -ean aurkezten ditu. Honetaz gain, $1340\text{-}1318\text{ cm}^{-1}$ zonan seinale ahulak aurkitu daitezke, C-O-H loturaren deformazio bibrazioak. C-H loturaren bibrazioak ordea 2965 cm^{-1} eta 2932 cm^{-1} zonan aurkitzen dira seinale

ahulak izanik. C-C-H loturaren plano tentsioak 1254 cm^{-1} (sendoa) eta 1222 cm^{-1} (ertaina) agertzen dira. Planoz kanpoko C-H lotura deformazioak normalean $1000\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ inguruan agertzen direlarik, 740 cm^{-1} -an C-C-H-ren banda ertain bat agertzen da. C-C loturaren luzapen bibrazioak orokorrean $1150\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ zonan agertzen dira ikusgai, eta deformazioak ordea 899 , 992 eta 831 cm^{-1} . Alkohol alifatikoaren planoz kanpoko bibrazioak 605 eta 619 cm^{-1} -tan agertzen dira **D-tar** laginean, eta hauek desagertu dira **D-DMSA4b** produktu finalean. Azken honetan, S-H eta C-S taldeen bibrazioak ($2600\text{--}2540\text{ cm}^{-1}$ eta $710\text{--}570\text{ cm}^{-1}$, hurrenez urren), oso ahul agertzen dira beti FTIR espektroetan, eta beraz, ezin dugu teknika honen bitartez talde funtzional hau identifikatu. **T** tartekariari dagokionez ordea, CF_3 taldeak oso seinale sendoak aurkezten ditu 1247 , 1197 et 1049 cm^{-1} -tara. 21. irudia aztertuz, eta **D-tar** erreaktiboaren seinale karakteristikoak aztertu ondoren, ikusi daiteke hauek ez direla asko aldatzen **T4k** eta **L-DMSA4b** produktuen FTIR espektroan. Honekin, eta EMN espektroetan (ikusi 20. eta 21. irudiak) ondorioztatutakoarekin, esan daiteke sintesiak ez duela aurrera egin eta ez dela esperotako produktua lortu.



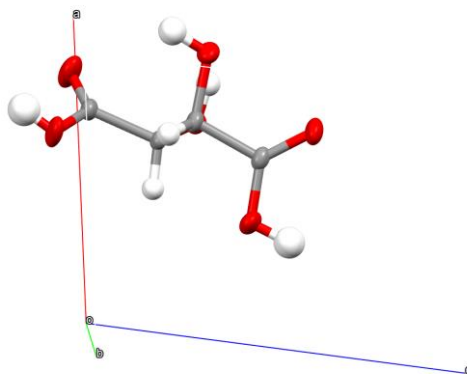
Irudia 23: **D-tar** (gorriz goian), **T4k** (lilaz erdian) eta **L-DMSA4b** (morez behean) ligando/laginen FTIR espektro normalizatuak.

Segidan, **L-DMSA4b** produktu finalari burututako analisi elementalaren emaitzak aurkezten dira, karakterizazioa osatzeko burutu zena.

Taula 4: **D-tar** eta **L-DMSA4b** laginen analisi elementalaren emaitzak.

	%C (Teo/exp)	%H (Teo/exp)	%S (Teo/exp)
L-tar	32,01 /	4,03/	0/
meso-DMSA	26,37 /25,77	3,32/3,29	35,19/37,35
L-DMSA4b	26,37 /32,79	3,32/4,31	35,19/0,21
Proposamena			
L-tar/L-DMSA (995:5)	31,98	4,02	0,21

T4k kristalak X-izpien difrakzio teknikaren bitartez karakterizatu ziren eta, 24. irudian ikusten den bezala, **D-tar** ligandoa kristalizatu zuela ondorioztatu zen. Honen emaitzak jaso arte, kristal hauekin jarraitu zen prozedura tartekari egokia lortu zelakoan. Honen ondorioz, aurkeztu diren emaitza guztietan **T4k** deritzogun produktuak ez ditu esperotako balioak aurkezten, **D-tar** baita.

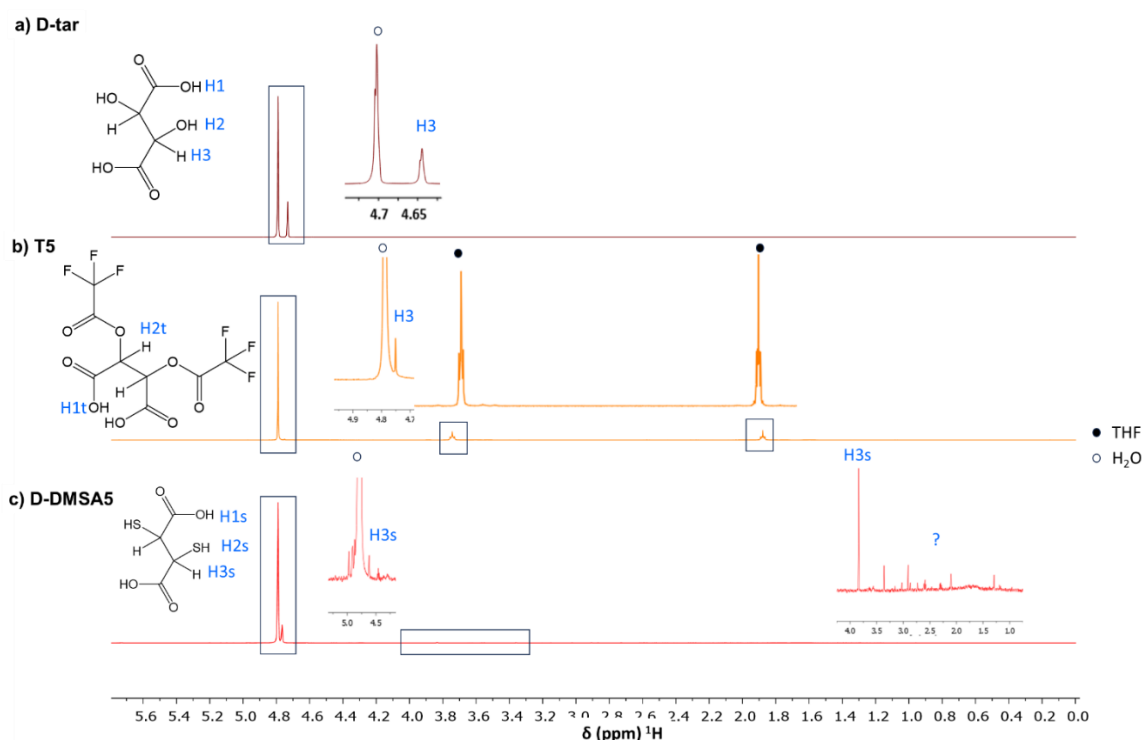


Irudia 24: **T4k** monokristalak koloreen X-izpi irudia.

Ondoren, beraz, D-DMSA ligandoa sintetizatzeko bostgarren saiakeraren emaitzak aurkezten dira.

3.1.5. D-DMSA5

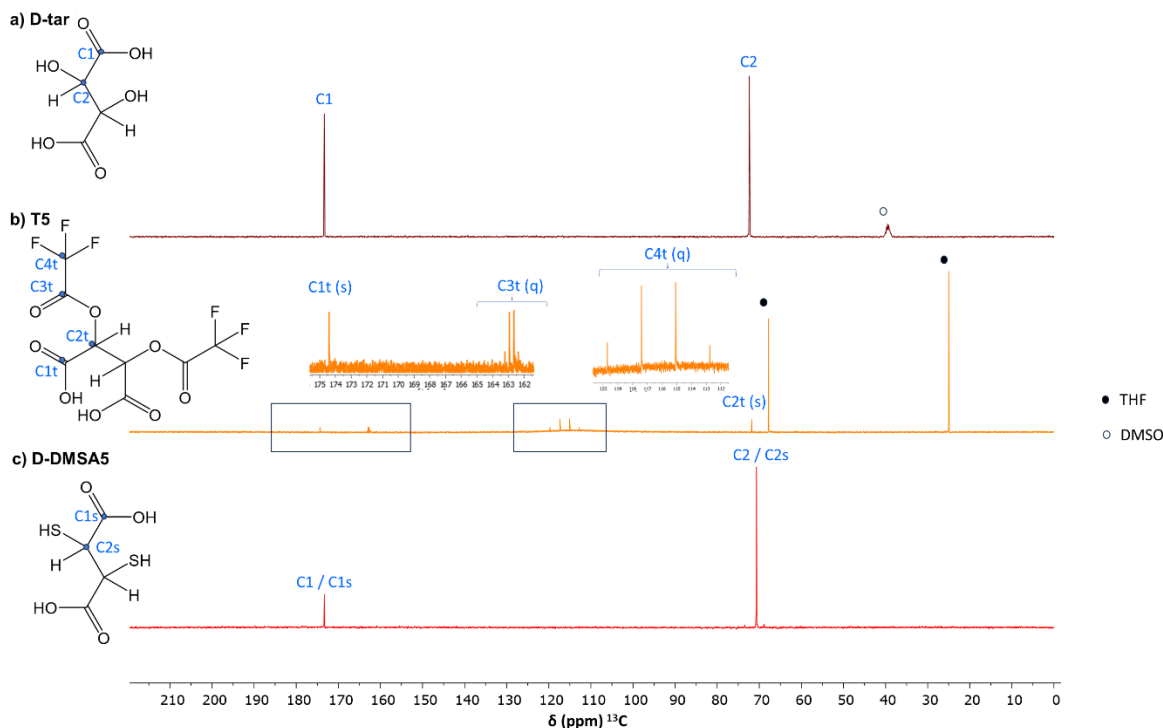
D-DMSA ligando tiolatua sintetizatzeko bostgarren saiakerari dagokionez (erreakzioa denbora luzeago utziz eta THF disolbatzaile bezala erabiliz), tartekariaren lagina kristalizatzen utzi zen ebaporazio mantso baten bitartez giro temperaturan. Bertatik, bai kristalak bai material solido txuri ugari ere lortu zen. Kristalak baztertu (**T4**-en bezala, D-tartarikoa zelakoan) eta solido txuriarekin (**T5**) jarraitu zen aurrera, **D-DMSA5** produktu finala lortuz. 25. irudian **D-tar** ligandoaren, **T5** tartekariaren eta **D-DMSA5** produktu finalaren ^1H EMN espektroak alderatu daitezke. Ikusi dezakegu, alde batetik, D_2O disolbatzaile deuteratuaren seinale erresiduala eta bestetik, sintesia burutzeko erabilitako disolbatzailearen seinaleak. **D-tar** ligandoaren ^1H espektroan, H3 protoiari dagokion seinale singletea ikusten da $\delta=4,73$ ppm-tan; **T5**-n eta **D-DMSA5**-n H3t eta H3s protoi baliokideen seinaleak oso aldaketa txikia jasan dute desplazamendu kimikoan; H3t $\delta=4,75$ ppm-tan eta H3s $\delta=4,62$ ppm-tan agertuz. Hain da txikia aldaketa zein ezin dugun baieztatu ^1H espektrotan oinarrituz erreakzioa eman denik.



Irudia 25: **D-tar** (a), **T5** (b) eta **D-DMSA5** (c) ligando/laginen ^1H EMN espektroak D_2O n. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektroaren tartea.

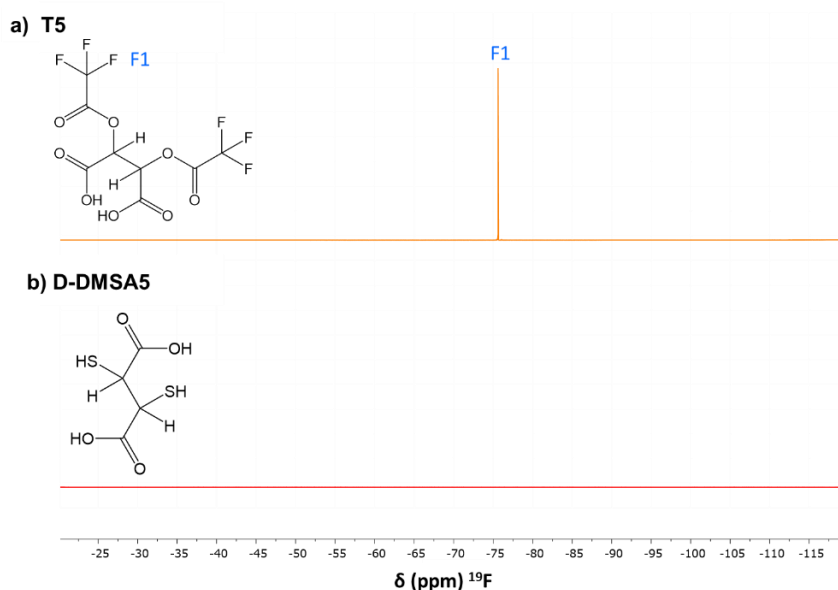
CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

26. irudian hiru espezieen ^{13}C -EMN espektoak alderatu daitezke. **T5** tartekariari dagokionez, lau seinale multzo aurkitzen dira, esanguratsuenak talde aterakorraren C3t ($\delta=162,94$ ppm) eta C4t ($\delta=116$ ppm) kuadrupleteak izanik. Beraz, **T5** tartekari egokia isolatu dela ondorioztatu daiteke seinale hauei erreparatuz. Bestetik, C2, C2t eta C2s karbono kiralen desplazamendu kimikoetan aldaketak ikusten dira, $\delta=72,35$ ppm, $\delta=71,82$ ppm eta $\delta=70,68$ ppm-tara aurkitzen direlarik, hurrenez urren, **D-tar**, **T5** eta **D-DMSA5** laginetan.



Irudia 26: **D-tar** (a) (DMSOn), **T5** (b) eta **D-DMSA5** (c) ligando/laginen ^{13}C EMN espektruak D_2O n. Karratu batekin adierazita “zoom” egin den espektoaren tartea.

T5 tartekariaren kausan, gainera, ^{19}F espektoak baieztatzen digu, singlete bakarrarekin $\delta=-75,63$ ppm-tara, laginak nahi dugun tartekari purua duela (27. irudia). Fluor seinalea desagertzen da **D-DMSA5** produktu finalean, erreakzioaren etekin altua eta garbiketa prozesuen eraginkortasun ona adieraziz.



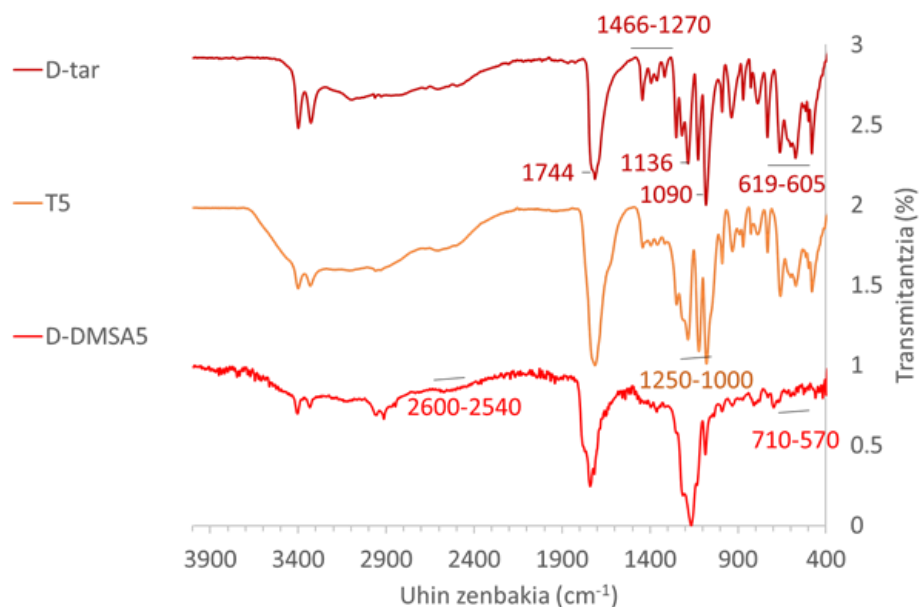
Irudia 27: **D-tar** (a), **T5** (b) eta **D-DMSA5** (c) ligando/laginen ^{19}F EMN espektroak D_2O n.

Hala eta guztiz ere, esan beharra dago, **D-tar** eta **D-DMSA5** produktu finalaren seinaleen posizioak hain daudela gertu, non zalantzak sortzen dituen azken hau jatorrizko **D-tar** ligandoa izango ez ote den. Zalantzak uxatzeko, teknika gehiago erabiliz karakterizatuko da; FTIR, CD eta Raman espektroskopia, besteak beste.

Karakterizazioarekin jarraitzeko bai **T5** bai **D-DMSA45** produktuei infra-gorri espektroskopia teknika aplikatu zitzairen. Hauek **D-tar** produktuarekin alderatu ziren, talde funtzionalak aztertzeko asmoz (28. Irudia). **D-tar** ligando honen FTIR espektroan agertzen diren hainbat seinaleen jatorria ez da modu argi batean esleitu. Seinale karakteristikoena, azido karboxilikoaren -C=O bibrazioa litzateke, 1744 cm^{-1} -etan agertzen dena. Zoritzarrez, seinale hau, **T5** eta **D-DMSA5** laginetan posizio berdinean agertzea espero da, eta beraz, ez du balio sintesia arrakastatsua izan den edo ez baieztatzeko. Aldaketa nabarmenena, alkohol alifatikoaren -OH loturaren bibrazioaren seinalearen desagerpena litzateke, -SH taldeagatik ordezkaturik balego. Literaturaren arabera^[19], O-H taldeen bibrazioak, 3380 eta 3420 cm^{-1} -etan agertzen dira, beti ere, H loturen eraketaren ondorioz, eta laginaren hezetasunaren ondorioz,

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

banda zabal batean murgildurik, 3500-2800 cm^{-1} tartean. Zoritxarrez, azido karboxilikoaren -OH taldearen bibrazioa ere bertan agertzen denez, seinale horiek ez digute laguntzen modu argi batean produktu tiolatua lortu dugun edo ez jakiten. Bestalde, karbono kiralari loturako alkoholaren C-(OH) loturaren bibrazio simetrikoa eta antisimetrikoa 1090 eta 1136 cm^{-1} inguru agertzen dira. Alkohol talde honen OH- eta CH- loturen deformazioak, 1466-1270 cm^{-1} tartean ageri dira intentsitate ahuleko seinale multzo bat bezala. Azkenik, 960-400 cm^{-1} tartean, seinale gutxi esleitu ahal izan dira. Zehatz mehatz, -OH taldeen planoz kanpoko bibrazioak, azido karboxilikoaren kasuan 945-878 cm^{-1} tartean eta, alkoholaren kasuan, 605 eta 619 cm^{-1} -etan. Azkeneko hauen desagertzea izan zitezkeen **T** edo **DMSA** espezieak lortu ditugunaren seinaleetako bat. Bestalde, **T** tartekariaren kasuan, CF_3 taldeari dagokion seinaleak agertu beharko lirateke, C-F loturaren bibrazioa eta $-\text{CF}_3$ taldearen deformazio simetrikoa, 1247, 1197 et 1049 cm^{-1} inguru deskribatu direnak, hurrenez urren. Zoritxarrez, **D-tar** eta **T5** laginen IR espektroak oso antzekoak dira eta ezin dugu baieztatu tartekari egokia lortu denik. **DMSA** ligandoak, bestalde, S-H eta C-S loturen bibrazioak erakutsi beharko lituzke, baina, literaturaren arabera, hauek seinale oso ahul bezala ikusten dira 2600-2540 cm^{-1} eta 710-570 cm^{-1} tartean, hurrenez urren. **D-DMSA5** produktuaren IR espektroan, argi eta garbi ikusten da OH taldeen planoz kanpoko bibrazioak desagertu direla 605 eta 619 cm^{-1} -tan eta ez da C-S eta S-H seinalerik agertzen ere, aurre esan bezala. Honekin guztiarekin, aldaketak ikusten diren arren, ezin dugu ziurtatu **D-DMSA5** esperotako produktu tiolatua denik.

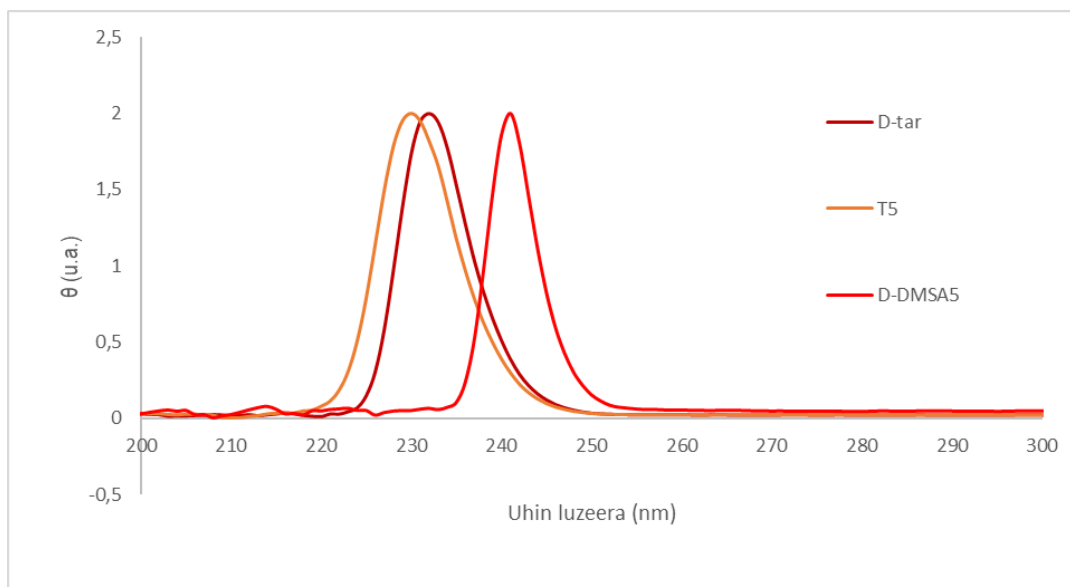


Irudia 28: D-tar, T5 eta D-DMSA5 produktuen FTIR espektro normalizatuak.

Beraz, EMN teknikarekin T5 egokia lortu dugula baieztatu dugu, baina IR teknikak ez du laguntzen hau baieztatzen. Bestalde, D-DMSA5 laginaren kasuan, kontrakoa gertatu zaigu; EMN teknikarekin aldaketak ikusi ez diren arren, IR tekniketari zonalde kritikoetan aldaketak erakutsi ditu. Beraz, honekin guztiarekin ez digu baieztatu sintesi honek funtzionatu duenik helburu zen D-DMSA ligandoa lortu denik. Aipagarria da esatea baita, T5 laginari hsqc (ingeleratik, *Heteronuclear Single Quantum Coherence*) eta hmbc (ingeleratik, *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) frogak burutu zitzaizkiola, pikoaren asignazioa laguntzeko (anexoan

T5 eta D-DMSA5 ligandoen karakterizazioa osatzeko asmoz, dikroismo zirkular (CD) frogak burutu zitzaion aztertzeko ea enantioselektibitatea mantendu den prozesuan zehar. Honetarako, 29. Irudian ikusi daitekeen moduan D-tar, T5 eta D-DMSA5 laginen CD espektroak gainezari dira, non absortzio maximoetan aldaketak ikusten diren. D-tar eta T5 laginen kasuan aldaketa txikia bada ere, D-DMSA5 laginaren kasuan, aldaketa nabarmenagoa da. Honetaz gain, nahiz eta ezin dugun ziurtatu D-DMSA ligandoa sintetizatzea lortu denik, bai esan daiteke produktu purua lortu dela. Izan ere, ez T5 ez D-DMSA5 laginen CD espektroetan ez da ageri D-tar konposatuaren absorbantzia balorea.

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.



Irudia 29: D-tar (granatez), T5 (laranajaz) eta D-DMSA5 (gorriz) ligando/laginen CD espektro normalizatuak.

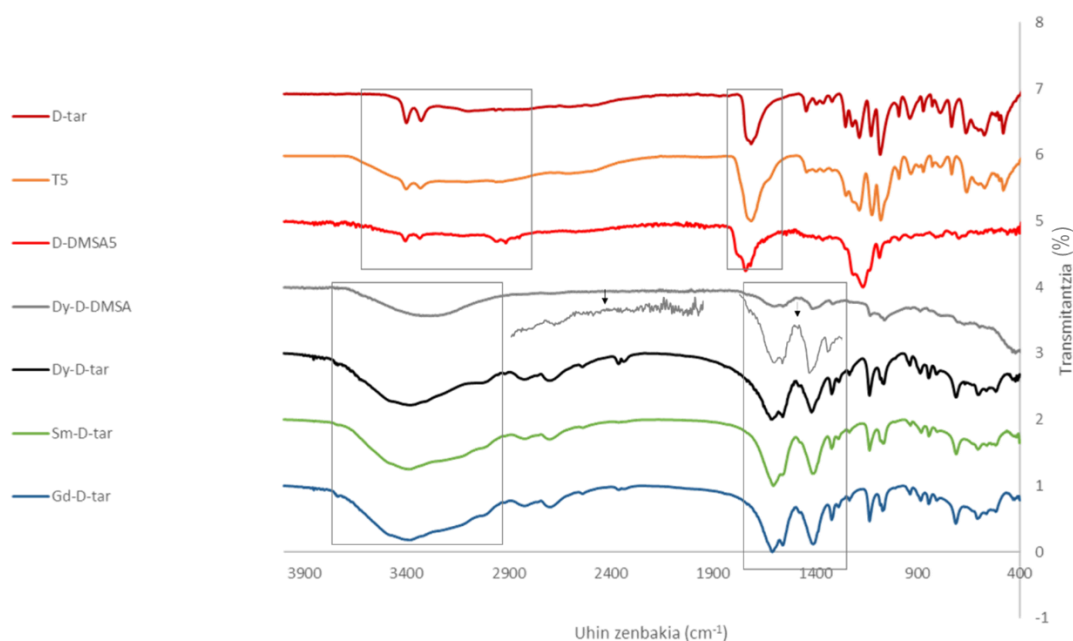
Karakterizazioarekin amaitzeko guztiz, Raman espektroskopia burutu nahi izan zen, C-S eta S-H loturak aztertu ahal izateko. Baina hau ez zen posible izan laginak emititzen zuen fluoreszentsiak detektorea saturatzen baitzuen.

3.2. Dy-D-DMSA5

D-DMSA laginen karakterizazioak ligando tiolatu lortu dugula ez baieztatu arren, **Dy-D-tar** MOF 3D kiralarari isoestukturala izango litzaiokeen **Dy-D-DMSA** MOF-aren sintesi eta karakterizazioari dagozkien emaitzak hurrengo paragrafoetan aurkezten dira. Sintesian lorturiko **Dy-D-DMSA** laginaren masa polikristalino kolorearen, IR espektroa, **D-tar** eta **D-DMSA5** ligandoen, hala nola ikerkuntza taldean garaturiko **Dy-D-tar**, **Sm-D-tar** eta **Gd-D-tar** MOF 3D isoestukturalen^[17] IR espektroekin alderatu da 30. irudian.

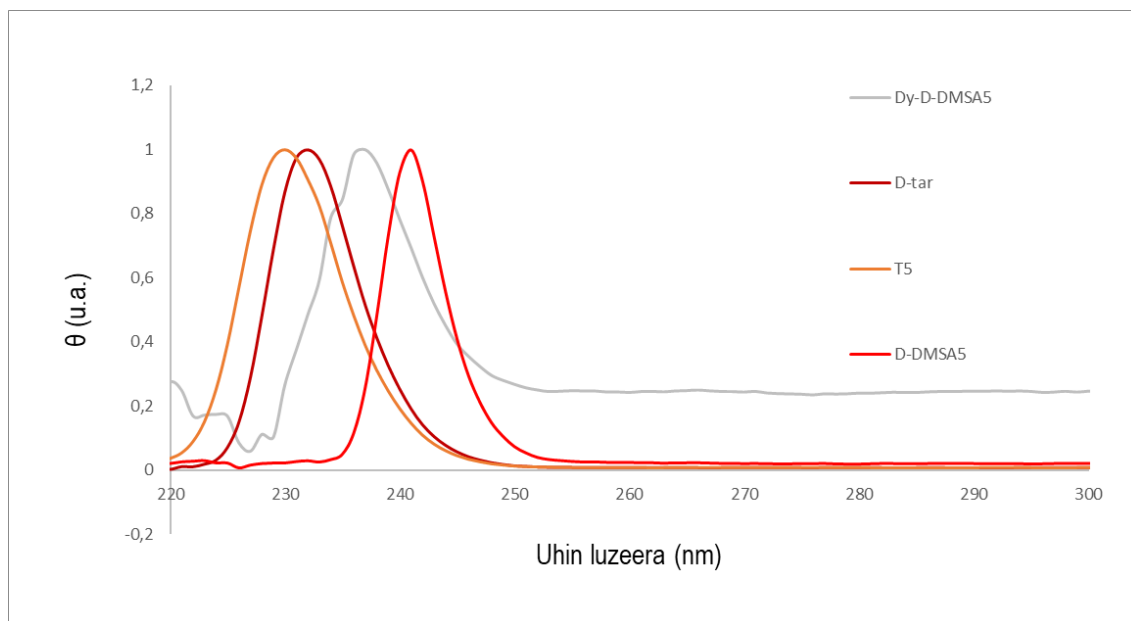
30. irudian ikusi daitekeen moduan, 3 ligandoek (**D-tar**, **T5** eta **D-DMSA5**) bi seinale karakteristiko dituzte MOFek ez dituztenak: alkoholaren (-OH) plano deformazioa $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ -an eta karboniloaren seinalea $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ -an.

Bestalde, MOFek $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ –an banda zabal bat erakusten dute **Dy-D-DMSA5**-ek ere baduena, eta karboniloaren seinalea eskubirago desplazatua agertzen da bi pikorekin. Azken hau **Dy-D-DMSA5**-ek printzipioz ez du hain sendo erakusten, izan ere, zona alifatikoa desberdina izatean (ligandoa aldatu zaiolako) normalizatzean piko hauen intentsitatea aldatu da. Ondorioz, zonalde kritikoei zoom egin behar izan zaie egiaztatzeko MOFen piko berak erakusten dituela. Honek egiaztatu dezake beraz, sintetizatutako **D-DMSA5** ligandoarekin MOF bat sortzea lortu dela, **Dy-D-tar**-rekiko isoestukturala dena. Gainera, zona alifatikoan aurkezten den forma aldaketak baieztatu dezake sintetizatutako MOFaren ligandoa ez dela **D-tar**, izan ere hala izan balitz, ez genituzke desberdintasunak ikusiko.



Irudia 30: **D-tar** (granatez), **T5** (laranjaz), **D-DMSA5** (gorriz), **Dy-D-DMSA5** (grisez), **Dy-D-tar** (beltzez), **Sm-D-tar** (berdez) eta **Gd-D-tar** (urdinez) ligando/MOFen FTIR espektro normalizatuak.

Lortutako **Dy-D-DMSA5** konposatuari beraz CD froga burutu zitzaion, erreakzioaren enantioselektibitatea aztertzeko asmoz, eta 31. irudian ikusi daitekeen moduan, mantendu du. Ageri da baita, konposatu honek beste uhin luzera batean ematen duela seinalea, honek esan nahi du erreakzioa bai eman dela, eta FTIR karakterizazio metodoan atera den konklusioa babesten du.



Irudia 31: **D-tar** (granatez), **T5** (laranjaz), **D-DMSA5** (gorriz) eta **Dy-D-DMSA5** (grisez) ligando/laginen CD espektro normalizatuak.

Lagin hauek, analisi elemental karakterizazio teknikarekin ere aztertu ziren. 3. taulan batu dira **D-tar**, **meso-DMSA** eta **D-DMSA5** laginen %C, %H eta %S portzentai teoriko eta esperimentalak. **D-DMSA5** laginaren balio esperimentalak ez datoz bat teorikoki espero zirenekin, batez ere, sufre kopurua, balio teorikoa (%35,19) baina askoz ere txikiagoa (0,60%) dela ikusi bait da. Ez da lortu lortutako espeziearen formularen proposamen egokirik.

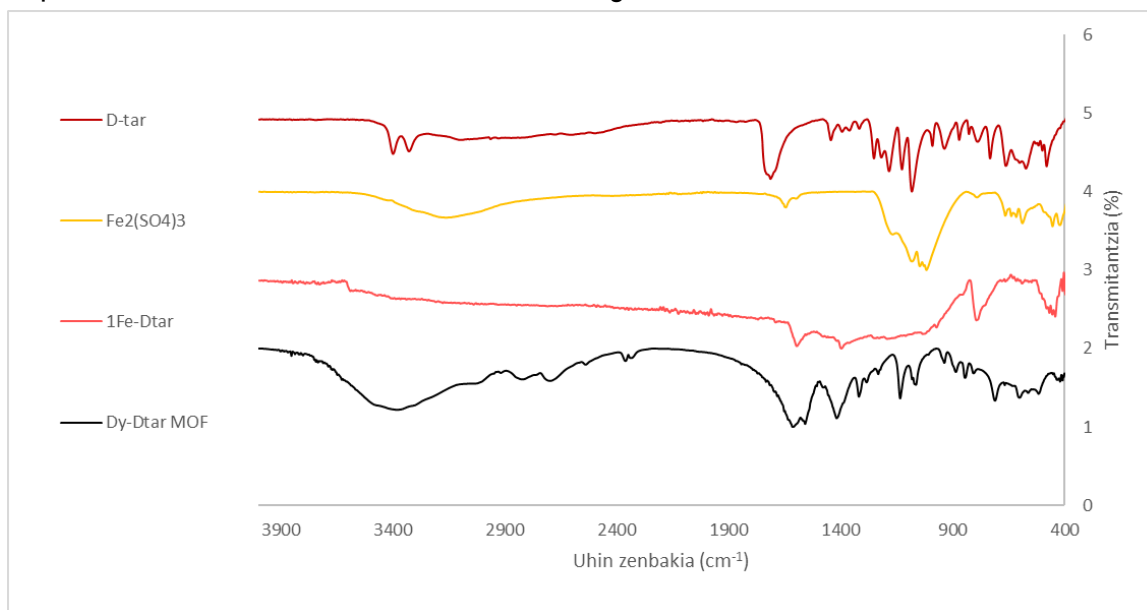
3.3. 1Fe-D-tar

Lehen burdin MOF bat sortzeko saiakera honetatik lortutako solidoa karakterizatzeko, FTIR eta PXRD frogak burutu zitzaizkion.

1Fe-D-tar konposatua, **D-tar**, **Fe₂(SO₄)₃** eta **Dy-D-tar** produktuekin gainezarri da bi helbururekin: erreakzionatu gabeko **D-tar** eta **Fe₂(SO₄)₃** konposatuak dauden aztertzeko, honela baieztatzeko erreakzioa eman den hala ez eta bestetik, **Dy-D-tar** MOF-arekin alderatu nahi izan da jakiteko erreakzionatutako produktua MOF honekiko isoestruturala den.

Irudian gainezarri diren espeketroak aztertzean, esan daiteke ziurtasunez ez dagoela erreakzionatu errektiborik. **D-tar** konposatuak dituen alkohol (-OH) taldearen deformazio banda (3333 cm^{-1}) ez da guztiz desagertu, baina bai aldatu du forma errektiboak zituen bi piko sendoenak galduz. Azido karboxilikoaren (-COOH) deformazioa $1440\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ zonan ere ez dira berdinak. Beste errektiboa aztertuz, **Fe₂(SO₄)₃** honek sendoen aurkeztzen duen $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ -ko seinale zabala guztiz deformatzen da **1Fe-D-tar** MOFean.

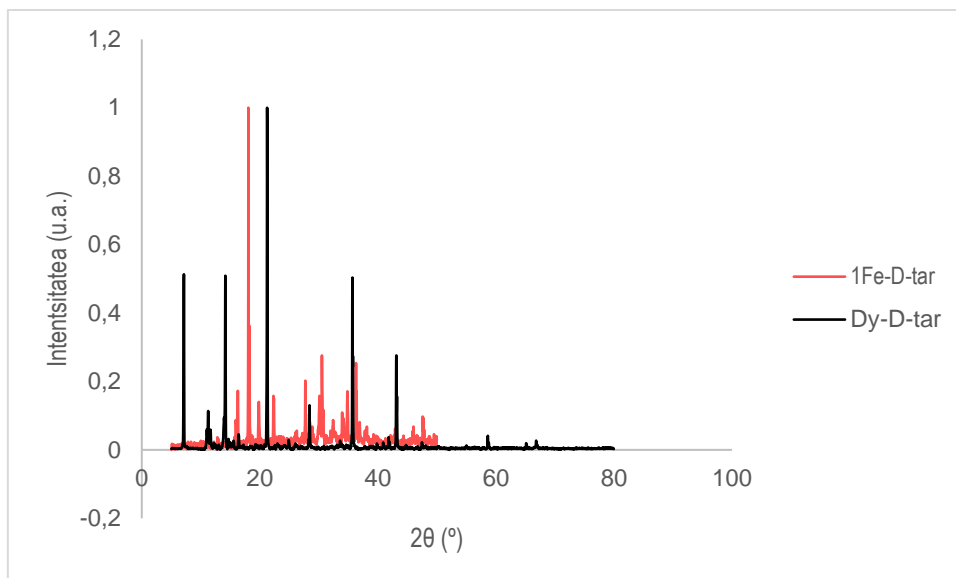
Nahiz eta erreakzioa aurrera eman den, lortutako solido amorfoa ez da esperotako MOF-aren isoestruturala. Izan ere, hala izan balitz, **Dy-D-tar** konposatuak duen espeketroaren oso antzeko bat ikusi beharko genuke.



Irudia 32: **D-tar** (gorriz), **Fe₂(SO₄)₃** (horiz), **1Fe-D-tar** (arrosaz) eta **Dy-D-tar** (beltzez) konposatuen FTIR espekto normalizatuak.

Karakterizazioa osatzeko asmoz, **1Fe-D-tar** solidoari PXRD teknika burutu zitzaion. Lagin hau, 33. Irudian ikusi daitekeen moduan, Uxua Huici doktoreak egindako **Dy-D-tar** konposatuaren PXRD espekto esperimentalarekin alderatu da, bi hauek isoestruturalak balira, seinale berdinak ikusi beharko genituzke. Ordea, esan daiteke lortutako solidoa ez dela amorfoa, baina ez da **Dy-D-tar** konposatuarekiko isoestruturala, ez baitituzte seinaleak leku berean erakusten.

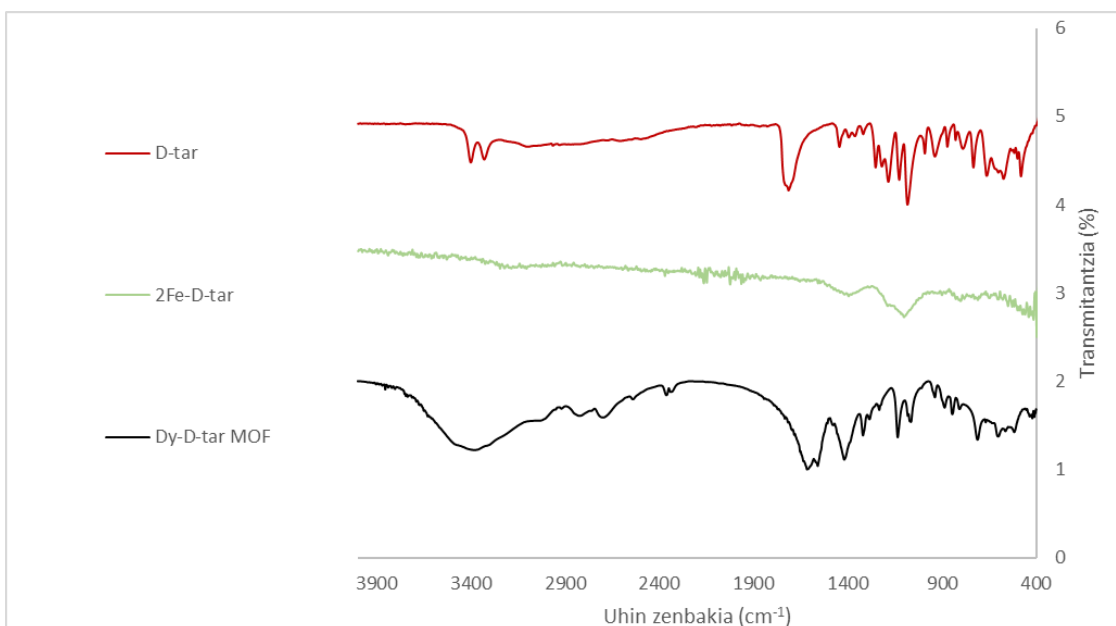
CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.



Irudia 33: 1Fe-D-tar (arrosez) eta Dy-D-tar (beltzez) konposatuen PXRD espektro normalizatuak.

3.4. 2Fe-D-tar

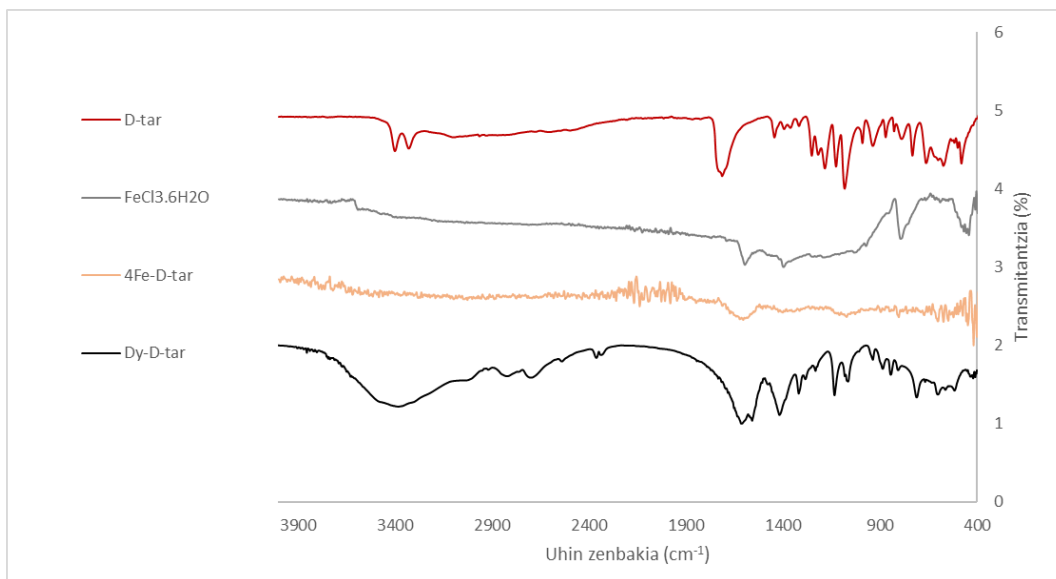
Lagin kopuru murriztua erabiltzearen ondorioz, zarata askoko espektro bat lortu zen (34. irudia). Ondorioz, ezin dira konklusio sendoak lortu espektro honetatik. Honetaz gain, lagin hau ezin izan da gainezarri jatorrizko gatz metalikoaren ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) FTIR espektroarekin, honen falta dela eta.



Irudia 33: D-tar (gorriz), 2Fe-D-tar (berdez) eta Dy-D-tar (beltzez) konposatuen FTIR espektro normalizatuak.

3.5. 3Fe-D-tar eta 4Fe-D-tar

Lagin hauen kasuan ere, kopuru gutxiegi erabiltzearen ondorioz espektroek zarata gehiegi dute ondoriorik atera ahal izateko. Gainera, laginei burututako PXRD teknikarekin ere ezin izan da konklusiorik atera, material amorfoa lortu baitzen (anexoan, A5 grafikoa).



Irudia 34: D-tar (gorriz), FeCl₃.6H₂O (grisez), 3Fe-D-tar (urdinez), 4Fe-D-tar (laranjaz) eta Dy-D-tar (beltzez) konposatuen FTIR espektro normalizatuak.

ONDORIOAK

D/L-DMSA ligandoen sintesiari dagokienez, bost prozedura sintetikoa jarraitu dira, eta bertatik lorturiko tartekari eta produktuak teknika desberdinekin karakterizatu. Honen inguruan, **D/L-DMSA** ligandoaren sintesia atmosfera inertepean burutzean (N₂-pean, linea baten laguntzarekin) erreakzioak aurrera jotzen du, bai prozesuaren tartekarian bai produktu finalean **D/L-tar** erreaktiboaren arrastorik agertzen ez delarik. Honek ordea ez digu baieztatzen helburu den ligandoa lortu denik, izan ere hau egiaztatzeko Raman espektroskopia da lagungarri. Karakterizazio teknika hau ezin izan da erabili laginaren fluoreszentsia dela eta, eta beraz, hau ikertzeko geratzen den arlo bat bezala geratzen da. Laburbilduz, burututako azken sintesi metodo honekin badirudi **D/L-DMSA** sintetizatzea lortu dela, nahiz eta ezin izan dugun guztiz egiaztatu.

Dy-D-DMSA MOF-ren sintesiari dagokionez, IR teknikan oinarrituz esan daiteke **Dy-D/L-tar** konposatuarekiko isoestruturala den material bat lortu dela, honen zona alifatikoko aldaketek erakusten dutelarik ez dutela **D-tar** konposatua ligando moduan, eta tiol taldearen presentziari dagozkien bibrazioen zonaldean aldaketak ikusiz.

Azkenik, **Fe-D-tar** MOF-aren sintesiari dagokionez, lortutako emaitzetatik ezin izan da ondoriorik atera. CISS efektu dun burdinezko MOF-en arlo honi beraz, ikerkuntza asko geratzen zaio.

CONCLUSIONS

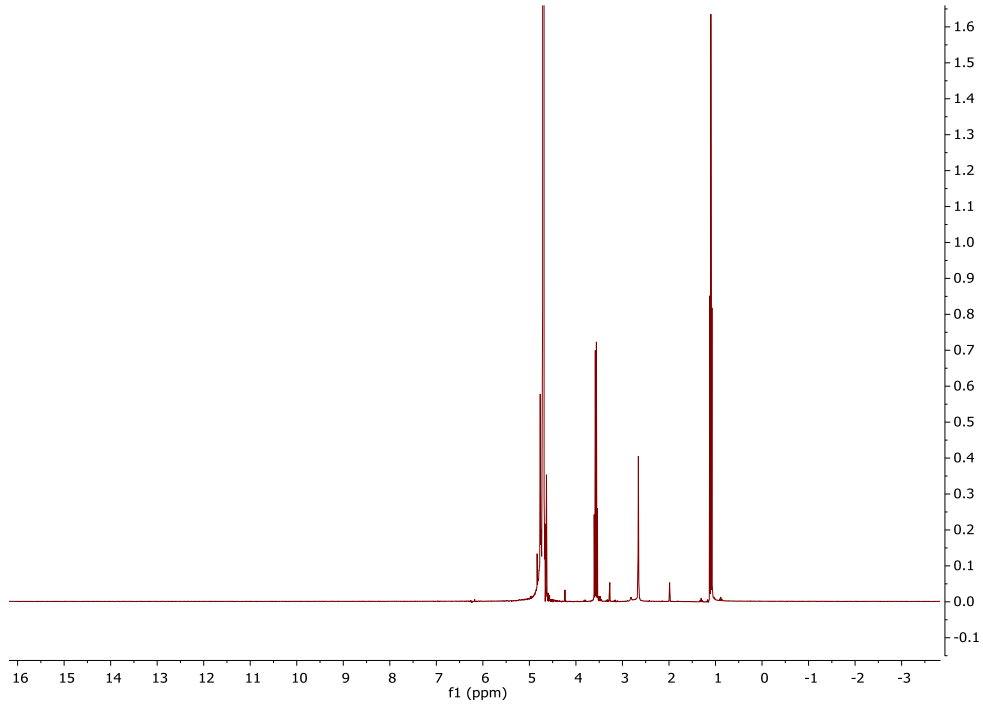
About the **D/L-DMSA** ligand, 5 different procedures have been reproduced, and both the intermediates and the final products have been characterized by different techniques. It has been observed that when the synthesis is carried out under inert atmosphere (under N₂, with the help of an aligner), the reaction takes place. This could be deduced thanks to the fact that neither in the intermediate nor in the final product traces of **D-tar** were found. However, this does not guarantee the success of the synthesis, as this would have required Raman spectroscopy. It has not been possible to use this technique due to the fluorescence emitted by the sample, so this is still something that needs to be investigated. In summary, the last synthesis performed seems to work giving **D-DMSA** as the main product, although it cannot be stated with total certainty.

Regarding the synthesis of the **Dy-D-DMSA** MOF, based on the IR technique we can say that we have obtained a material isostructural to **Dy-D-tar**, and also the aliphatic zone of the spectrum shows us that it has not been coordinated to **D-tar**, since changes have been seen with respect to the thiol vibration zones.

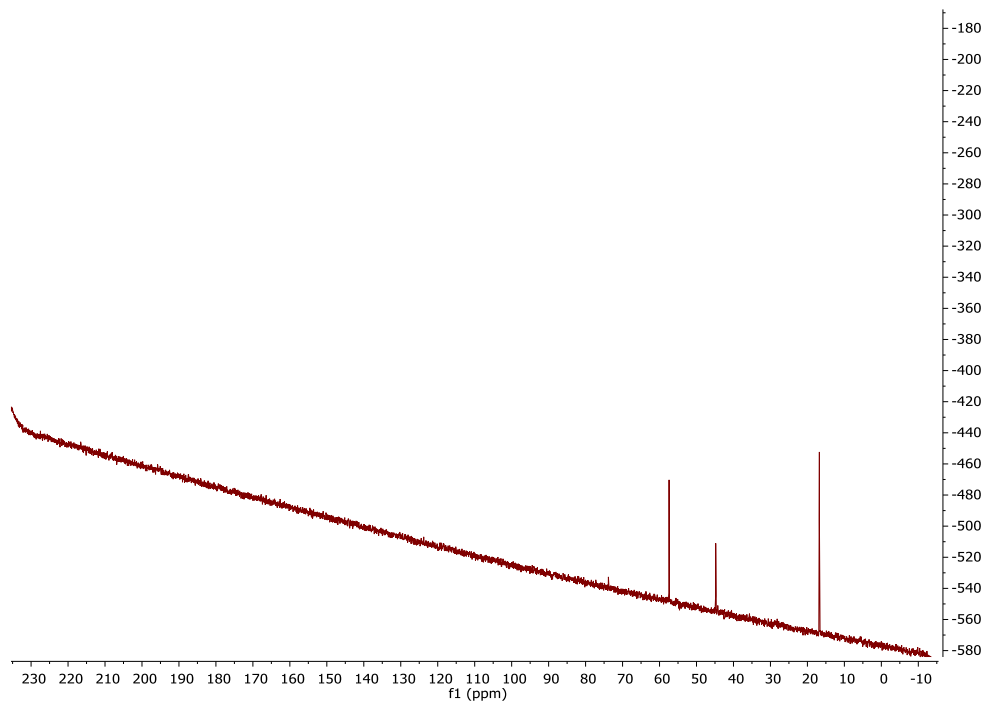
Finally, we have not been able to draw any conclusion about the Fe-D-tar MOF, leaving unfinished research on iron MOFs with CISS effect.

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

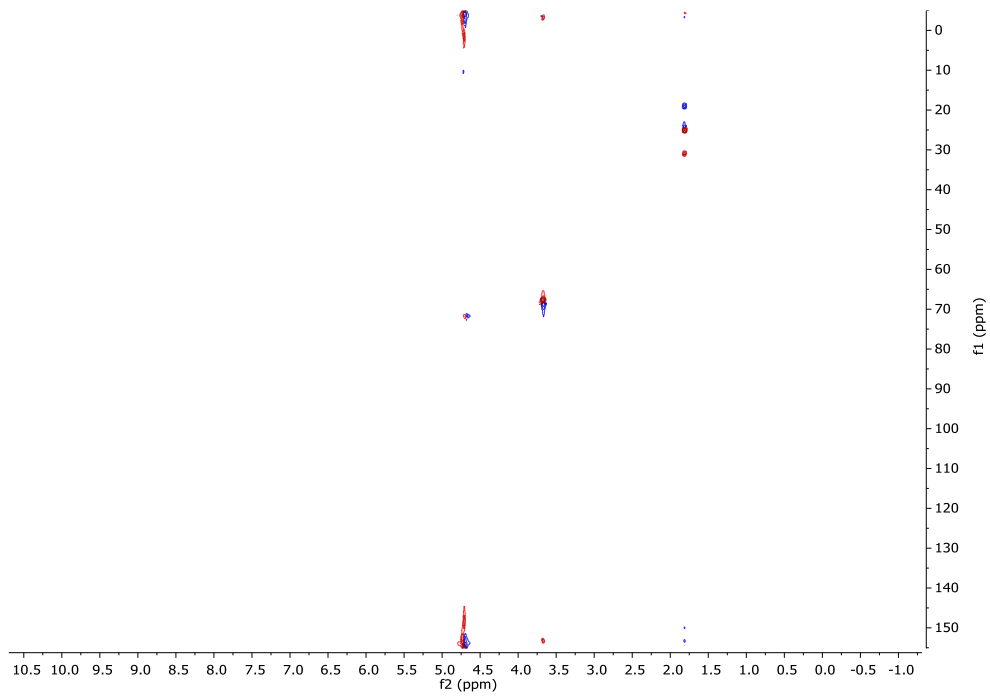
ANEXO A



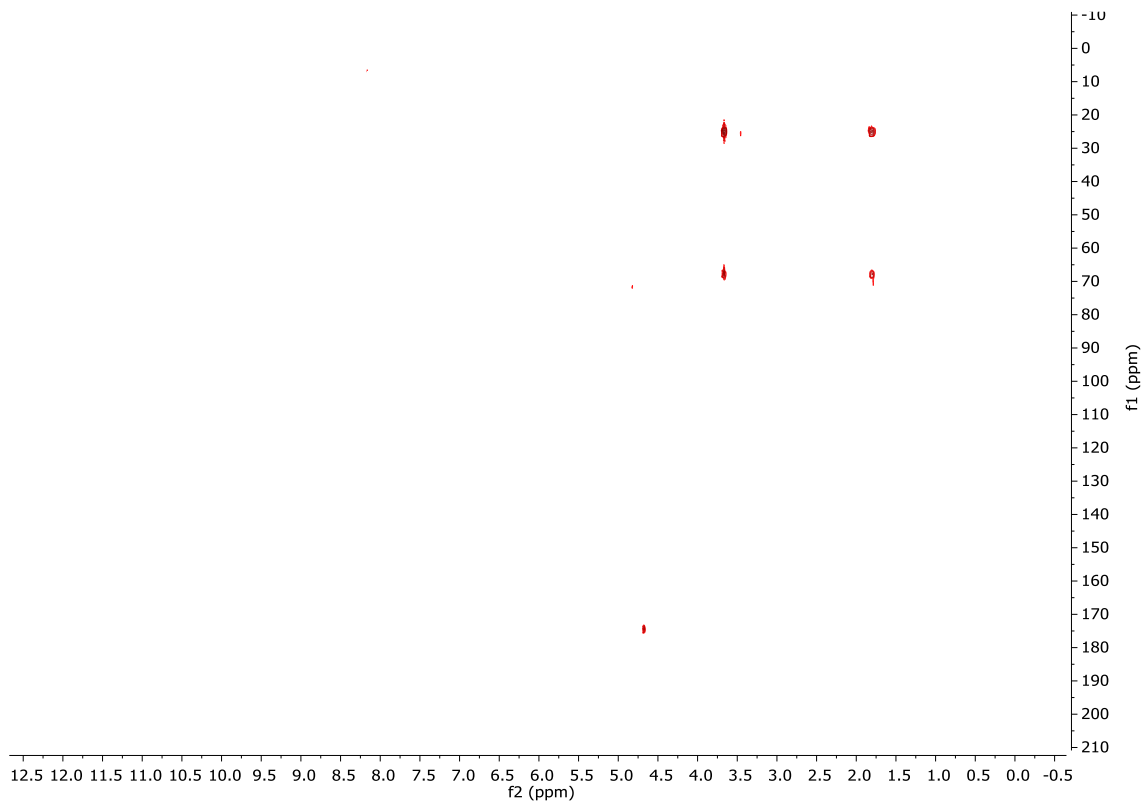
Grafikoa A1: Erretxinaren ¹H EMN espektroa D₂O.



Grafikoa A2: Erretxinaren ¹³C EMN espektroa D₂O.

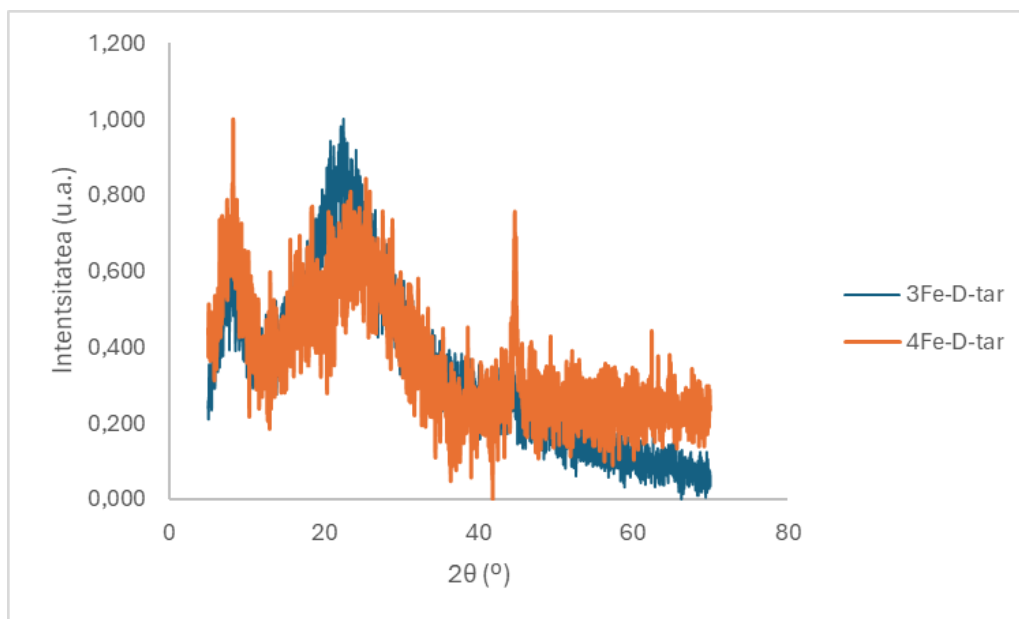


Grafikoa A3: T5 laginaren hsqc espektroa D₂On.

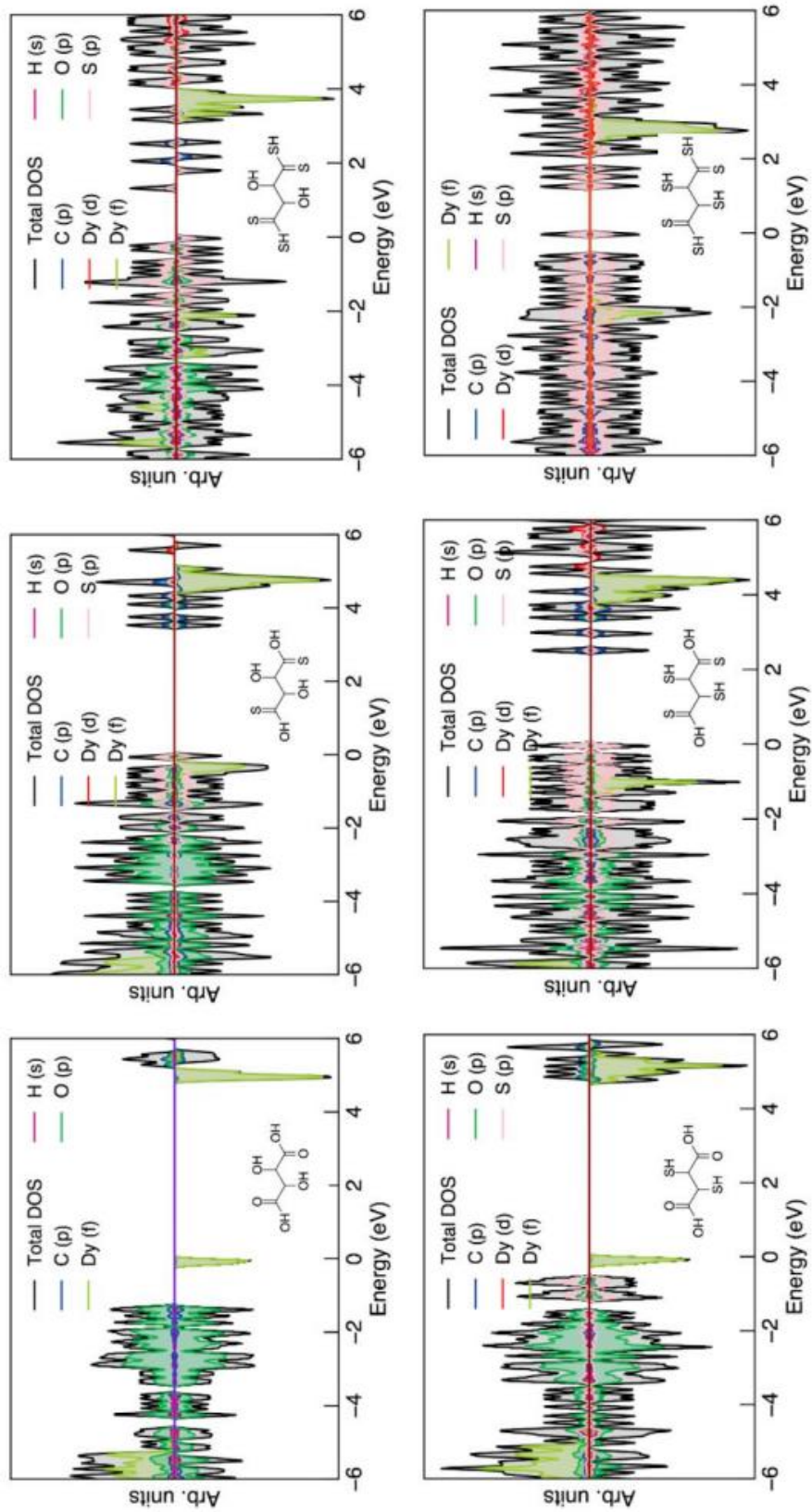


Grafikoa A4: T5 laginaren hmbc espektroa D₂On.

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.



Grafikoa A5: 3Fe-D-tar eta 4Fe-D-tar konposatuaren PXRD espektro normalizatuak.



Irudia A1: Konposatu desberdinen DOS espektroen ikerketa, **DMSA** barne.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. María eta M. Quemada, “El futuro de los combustibles fósiles.” *Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Grupo de Investigación Economía Política Internacional*.
- [2] J. Martínez eta A. Fernández. “Cambio climático: una visión desde México.” *Instituto Nacional de Economía, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*.
- [3] J. R. Ares, F. Leardini, C. Sánchez, J. F. Fernández, and I. J. Ferrer, “El hidrógeno como vector energético: mucho hecho pero casi todopor hacer.” *Encuentro Multidisciplinar nº 62, Dpto. de Física de Materiales. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, 2019*.
- [4] A. Hernández, “Hidrógeno verde y almacenamiento energético: estado del arte.” *Universidad Politécnica de Madrid (UPM) Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, 2023*.
- [5] J. I. Linares Hurtado and B. Y. Moratilla Soria, “El hidrógeno y la energía.” *Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, 2007*, SBN: 978-84-932772-9-1
- [6] J. Fierro, V. La Parola, S. Thomas, R. Guil-López, eta R. Navarro, “Producción de hidrógeno a partir del gas natural sin emitir dióxido de carbono,” *Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, 2003*, 67-70.
- [7] W. Kreutert and H. Hofmannz, “Electrolysis: the important energy transformer in a sustainable energy” **1998**.
- [8] S. Chrtien and H. Metiu, “O₂ evolution on a clean partially reduced rutile TiO₂(110) surface and on the same surface precovered with Au₁ and Au₂: The importance of spin conservation,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, nº 7, **2008**, doi: 10.1063/1.2956506.
- [9] E. AMores, J. Rodríguez eta C. Carreras, “Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, Aug. **2014**, pp. 13063–13078. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.001.

- [10] W. Mtangi *et al.*, “Control of Electrons’ Spin Eliminates Hydrogen Peroxide Formation during Water Splitting,” *J Am Chem Soc*, vol. 139, n° 7, pp. 2794–2798, Feb. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b12971.
- [11] R. Naaman, “Chirality – Beyond the Structural Effects,” *Israel Journal of Chemistry*, vol. 56, n° 11–12. Wiley-VCH Verlag, pp. 1010–1015, Nov. 01, **2016**. doi: 10.1002/ijch.201600102.
- [12] R. Naaman eta D. H. Waldeck, “Chiral-induced spin selectivity effect,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, n° 16, pp. 2178–2187, Aug. **2012**, doi: 10.1021/jz300793y.
- [13] S. Massari eta M. Ruberti, “Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies,” *Resources Policy*, vol. 38, n° 1, pp. 36–43, Mar. **2013**, doi: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001.
- [14] U. Huizi-Rayó *et al.*, “An Ideal Spin Filter: Long-Range, High-Spin Selectivity in Chiral Helicoidal 3-Dimensional Metal Organic Frameworks,” *Nano Lett*, vol. 20, n° 12, pp. 8476–8482, Dec. **2020**, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c02349.
- [15] X. Gastearna Irigoyen, “Computational characterization of electronic properties of chiral Metal Organic Frameworks (MOF). Understanding the spin dependent electron conductivity and the Chiral Induced Spin Selectivity (CISS) Effect,” *Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)* **2020**.
- [16] B. P. Bandgar eta L. Sadavarte, “Remarkably Fast Direct Synthesis of Thiols from Alcohols under Mild Conditions,” *Chem Lett*, **2000**.
- [17] U. Huizi-Rayó *et al.*, “Influence of thermally induced structural transformations on the magnetic and luminescence properties of tartrate-based chiral lanthanide organic-frameworks,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, n° 24, pp. 8243–8256, Jun. **2020**, doi: 10.1039/d0tc00736f.
- [18] G. R. Fulmer *et al.*, “NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist,” *Organometallics*, vol. 29, n° 9, pp. 2176–2179, May **2010**, doi: 10.1021/om100106e.

CISS efektu dun material kiralen sintesia eta karakterizazioa.
Garapen iraunkorraren sustapena.

- [19] L. I. Kozhevina and G. Skryabina, "The interpretation of the Infrared Spectrum of Tartaric Acid," pp 1347-1352, **1980**.