

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



Optimización y escalado de la síntesis de *metal organic frameworks* (MOFs) y obtención de *nanocomposites* mediante su descomposición térmica

Fernando Rodríguez Bescansa

A Coruña, Julio 2014

*Memoria del Trabajo de Fin de Grado en
Química presentada en la Facultade de
Ciencias de la Universidade da Coruña por
Fernando Rodríguez Bescansa*

A Coruña, Julio 2014.

Resumen

Optimización y escalado de la síntesis de híbridos orgánicos-inorgánicos, y obtención de nanopartículas por descomposición térmica.

En este trabajo de fin de grado se ha llevado a cabo un estudio sobre los híbridos orgánicos-inorgánicos, clasificados como MOFs (metal organic frameworks). Dentro de este estudio podemos diferenciar dos tipos MOFs atendiendo a su estructura.

Por un lado se han sintetizado MOFs de naturaleza densa y estructura tipo perovskita. Entre ellos encontramos, en primer lugar el compuesto de fórmula $[TPrA][M(dca)_3]$ (M: Co^{+2} , Ni^{+2} ; dca: dicianamida; TPrA: tetrapropilamonio). Estos compuestos presentan interesantes propiedades dieléctricas y se pueden emplear como percusores de materiales nanoestructurados de nanopartículas magnéticas embebidas en nanotubos de carbono. El segundo MOF con estructura tipo perovskita con el que hemos trabajado es $[CH_3NH_2][Ni(HCOO)_3]$. Este material es uno de los pocos materiales donde coexisten propiedades magnéticas y dieléctricas.

En la primera parte del estudio se han optimizado los métodos de síntesis para la obtención de estos materiales, que han sido caracterizados utilizando técnicas de microscopía microscopía óptica, microscopía electrónica (MEB y MET), difracción de rayos X de polvo cristalino. En ambos se ha modificado con éxito el método de síntesis de estos compuestos, permitiendo obtener los materiales más rápido y en mayor cantidad. Además, en el caso del compuesto $[CH_3NH_2][Ni(HCOO)_3]$, los cristales tienen menos defectos y un tamaño adecuado para la realización del estudio de propiedades físicas en monocristal.

Por otra parte, se ha realizado también la síntesis y caracterización del MOF poroso de fórmula general $[M_2(NH_2-dbc)_2(dabco)][G]$, donde M: Co [G]: DMF, y que se caracteriza por la presencia de poros en el interior de su estructura que le otorgan un uso potencial como almacenador de gases.

En esta parte del trabajo también se ha optimizado y escalado los métodos de síntesis de $[M_2(NH_2-dbc)_2(dabco)][G]$, buscando una morfología adecuada en los cristales, y tratando de establecer unas condiciones reproducibles para la obtención de este MOF. Las técnicas de caracterización utilizadas han sido la microscopía óptica, microscopía electrónica (MEB y MET), difracción de rayos X de polvo cristalino.

Mediante la síntesis realizada a escala se ha obtenido más cantidad de compuesto y también se ha conseguido obtener cristales morfológicamente homogéneos.

Optimización e escalado da síntesis de MOFs, e obtención de nanopartículas por descomposición térmica de MOFs.

Neste traballo de fin de grao levouse a cabo un estudo sobre os híbridos orgánicos-inorgánicos clasificados como MOFs (metal organic frameworks). Dentro de este estudo podemos diferenciar dous tipo de MOFs atendendo á súa estrutura.

Por un lado sintetizáronse MOFs de natureza densa e estrutura tipo perovskita. Entre eles atopamos, en primeiro lugar o composto de fórmula $[TPrA][M(dca)_3]$ (M: Co^{+2} , Ni^{+2} ; dca: dicianamida; TPrA: tetrapropilamonio). Estes compostos actúan como precursores de nanopartículas de metais de transición recubertas de carbono, que obtéñense por calcinación térmica. O segundo MOF con estrutura tipo perovskita co que traballamos é o $[CH_3NH_2]Ni[HCOO]$.

Co obxecto de obter as nanopartículas de $Co@C$ e $Ni@C$ mediante calcinación, realizouse unha análise termogravimétrica entre $20^\circ C$ e $900^\circ C$, que ademais nos proporciona información sobre a estabilidade estrutural que presentan estes compostos coa temperatura.

Na primeira parte do estudo optimizáronse os métodos de síntesis para a obtención de estas materias, que foron caracterizados utilizando técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica (MEB y MET), e difracción de raios X de po cristalino.

Por último, realizouse tamén a síntesis e caracterización do MOF poroso de fórmula $M_2(NH_2-dbc)_2(dabco)[G]$, donde M:Co y [G]: DMF, e que se caracteriza pola presenza de poros no interior da súa estrutura, os cales lle outorgan un potencial uso como almacenador de gases.

Nesta parte do traballo tamén se optimizaron os métodos de síntesis para o $[M_2(NH_2-dbc)_2(dabco)[G]$, buscando una morfoloxía axeitada nos cristáis, e tratando de establecer unas condicións reproducibles para a obtención deste MOF. As técnicas de caracterización empregadas foron a microscopía óptica, microscopía electrónica (MET y MEB) e difracción de raios X de po cristalino.

Optimization and scale of MOFs synthesis, and obtention of nanoparticles by thermal decomposition of MOFs.

In this final work to obtain the chemistry degree, it has been developed a study about the organic-inorganic hybrids known as MOF (metal organic frameworks). From a structural point of view we can distinguish two types of MOF in this study.

The first types of MOF, which have been synthesised, are high density MOFs with perovskite structure. One of them has the formula $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$ (M: Co^{+2} , Ni^{+2} ; dca: dicyanamide; TPrA: tetrapropylammonium). These compounds are precursors of transition metals nanoparticles covered with carbon, which are obtained by thermal calcination. The other perovskite MOF we have worked with is $[\text{CH}_3\text{NH}_2]\text{Ni}[\text{HCOO}]$.

In order to obtain the nanoparticles Co@C y Ni@C using calcinations, it has been performed a thermogravimetric analysis from 20°C to 900°C . The TGA also provide us thermal stability information, about the integrity of these compounds with high temperatures.

In the first part of the study we have improved the synthesis methods for the obtaining of these materials. The compounds have been characterized using optical microscopy, electronic microscopy (SEM and TEM), and powder X ray diffraction.

Finally, we have synthesised and characterized a porous MOF with formula $\text{M}_2(\text{NH}_2\text{-dbc})_2(\text{dabco})[\text{G}]$, where M:Co and [G]: DMF, which is special for his porous nature. Because of that it can be used for gas storage.

In this part of the work the synthesis methods have been optimized, regarding the compound $[\text{M}_2(\text{NH}_2\text{-dbc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$, looking for an appropriate morphology of the crystals. We also tried to establish reproducible conditions for the obtaining of this MOF. The characterization techniques that have been used are, optical microscopy, electronic microscopy (SEM and TEM), and powder X ray diffraction.

Índice

Índice:

Resumen

1. Introducción.....	7
1.1. Introducción general.....	11
1.2. Descubrimiento y desarrollo de los híbridos orgánicos-inorgánicos.....	16
1.3. MOFs con ligandos dicianamida.....	18
1.4. MOFs con ligandos formiato.....	21
1.5. MOFs con ligandos “dabco” y “NH ₂ -dbc”.....	24
1.6. Diseño y síntesis de MOFs.....	26
1.7. Referencias bibliográficas.....	29
2. Objetivos.....	33
3. Instrumentación y métodos.....	37
3.1. Síntesis solvotermal.....	41
3.2. Caracterización.....	42
3.2.1 Caracterización morfológica.....	42
• Microscopía óptica.....	42
• Microscopía electrónica de barrido(MEB).....	42
• Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	43
3.2.2 Caracterización estructural.....	44
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	44
3.2.3 Caracterización térmica.....	47
• Análisis termogravimétrico.....	47
3.3. Referencias bibliográficas.....	48
4. Resultados y discusión.....	51
4.1. MOFs con ligandos dicianamida [TPrA] [M(dca) ₃] (M : Co ²⁺ , Ni ²⁺).....	55
4.1.1. Síntesis	55
• Procedimiento experimental.....	56
4.1.2. Caracterización.....	58
• Microscopía óptica.....	58
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	60
4.2. Nanopartículas de metales de transición recubiertas de carbono.....	61
4.2.1. Análisis termogravimétrico de los precursores y la síntesis de las CMNPs.....	62
4.2.2. Caracterización de las nanopartículas.....	65
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	65
• Microscopía de electrónica de transmisión (MET).....	67

4.3. MOFs con ligandos formiato [CH ₃ NH ₃][Ni (HCOO) ₃]	69
4.3.1. Síntesis	69
• Procedimiento experimental	69
4.3.2. Caracterización	70
• Microscopía óptica	70
• Difracción de rayos X de polvo cristalino	71
4.4. MOFs porosos [G][Co ₂ (NH ₂ - dbc) ₂ (dabco)]; (G: DMF)	73
4.4.1. Síntesis	73
• Procedimiento experimental	73
○ Primera síntesis	74
4.4.2. Caracterización	75
• Microscopía óptica	75
• Microscopía electrónica de barrido (MEB)	76
• Difracción de rayos X de polvo cristalino	77
4.4.3. Segunda y tercera síntesis	79
• Procedimiento experimental	79
4.4.4. Caracterización 2ª y 3ª síntesis	80
• Microscopía óptica	80
• Microscopía electrónica de barrido (MEB)	81
• Difracción de rayos X de polvo cristalino	82
4.4.5. Escalado de la síntesis	87
• Procedimiento experimental	87
4.4.6. Caracterización	88
• Difracción de rayos X de polvo cristalino	88
4.5. Referencias bibliográficas	94
5. Conclusiones	96

Capítulo 1: Introducción

Índice

1. Introducción.....	7
1.1. Introducción general.....	11
1.2. Descubrimiento y desarrollo de los híbridos orgánicos-inorgánicos.....	16
1.3. MOFs con ligandos dicianamida.....	18
1.4. MOFs con ligandos formiato.....	21
1.5. MOFs con ligandos “dabco” y “NH ₂ -dbc”.....	24
1.6. Diseño y síntesis de MOFs.....	26
1.7. Referencias bibliográficas.....	29

1.1 INTRODUCCIÓN

El siguiente trabajo trata sobre una clase de compuestos híbridos orgánicos inorgánicos conocidos como “metal organic frameworks”⁽¹⁾ MOFs. Los MOFs son una clase de compuestos muy prometedores, que ha experimentado una expansión muy destacable en los últimos años, principalmente debida a sus potenciales aplicaciones en catálisis, separación de moléculas y almacenamiento de gases ^(2,3). Más recientemente, se ha incrementado el interés por estos materiales al encontrarse propiedades funcionales interesantes, como por ejemplo, propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas.

Podemos definir a los híbridos orgánicos-inorgánicos como compuestos formados por una fracción orgánica y otra inorgánica, unidas de manera covalente y con una conectividad periódica extendida en, al menos, una de las dimensiones del espacio. Quedan excluidos de esta definición los sistemas moleculares, oligoméricos, materiales en las que la fracción orgánica se encuentra ocluida en cavidades de una estructura inorgánica, o en los casos en los que las partes inorgánicas y orgánicas se encuentran en fases distintas, como en el caso de los materiales compuestos.

Dentro de esta amplia familia que componen los híbridos orgánicos-inorgánicos, es posible englobar a los compuestos que han sido objeto de estudio en este proyecto, los MOFs. Los MOFs son híbridos en los que los iones o clusters metálicos (M) se unen con ligandos orgánicos (L) con conectividad M-L-M (fig. 1). Ahora bien mientras Cheetman ^(3,4) y Janiak⁽⁵⁾ consideran en esta definición a híbridos con conectividad extendida en una, dos o tres dimensiones, hay otros autores⁽⁶⁾ que solo consideran MOFs a aquellos compuestos con estructura tridimensional.

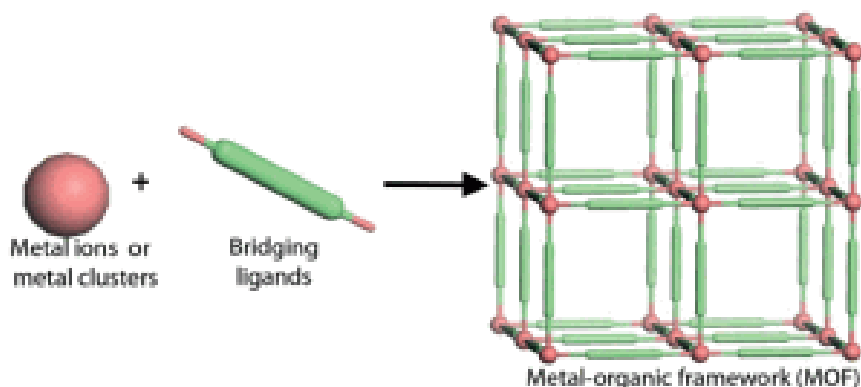


Fig .1- Representación esquemática de la estructura de un metal organic framework.

La ventaja que ofrece este tipo de materiales MOF frente a otro tipo de materiales está, en la gran variedad de estructuras, conformaciones y propiedades que derivan tanto, de la gran variedad de iones metálicos, como de la cantidad de ligandos orgánicos, con sus consiguientes estructuras, geometría y funcionalización. Además, debido a su naturaleza porosa también tienen el potencial de alojar moléculas huéspedes, que irán débilmente unidas a la estructura principal ⁽⁷⁾.

Una de las características más importantes de los MOFs llamados porosos es la posibilidad, precisamente, de diseñar el tamaño y la geometría de estos poros. Ahora mismo es posible crear poros con determinados tamaños, diseñando nuevos ligandos de manera específica ⁽⁸⁾. El diseño de estas cavidades ofrece multitud de posibilidades, como por ejemplo, la obtención de materiales ultraporosos, preparación de tamices moleculares, e incluso, existe la posibilidad de que la molécula huésped pueda rotar o incluso eliminarse o intercambiarse por otra molécula, según las necesidades. Además ciertas reacciones que antes no era posible realizar en disolución, ahora es posible llevarlas a cabo en el interior de estos huecos. Ante tal número de posibilidades de diseño, surge la necesidad de crear un método global y predictivo sobre esta familia de compuestos, con el objetivo de establecer un acercamiento a compuestos potencialmente interesantes.

Los compuestos estudiados en este trabajo pertenecen a esta familia de MOFs. Podemos clasificarlos en dos grupos en base a su estructura. El primero de ellos está compuesto por materiales que adoptan una estructura derivada de la perovskita y que pertenece al grupo de MOFs denominados densos. El segundo corresponde a MOFs con estructura porosa.

MOFs con estructura tipo perovskita (densos)

En este marco de estudio, los MOFs densos que se espera obtener son [TPrA][M(dca)₃] (M:Co⁺², Ni⁺²) y [CH₃NH₂][Ni(HCOO)₃].

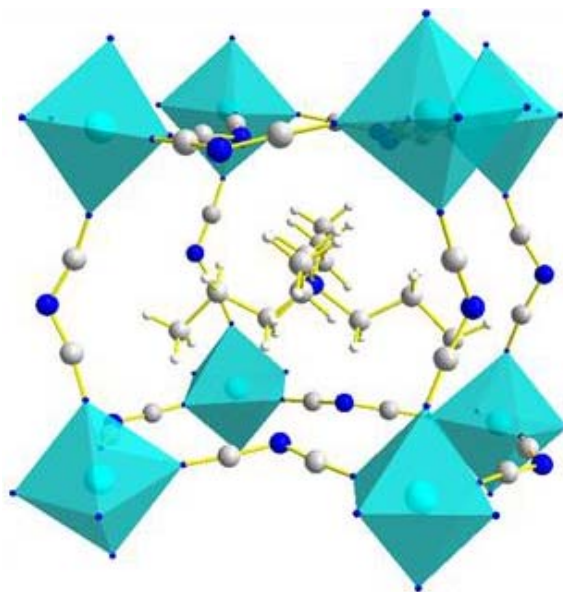


Fig.2- Estructura tipo perovskita de los compuestos $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$; M: Mn, Ni

Los materiales tipo $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$, cristalizan en una estructura derivada de la tipo perovskita, donde los octaedros con coordinación $[\text{MN}_6]$ se unen mediante el ligando orgánico dicianamida a través de los nitrógenos de los grupos nitrilo, y el tetrapropilamino se sitúa en el interior de la cavidad pseudocúbica-octaédrica. (Figura 2)

Estos compuestos de fórmula $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$ nos interesan ya que son materiales susceptibles de formar nanopartículas de metales de transición (Co y Ni) recubiertas de carbono al someterlos a calcinación térmica. Esto supone un método sencillo, rápido y económico de obtener esta clase de nanopartículas. Estos compuestos presentan una estructura porosa debido al recubrimiento de carbono, además de propiedades magnéticas asociadas al comportamiento ferromagnético de las nanopartículas de los metales de transición, Ni y Co, lo cual las hace interesantes para potenciales aplicaciones tecnológicas y farmacológicas.

En el caso del compuesto $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$, está siendo estudiado actualmente por el grupo de investigación donde se ha realizado el presente TFG. Hay que destacar que es este compuesto coexisten dos o más propiedades funcionales. Se conocen como materiales multiferroicos, y son muy interesantes por sus posibles aplicaciones tecnológicas. El presente trabajo se centrará en optimizar el proceso de síntesis de este compuesto intentando obtener monocristales con un tamaño adecuado para la realización del estudio de las propiedades físicas.

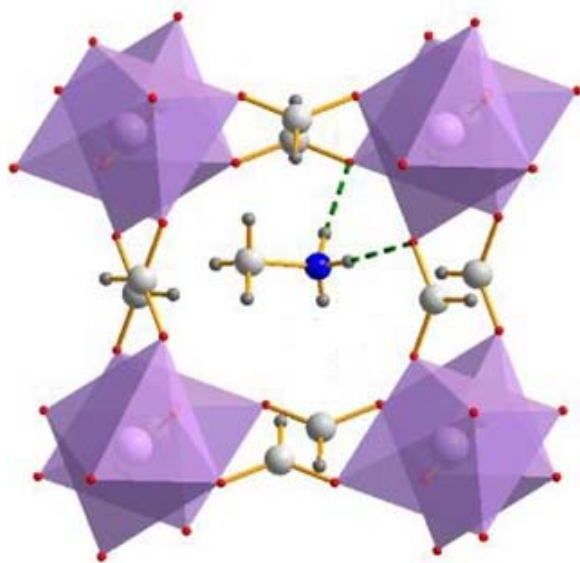


Fig.3- Estructura tipo perovskita de los compuestos $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$

La estructura es, de nuevo, de tipo perovskita en la que los vértices están ocupados por el metal, enlazados por iones formiato (HCOO^-). Los cationes M se encuentran en un entorno octaédrico. (Figura 3)

MOFs con estructura porosa:

En los últimos años se está trabajando, dentro del grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de fin de grado, en una clase de MOF con esqueleto $[\text{M}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$, donde M:Co y [G]: DMF (dimetilformamida). Se trata también de un MOF poroso su estructura consiste en capas bidimensionales de unidades binucleares M_2 unidas por ligandos $\text{NH}_2\text{-bdc}$ que actúan como puente formando una red tridimensional mediante la coordinación de las posiciones axiales de las unidades M_2 con los átomos N del ligando dabco (figura 3) ^(11,12). El esqueleto de la estructura presenta un sistema tridimensional de poros interconectados en los que se alojan las moléculas huésped de DMF. La estructura de este compuesto está descrita en el apartado 1.5 (figura 5)

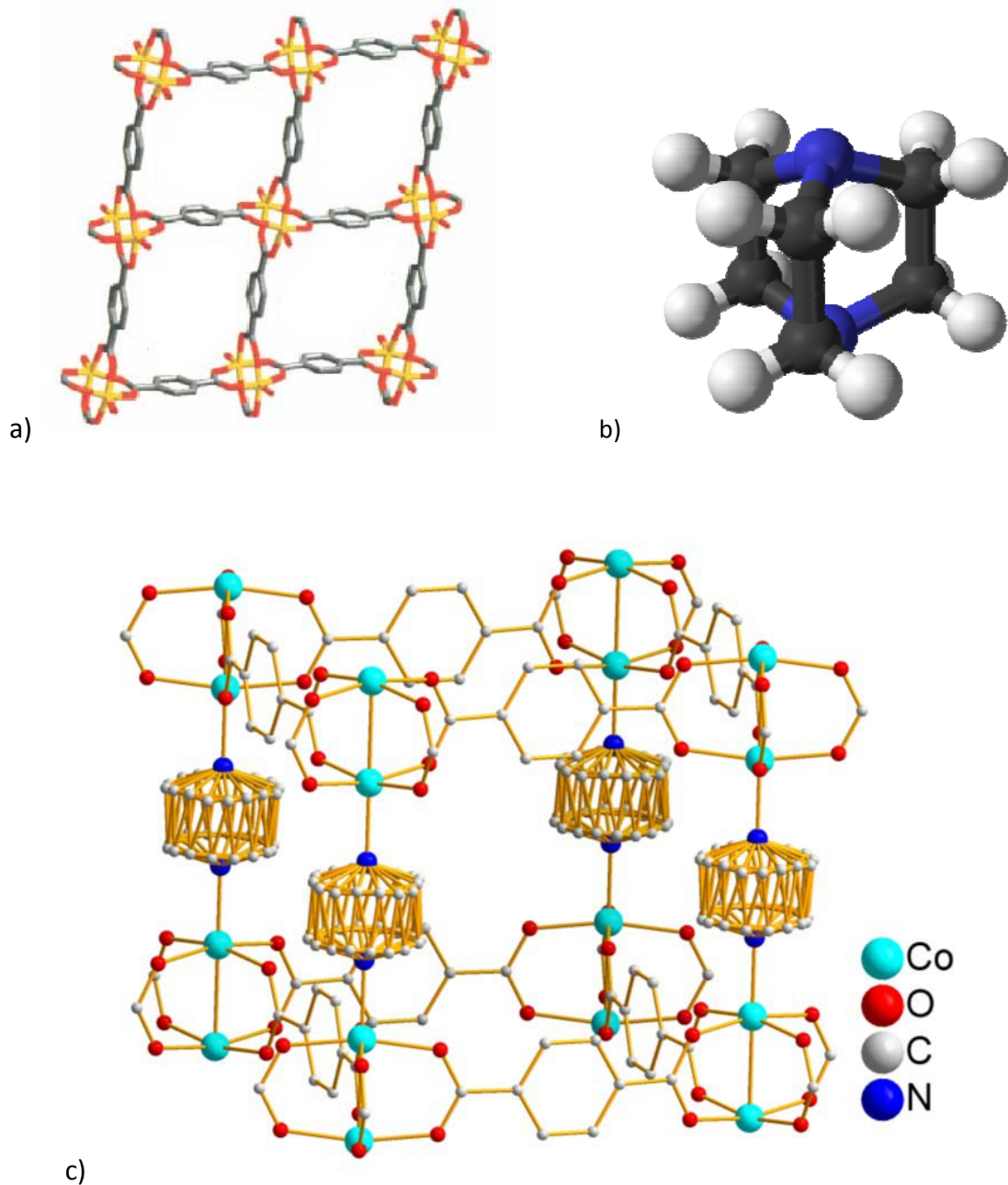


Fig.4- La figura a) representa la estructura laminar compuesta por las unidades bidimensionales de M_2 unidas por NH_2 -bdc. La figura b) es la representación del ligando dabco. La c) es la representación 3D del esqueleto del compuesto $[M_2(bdc)_2(dabco)]$. No están representados los átomos de H, ni las moléculas del interior de la cavidad. Además, los átomos de carbono del dabco se encuentran en varias posiciones debido a que está desordenado.

Es un compuesto interesante gracias a sus propiedades como adsorbente de gases. Recientemente, el grupo de investigación donde se ha realizado el presente TFG, ha conseguido preparar este material con una morfología micro y nanoestructurada, consistente en tubos huecos. El objetivo de este trabajo será el de la optimización del método descrito para la obtención de cristales con morfología regular que permitan el

mayor rendimiento de este material como adsorbente. Además se tratará de hacer la síntesis a gran escala para obtener mayor cantidad de material que permita la realización de experimentos de adsorción para estudiar su posible utilización a escala industrial.

1.2. Descubrimiento y desarrollo de los híbridos orgánicos-inorgánicos.

Con objeto de entender como ha sido tanto la aparición y el desarrollo de los primeros híbridos orgánicos-inorgánicos, así como para hacernos una idea del enorme desarrollo que han sufrido esta clase materiales en un periodo muy corto de tiempo, se hará una breve introducción de cómo surgieron.

Antes de la síntesis y estudio de los primeros compuestos orgánicos-inorgánicos, las zeolitas y los materiales derivados de las mismas atraían toda la atención como materiales porosos y estructurados a base de redes de coordinación abiertas, que además tenían un enorme potencial en catálisis. Recientes estudios han abierto un enorme campo de estudio que suponen los híbridos orgánicos-inorgánicos.

La primera red de coordinación inorgánica tenía una fórmula $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ y fue descubierta por Hofmann y Küspert en 1897 ⁽¹³⁾ (Fig.5). El níquel unido de manera covalente a los dos grupos nitrilo forma dos planos paralelos entre sí. De cada plano sobresalen dos grupos amino hacia el plano adyacente, creando una serie de vacíos donde las moléculas de benceno estaban incluidas.

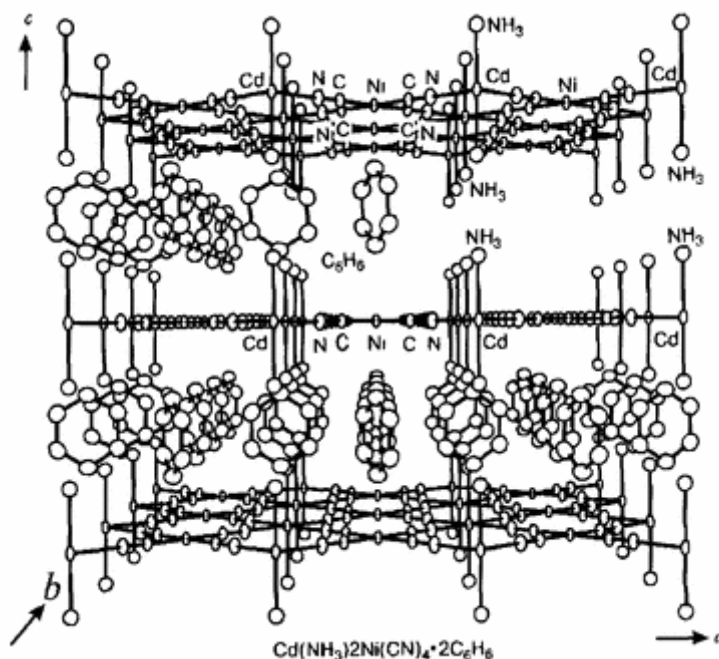


Fig.5- Estructura de $\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ descubierta por Hofmann

A lo largo de los años 80 el grupo de investigación de Iwamoto utilizó distintos ligandos orgánicos que permitieron modificar el tamaño de los huecos en los “frameworks”, estableciendo de esta manera un importante precedente en el diseño y síntesis de redes de coordinación.

Posteriormente los estudios de Iwamoto fueron el precedente para que distintos grupos de investigación estudiaran la química de los “metal-organic frameworks”. Entre estos investigadores cabe destacar a Omar Yaghi, que a partir de los años 90 desarrollo un estudio de estos compuestos, con el objetivo de diseñar materiales rígidos que fueran estables sin la necesidad de albergar ninguna molécula “huésped” en el interior de su estructura dando lugar a MOFs como $Zn(BDC).(DMF)(H_2O)^{(30)}$ conocido como MOF-2 o el MOF-5. Están basados en estructuras con coordinación multimetálica en los clusters, frente a las estructuras clásicas con intersecciones con un solo metal. Y esto es debido en parte al uso de ligando carboxilato para construir estas estructuras. Estos MOFs tenía además potencial como almacenadores de gases.

Este tipo de química ha experimentado un desarrollo muy rápido desde la aparición de estos primeros MOFs y las funciones de estos materiales han crecido también proporcionalmente.

1.3 MOFs con ligandos dicianamida.

Como se ha explicado el primer apartado de la introducción, el primer grupo de MOF que se estudiará, se clasifica dentro de los MOF con estructura tipo perovskita. Dentro de este grupo encontramos los compuestos tipo $[TPrA][M(dca)_3]$ ($M:Co^{+2}, Ni^{+2}$), que incorporan el ligando dicianamida.

El anión de dicianamida (dca) se caracteriza por ser un ligando de campo débil extremadamente versátil en la unión de metales para dar lugar a cadenas, láminas o redes. También puede formar parte de sistemas con co-ligandos orgánicos ⁽¹⁴⁾. Presenta tres centros coordinantes de nitrógeno, dos pertenecientes a los grupos nitrilo y otro al grupo amida, por lo que puede adoptar diferentes formas de coordinación. (figura 7)

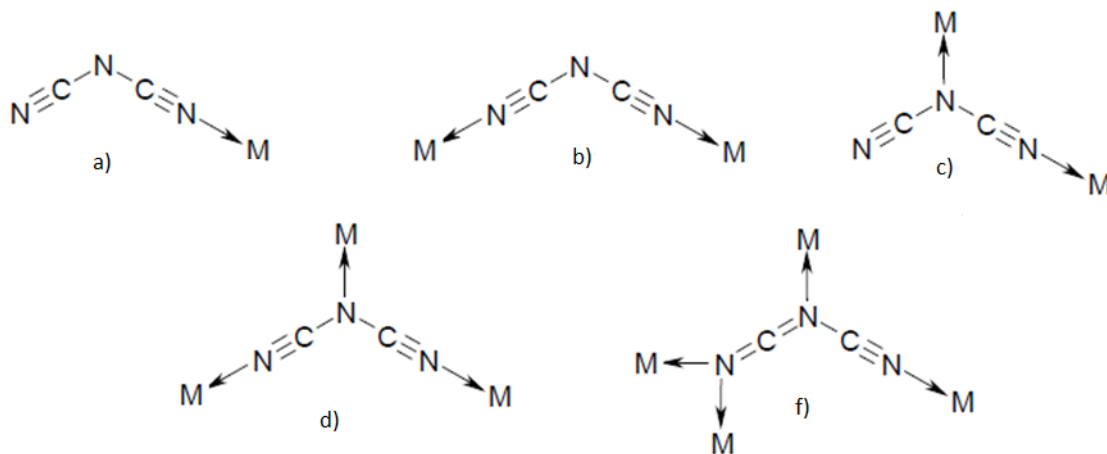


Fig.7- Tipos de coordinación del ligando dicianamida.

- Ligando terminal monodentado .
- Ligando puente bidentado a través de los átomos de nitrógeno de ambos grupos nitrilo.
- Ligando bidentado a través del nitrógeno de uno de los grupos nitrilo y otro nitrógeno del grupo amida.
- Ligando puente tridentado a través de los nitrógenos de ambos grupos nitrilo y del nitrógeno terminal de la amida.
- Ligando tetradentado, en el que uno de los nitrógenos de un grupo nitrilo está unido a dos centro metálicos y los otros dos átomos de nitrógeno están unidos a un centro metálico cada uno.

El primero en trabajar con estos MOFs con ligandos dicianamida fue Khöler ^(15,16) (a mediados de los años 60. Posteriormente diferentes grupos de investigación continuaron con el trabajo de Khöler, utilizando este ligando dicianamida en la investigación de materiales con propiedades magnéticas ⁽¹⁷⁾. Interesantes compuestos con esta estructura son $M(dca)_2$ (donde $M: V^{+2}, Cr^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$) ^(18,19), que presentan estructura tipo rutilo, y $M(dca)_2$ (donde $M: Zn^{+2}$) donde cada átomo de zinc se encuentra unido a cuatro ligandos dicianamida, y cada dicianamida está unida a dos centros metálicos de zinc. La estructura resultante es bidimensional. (Fig. 8)

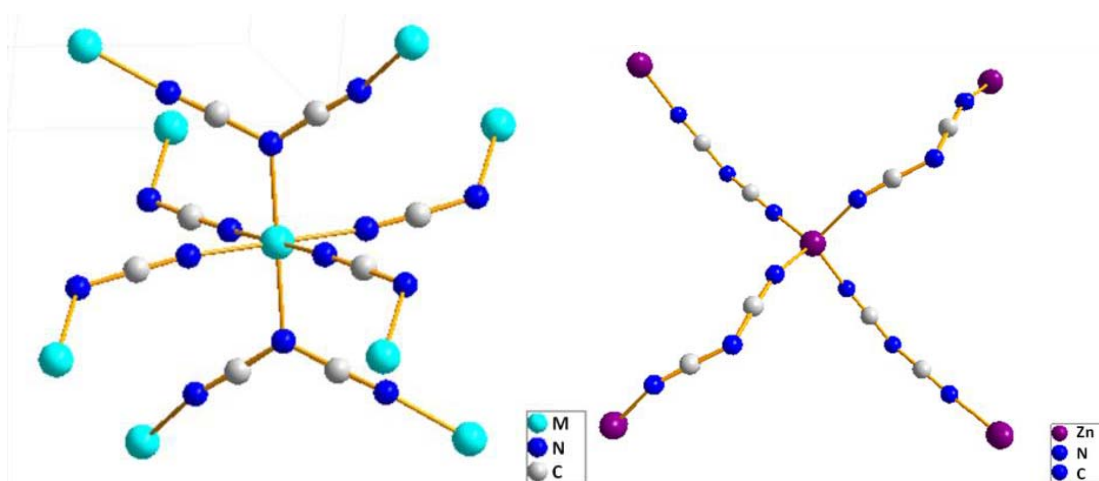


Fig. 8- Representación esquemática de compuestos de fórmula $M(dca)_2$ en su forma de rutilo (a) y mediante uniones tetragonales

Estos compuestos combinan cationes paramagnéticos con ligandos orgánicos diamagnéticos para dar lugar a compuestos con estequiometría 1:2. Si se preparan en disolución se obtiene un polvo cristalino con color variable dependiendo del metal que estemos utilizando.

Dos de los compuestos que se espera obtener en este trabajo tienen la fórmula molecular del tipo $[G][M(dca)_3]$ (donde $M: Co^{+2}, Ni^{+2}$). En éstos además del ligando dicianamida y el catión metálico, aparecen también moléculas orgánicas ocluidas dentro de la red de coordinación. Este tipo de estructuras derivadas de las redes con combinación binarias de dicianamida surgen a partir del año 2004 ⁽²⁰⁾, cuando se empezaron a utilizar co-ligandos orgánicos, así como moléculas de disolvente que podían quedar ocluidas dentro de la estructura inicial.

El grupo $[G]$ pueden ser diferentes moléculas de tetraalquilamonio, entre ellas el tetrapropilamonio (que será empleado en los compuestos que se sintetizarán en el trabajo). La estructura de este compuesto ha quedado descrita en el apartado 1.1 de la introducción en la página 20, y pertenece al grupo de MOF que cristalizan como perovskitas.

Recordemos aquí la importancia de la estructura tipo perovskita, presente en gran variedad de compuestos cerámicos (como el $BaTiO_3$ o el $Pb(Ti/Zr)O_3$) con importantes aplicaciones tecnológicas. Los compuestos con estructura tipo perovskita presentan una fórmula molecular ABX_3 , donde A es un catión grande, B es un catión de menor tamaño que el catión A y X es un anión generalmente el anión O^{2-} . Como se puede observar en la figura 9, los cationes B se encuentran en los vértices de un cubo, en un entorno octaédrico, los aniones, que se encuentran en el centro de las aristas del cubo, actúan como ligandos puente, uniendo dos centros metálicos y catión A que se encuentra en el centro del cubo.

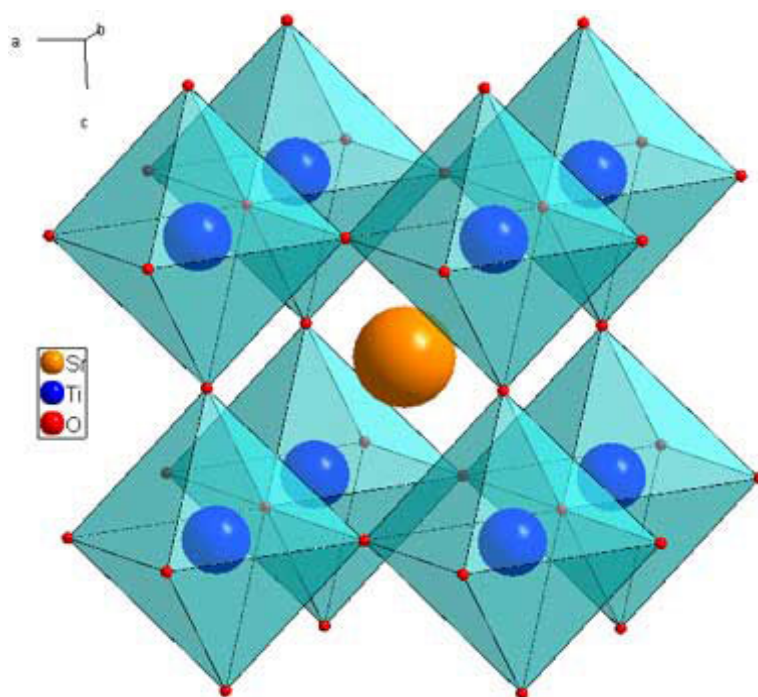


Figura 9. Representación de la estructura perovskita.

Como ya hemos comentado, en el MOF que nos ocupa, los octaedros con coordinación $[MN_6]$ se unen a través del ligando orgánico dicianamida a través de los nitrógenos de los grupos nitrilo, y el tetrapropilamino se sitúa en el interior de la cavidad pseudocúbica-octaédrica. Análogamente a muchas perovskitas puramente inorgánicas.

esta familia de MOFs presenta interesantes propiedades dieléctricas. También actúan como precursores de nanopartículas metálicas (de Co y Ni) que se obtienen mediante calcinación térmica. Estas nanopartículas tienen interés por sus propiedades magnéticas que permiten que sean utilizadas para retirar contaminantes del agua, en tratamientos de hipertermia y “drug delivery” entre otras cosas.

1.4. Híbridos orgánicos-inorgánicos con ligandos formiato.

El compuesto de fórmula $[CH_3NH_2]Ni[HCOO]$, que será objeto de estudio en este trabajo, y que englobamos dentro de la familia de MOF con estructura tipo perovskita, integra en su estructura ligandos tipo carboxilato, en este caso formiatos.

Ligandos basados en carboxilatos.

El potencial de los ligandos basados en carboxilatos en MOFs empezó a ser estudiado a mediados de los años 90 ⁽¹³⁾. Los ácidos carboxílicos pueden sufrir una

desprotonación, con el correspondiente balance de carga y la necesidad de contrarrestar la misma con más contraiones. Además la habilidad de los ligandos carboxilatos de formar más de un enlace de coordinación con el metal, debido su multidenticidad, bien establecida en complejos de coordinación discretos basados en ligandos carboxilatos, aumentan la posibilidad de generar redes de coordinación robustas⁽⁸⁾.

El ligando formiato deriva de ácido fórmico, que ha sufrido una desprotonación en el grupo ácido del mismo, como queda reflejado en la figura 10. El resultado es un ligando con capacidad para coordinarse de manera divalente con centros metálicos a través de enlaces dativos a través de sus grupos O.

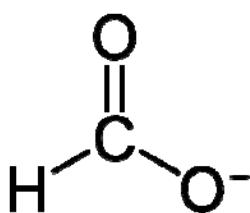


Fig.10-Ión formiato

Como el ligando más pequeño de la serie de carboxilatos, el ligando formiato manifiesta múltiples coordinaciones⁽²¹⁾.

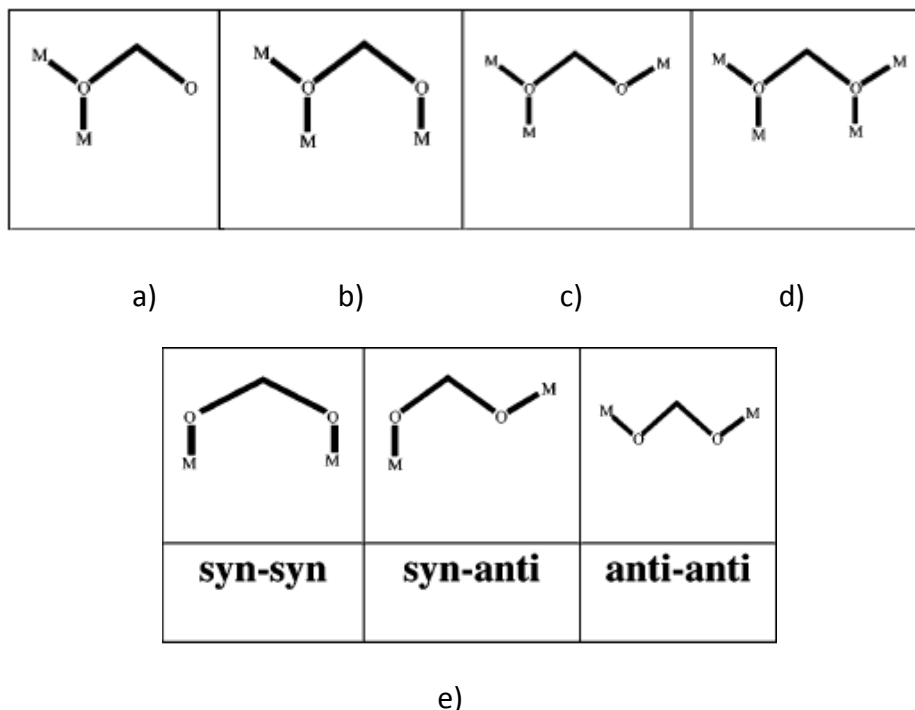


Fig.11- Tipos de coordinación del ligando formiato.

La figura 11 representa las distintas vías de coordinación que presenta el formiato, siendo la figura e) representativa de un comportamiento muy común de este ligando,

las figuras b) y c) de una opción frecuente y la figura d) de una posibilidad que raramente se manifiesta. Todas estas posibilidades de coordinación con el metal generan redes de coordinación uni-, bi- y tridimensionales. En el caso que nos ocupa, la coordinación es la de la forma e).

Dependiendo de la geometría de los ligandos formiato y del metal, el ligando puede adoptar una disposición “syn-syn”, “syn-anti” o “anti-anti”.

El ligando formiato fue utilizado en la síntesis de materiales híbridos con estructura tipo perovskita de fórmula [AminaH][M(HCOO)₃], estos pertenecen al grupo de MOF clasificados como densos. Antes de la síntesis de este compuesto en este trabajo se conocían MOFs con estructura [AminaH][M(HCOO)₃] con diferentes grupos orgánicos amina en su interior: metilamonio [CH₃NH₃]⁺, dimetilamonio [(CH₃)₂(NH₂)], etilamonio [CH₃CH₂(NH₃)]⁺, azetidonio [(CH₂)₃NH₂]⁺ ^(22,23). Las estructuras que se generan al modificar el grupo amino están representadas en la figura 12.

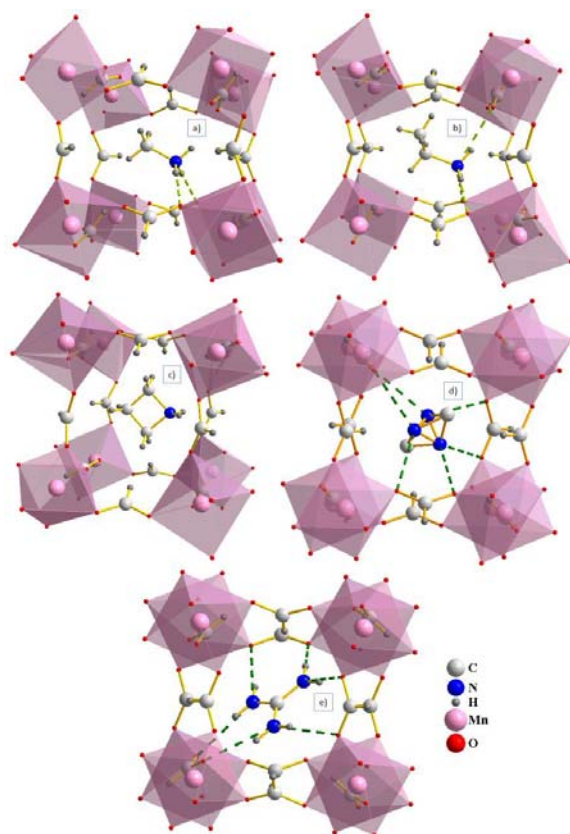


Fig.12-Vista de la estructura de los compuestos tipo [Aminah][M(HCOO)₃]

Aunque los detalles estructurales y los grupos espaciales son diferentes según se cambia la amina protonada, el “framework” de M(HCOO)₃ de estructura tipo perovskita se mantiene invariable en todas ellas ⁽²³⁾. Este tipo de “frameworks” puede acomodar cationes aminaH⁺ de diferente tamaño mediante la modificación de los

ángulos M-O-C y O-C-O, que incrementan el volumen de la cavidad cuando el tamaño del compuesto nitrogenado que se encuentra alojado en su interior.

La estructura es de tipo perovskita en la que los vértices están ocupados por el metal, enlazados por iones formiato (HCOO^-). Los cationes M se encuentran en un entorno octaédrico.

El compuesto que esperamos obtener es el $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ y su estructura está representada en el apartado 1.1. página 14. En este trabajo nos centraremos en sintetizar este compuesto intentando obtener cristales puros y de morfología regular que permitan la determinación de medidas físicas, entre ellas el estudio de propiedades dieléctricas y magnéticas, para cuyo estudio se necesitan cristales de buena calidad.

1.5 Híbridos orgánicos-inorgánicos con ligandos “dabco” y “ $\text{NH}_2\text{-bdc}$ ”

Pertenciente al grupo clasificado como MOF porosos en el apartado 1.1 presentamos a los compuestos de fórmula $[\text{M}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{G}]$, donde M:Co y [G]: DMF (dimetilformamida). En este compuesto encontramos dos tipos de ligandos, el ácido 2-aminotereftálico y el dabco.

BDC:

Se trata de un ligando carboxilato. La primera vez que se utilizó este ligando en una red de coordinación híbrida, fue en 1998, por el grupo de investigación de Yaghi, donde fue descubierto el primer material microporoso con una alta capacidad de absorción $\text{Zn}_2\text{O}(\text{BDC})_3$, conocido como MOF5. Este ligando es el precursor del presente en nuestro compuesto $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})][\text{DMF}]$.

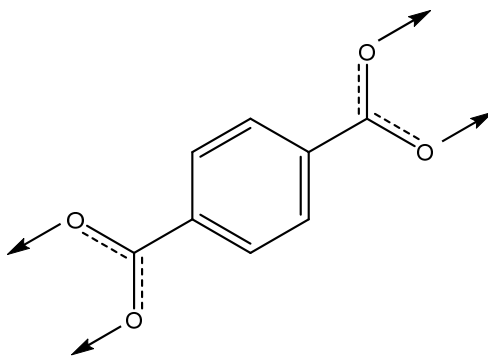


Fig.13. ligando BDC (1,4- dicarboxilbenceno)

El MOF5 presenta una estructura cristalina tridimensional, formada por “clusters” $[\text{Zn}_4\text{O}]^{+6}$ unidos mediante ligandos puente (BDC)⁻ véase figura 14. Este compuesto

presenta moléculas huésped en el interior de la cavidad en la que se alojan moléculas de disolvente. La integridad estructural se mantiene a pesar de la eliminación de las moléculas del interior de la cavidad.

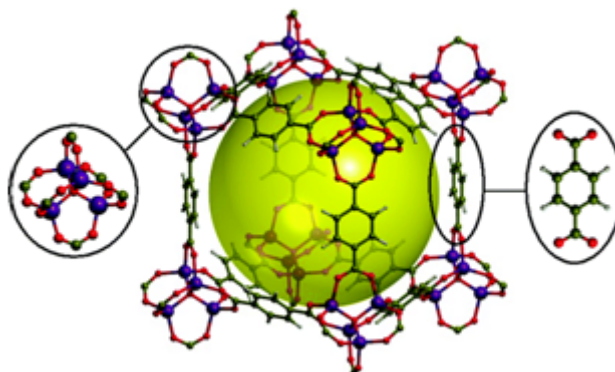


Figura. 14. Estructura cristalina del compuesto $Zn(BDC)(DMF)H_2O$.

El ligando carboxilado (figura 15) que se ha utilizado en este trabajo es un derivado del BDC, con un grupo amino en el anillo bencénico. Actúa como ligando tetradentado puente, a través de los átomos de oxígeno.

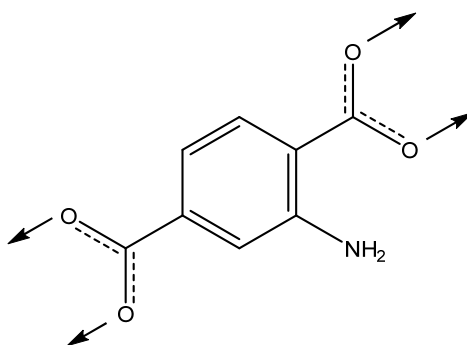


Fig.15- Anión NH_2 -BDC

Estos compuestos fueron, y siguen siendo de gran interés, ya que poseen múltiples opciones de coordinación metal-oxígeno que generan nodos rígidos con geometría fija que facilitan la formación de redes de coordinación robustas, y permanentes.

DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane):

El dabco es un ligando de campo débil, versátil y ampliamente utilizado en la síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos debido a la posibilidad para formar

complejos con co-ligandos orgánicos ⁽²⁵⁾. Tiene la posibilidad de formar dos enlaces a través de sus centros coordinantes de nitrógeno.

Este ligando bicíclico actúa como ligando bidentado a través de los átomos de nitrógeno terminales. (figura 16)

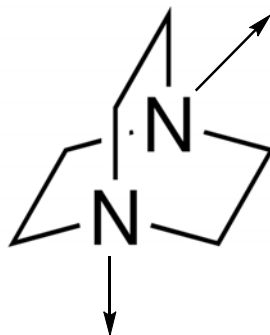


Fig.16- Este ligando bicíclico actúa como ligando bidentado a través de los átomos de nitrógeno terminales.

Como hemos dicho, los dos ligandos mencionados en este apartado 1.5, (NH_2 -bdc y dabco) están presentes en uno de los MOFs que han sido objeto de estudio en este trabajo. La estructura está representada en el apartado 1.1, figura 3.

Mediante la obtención de cristales con morfología regular de este MOF se espera poder medir propiedades físicas del mismo. Este material es interesante además, ya que el diseño de las cavidades del mismo permite su potencial uso como adsorbente de gases, y también presenta propiedades dieléctricas interesantes.

1.6 Diseño y síntesis de MOFs.

Normalmente los MOFs son sintetizados a bajas temperaturas ($\leq 250^\circ\text{C}$). Por debajo de 100°C los protocolos clásicos de química de coordinación son suficientes. Por encima de 100°C se requieren métodos de síntesis más agresivos como el hidrotérmal o el solvotérmal ^(7,26). En cuanto a los disolventes empleados, el agua es el disolvente más comúnmente usado aunque es corriente usar otro tipo de disolventes como por ejemplo, alcoholes, dialquilformamidas y piridina.

Las condiciones de reacción pueden ser modificadas y adaptadas con el objetivo de conseguir el compuesto buscado. Los parámetros de síntesis son pH (en la mayoría ácido), concentraciones de los reactivos y, tal y como se menciona arriba la temperatura.

Para un sistema dado, la naturaleza de la sal metálica inicial utilizada también influye tanto en la naturaleza del producto final como en el crecimiento de los cristales. Todo esto pone de manifiesto la importancia de los precursores en esta clase de síntesis así como el control de las condiciones de reacción, ya que pueden tener un impacto importante en el producto final.

Entre los métodos clásicos de síntesis de MOFs podemos destacar, la difusión líquida, mezcla directa, difusión de vapor, enfriamiento lento de disoluciones saturadas, uso de cristales “semilla”.

- Difusión líquida: Es normalmente el método más conveniente para obtener monocristales.⁽²⁷⁾ Para realizarlo se parte de una disolución de uno de los reactivos necesarios, en un tubo de ensayo a la que lentamente se le añadirá la disolución de otro reactivo. A medida que los reactivos difunden en la disolución se observa la aparición de cristales en la interfase.
La difusión líquida no ha sido puesta en práctica en el actual trabajo. Sin embargo era el método anteriormente descrito para la síntesis del MOF de [TPrA][Co(dca)₃] y su equivalente de níquel. Dado que el objetivo principal durante esta síntesis era la obtención de gran cantidad de compuesto se ha optado por sintetizarlo mediante mezcla directa.
- Mezcla directa: Este método de síntesis consiste, primero, en disolver cada uno de los reactivos en un disolvente adecuado, y a continuación mezclar todos estos en un vaso de precipitados con agitación magnética⁽²⁷⁾. Por último, se transvasa la disolución a un cristalizador para favorecer la cristalización.
- Difusión de vapor: El principio es el mismo que en la difusión líquida, pero el reactivo precipitante puede difundir en la disolución desde la fase de vapor⁽²⁷⁾. La ventaja de este método frente a la difusión líquida es la posibilidad de instalar varios tubos dentro de cada contenedor. La desventaja es que la cristalización se produce de manera más lenta.
- Enfriamiento lento de disoluciones saturadas.
- Cristales semilla: es un método que se usa en el caso de que los cristales obtenidos sean demasiado pequeños. En este caso, con la ayuda de una pipeta se depositan los cristales en un cristalizador en contacto con las aguas madres.
- Método solvotermal: se utiliza cuando los métodos de química suave para la obtención de cristales no surten efecto. Se trata de un método que agrupa una serie de técnicas en las que los reactivos se disuelven y son calentados en un

reactor herméticamente cerrado por encima del punto de ebullición del disolvente, generando una presión superior a la atmosférica.

Además de estos métodos clásicos, nuevas rutas están siendo investigadas para la síntesis de los MOFs. Algunos ejemplos se citan a continuación

- Mezcla de disolventes no solubles entre ellos en la síntesis hidrotérmal (alcoholes pesados, y agua por ejemplo) ⁽²⁸⁾. El sólido se produce en la interfase de estas fases no miscibles y proporciona monocristales de la fase deseada.
- Síntesis de MOFs mediante rutas electroquímicas ⁽²⁹⁾. Para ello, unas placas de cobre son utilizadas como ánodo y cátodo de una celda electroquímica con un puente de carboxilato disuelto en metanol.
- También se ha desarrollado una vía de síntesis con la asistencia de microondas ⁽⁷⁾. Este método ya había sido empleado con anterioridad para la obtención de sólidos inorgánicos porosos, y está empezando utilizarse también en síntesis de híbridos inorgánicos-orgánicos con éxito.

Tanto la síntesis solvotérmal e hidrotérmal, como las técnicas más novedosas basadas en métodos electroquímicos o la asistencia por microondas, permiten la obtención de híbridos orgánicos-inorgánicos o MOFs. Todo esto supone un gran avance en la metodología de síntesis de esta clase de compuestos, que no solo proporcionan una manera más rápida y selectiva de obtenerlos, sino también un importante paso en el desarrollo de rutas que permita la síntesis de MOFs a nivel comercial.

En este trabajo se va a utilizar principalmente la síntesis mediante asistencia solvotérmal para los MOFs de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-dbc})_2(\text{dabco})$ y $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$, aunque también se llevará a cabo la síntesis mediante mezcla directa para la síntesis del MOF de fórmula $[\text{TPrA}][\text{M}(\text{dca})_3]$.

1.7 Referencias bibliográficas.

- 1. P. JAIN, N. S. DALAL, B. H. TOBY, H. W. KROTO, A. K. CHEETMAN." *Journal of the American Chemical Society*" **2008**, 130, 10450–10451.

- 2. J. L. C. ROWSELL, O. M. YAGHI. " *Microporous and Mesoporous Materials*" **2004**, 73, 3–14.
- 3. A. K CHEETMAN, C. N. R. RAO, R. K. FELLER " *Chemical Communications*" **2006**, 4780.
- 4. K CHEETMAN, C. N. R. RAO, A. THIRUMURUGAN. " *Journal of Physics: Condensed Matter*" **2008**, 20, 083202.
- 5. JANIAK. " *Dalton Transactions*" **2003**, 2781-2804.
- 6. X. WANG, R. MC HALE. " *Macromolecular Rapid Communications*" **2010**, 31, 331–50.
- 7. GÉRAR FÉREY. " *Híbrid porous solids: past, present, future*" **2007**
- 8. LINGJUAN SHEN. " *Synthesis, Characterization and application of metal-organics frameworks*" **2012**
- 9. A. J. MOULSON, J. M. HERBERT. " *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*" Wiley: West Sussex, **2006**
- 10. A. H. LU, E. L. SALABAS, F. SCHÜTH. " *Angewandte Chemie*" **2007**, 46, 1222–244.
- 11. J. WANG, J. GETZSCHMAN, I. SENKOVSKA, S. KASEL. " *Structural transformation and high pressure methane adsorption of Co₂(1,4-bdc)₂dabco. Microporous and Mesoporous Materials*", **2008**, 116, 653–657.
- 12. D.N. DYBTSEV, H. CHUN, K. KIM. " *Rigid and flexible: A highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior*". *Angewandte Chemie*, **2004**, 116, 5143 –5146.
- 13. R. LEONARD, MC. GILLIVRAY. " *Metal-organic frameworks. Design and Application*" Wiley John publication, **2010**
- 14. J.S. MILLER, M. DRILLON. " *Magnetism: Molecules to Materials*" V; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA: Weinheim, **2005**.
- 15. A.M, HOLUB, H. KÖHLER, V. V. SKOPENKO. " *Chemistry of Pseudohalides*" Elsevier: Oxford, **1986**.

- 16. P. TAYLOR, J. KOHOUT, L. JÄGER, M. HVASTIJOVÁ, J. KOZISEK. " *Journal of Coordination Chemistry*" **2000**, 169–218.
- 17. J.S. MILLER, J. L. MANSON. " *Accounts of Chemical Research*" **2001**, 34, 563–570.
- 18. J. L. MANSON, C. R. KMETY, Q. HUANG, J. W. LYNN, G. M. BENDELE, S. PAGOLA, P. W. STEPHENS, L. M. LIABLE-SANDS, A. L. RHEINGOLD, A. J. EPSTEIN, J. S. MILLER. " *S. Chemistry of Materials*" **1998**, 2, 2552–2560
- 19. J. L. MANSON, C. R. KMETY, A. J. EPSTEIN, J. S. MILLER. " *Inorganic Chemistry*" **1999**, 38, 2552–2553.
- 20. R. SEN, A. BHATTACHARJEE, J. KUSZ, Y. MIYASHITA, K. OKAMOTO. " *Dalton Transactions*" **2011**, 40, 6952–6960.
- 21. XIN- YI WANG, LIN GAN, SHI-WEI SHANG, SONG GAO. " *Perovskite-like Metal Formates with Weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials*" Pekin University, **2004**. XIN- YI WANG, LIN GAN, SHI-WEI SHANG, SONG GAO
- 22. Z. WANG, B. ZHANG, T. OTSUKA, K. INOUE, H. KOBAYASHI, M. KURMOO. " *Dalton Transactions*" **2004**, 2209–2216.
- 23. B. PATO DOLDÁN. " *Búsqueda de nuevos materiales termoeléctricos, dieléctricos y multiferroicos basados en óxidos mixtos y en híbridos orgánicos-inorgánicos.*" **2014**, 73-159
- 24. HAILIAN LI, MOHAMED EDDAOUDI, THOMAS L. GROU, O. M. YAGHI. " *Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC) 1,4-Benzenedicarboxylate*" Department of Chemistry and Biochemistry Arizona State University, **1998**
- 25. E. HEILBRONNER, K. A. MUSZKAT. Institute of Physical Chemistry University of Basel, Basel, Switzerland, **1970**.
- 26. YU- RI LEE, JUN KIM, WHA-SEUNG AHN. " *Korean Journal of Chemical Engineering*" **2013**
- 27. PETER G. JONES. *Chemistry in Britain*, Volumen 17, nº5, **1981**
- 28. P. M. FOSTER, P. M. THOMAS, A. K. CHEETMAN, " *Chem Mater*" **2002**
- 29. U. MUELLER, M. SCHUBERT, F. TEICH, H. PUETTER; " *Chem Mater*"; **2006**

- 30. H. Li, M. DDAOUI, O. M. YAGUI "*J. Am. Chem. Soc.*" **1998**, 120- 8571

Capítulo 2: Objetivos

Objetivos:

El presente trabajo de fin de grado tiene como objetivo principal la síntesis de una serie de compuestos caracterizados por pertenecer al grupo de los MOF (metal-organic framework). La síntesis de estos compuestos irá orientada de manera diferente dependiendo del compuesto del que se trate.

[TPrA][Co(dca)₃] y [TPrA][Ni(dca)₃]

Síntesis y caracterización de los dos compuestos:

- Escalado de la síntesis: se adaptará el método de síntesis previamente descrito para la síntesis de estos MOF para conseguir mayor cantidad de producto. El escalado nos permitirá disponer de estos híbridos orgánicos-inorgánicos en cantidad suficiente para utilizarlos como precursores en la síntesis de nanopartículas de metales recubiertas de carbono.
- Obtención de cristales grandes: necesarios para medir propiedades físicas, fundamentalmente propiedades anisotrópicas.
- Se adaptará el método de síntesis para conseguir cristales grandes de buena calidad.

[CH₃NH₂][Ni(HCOO)₃]

Síntesis y caracterización del compuesto:

- Optimización de las condiciones de síntesis, con el fin de obtener cristales grandes, necesarios para el estudio de las propiedades físicas de este material. El [CH₃NH₂][Ni(HCOO)₃] es uno de pocos materiales donde coexisten propiedades dieléctricas y magnéticas.

[Co₂(NH₂-dbc)₂(dabco)] [G]; G: DMF

Síntesis y caracterización del compuesto:

- Optimización del método de síntesis: se busca mejorar el método anteriormente descrito para este compuesto, con el propósito de establecer

unas condiciones bajo las cuales los cristales se obtengan con una morfología determinada y de manera reproducible.

- Escalado de la síntesis: además de buscar unos cristales de mayor calidad en cuanto a morfología también se pretende obtener mayor cantidad de compuesto. Esto permitirá realizar posteriores pruebas sobre las propiedades físicas de este material.

Capítulo 3: Instrumentación y métodos

Índice

3. Instrumentación y métodos.....	37
3.1. Síntesis solvotermal.....	41
3.2. Caracterización.....	42
3.2.1 Caracterización morfológica.....	42
• Microscopía óptica.....	42
• Microscopía electrónica de barrido(MEB).....	42
• Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	43
3.2.2 Caracterización estructural.....	44
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	44
3.2.3 Caracterización térmica.....	47
• Análisis termogravimétrico.....	47
3.3. Referencias bibliográficas.....	48

3. Instrumentación y métodos:

Tal y como se ha explicado en la introducción, generalmente pueden obtenerse cristales de compuestos híbridos orgánicos inorgánicos mediante mezcla directa de los reactivos en disolución, sin embargo algunos sistemas necesitan otras condiciones para obtener una buena cristalización. Los métodos utilizados en este trabajo para obtener cristales de los MOF han sido: el método de síntesis directa, y el método solvotermal.

3.1 Método solvotermal:

Para la síntesis de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ y $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ se ha empleado la síntesis solvotermal ⁽¹⁾. Es un método que engloba una serie de técnicas en las cuales se disuelven los reactivos en un disolvente adecuado y a continuación son calentados en un recipiente herméticamente cerrado por encima del punto de ebullición del disolvente, generando una sobrepresión en el interior del recipiente.

Cuando el líquido que se utiliza es el agua, la técnica se denomina "hidrotermal". Sin embargo cada vez son empleados con más frecuencia otros disolventes como, disolventes orgánicos, amoníaco, hidracina, por ejemplo. En estos casos el método adquiere el nombre de "síntesis solvotermal".

El disolvente va a servir como medio transmisor de la presión, y gracias a este factor es posible obtener productos a temperaturas inferiores a 300°C . Además el líquido sometido a presión disuelve mucho mejor los reactivos, con lo cual facilitara el proceso de síntesis.

Este método se utiliza con éxito en la preparación de materiales que se descomponen a altas temperaturas o reactivos de partido poco reactivos o poco solubles. Además, la síntesis solvotermal permite, obtener productos con tamaño de partícula y morfología controladas, mediante la selección de las condiciones adecuadas (pH, temperatura, reactivos, tiempo). Este método se está utilizando últimamente con gran éxito para la preparación de múltiples materiales híbridos difíciles de obtener en otras condiciones, o para conseguir mejorar el rendimiento de la síntesis ⁽²⁾.

Las reacciones solvotermales se llevan a cabo en el interior de un recipiente cerrado herméticamente, lo que evita la volatilización de los reactivos y productos (Figura 1). Los reactores constan habitualmente de un recipiente de teflón, en el interior del cual se introducirán los reactivos en disolución, y este se introduce a su vez en una carcasa metálica, llamada autoclave, que se cierra con una rosca. Además cuenta con una serie de resortes y discos metálicos que permiten el cierre del reactor.



Figura 1. Distintas partes de un autoclave y montaje

3.2 Caracterización.

El proceso de caracterización que llevamos a cabo abarca una serie de técnicas con las que se pretende determinar:

- La estructura cristalina
- La morfología y tamaño de partícula
- La composición química
- La estabilidad térmica
- Las impurezas que presenta el compuesto y que pueden afectar a sus propiedades.

3.2.1 Caracterización morfológica.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6400 disponible en la Unidad de Microscopía de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña. (figura 2)

Las muestras fueron preparadas para la observación metalizándolas con una fina capa de oro (20nm) mediante el uso de un equipo de pulverización catódica BALTEc, modelo SCD-004.



Fig.2- Microscopio de barrido JEOL JSM 6400

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Los estudios mediante microscopía electrónica de transmisión, técnica que presenta una mayor resolución que la microscopía electrónica de barrido, se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM 1010 emplazado en la Unidad de microscopía de los Servicios de Apoyo a la investigación de la Universidad de la Coruña.

Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron dispersadas en una pequeña cantidad de isopropanol, aplicando ultrasonidos. Una pequeña cantidad de esta dispersión se dispuso sobre una rejilla de cobre recubierta de un polímero comercial.



Figura.3- Microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM 1010

3.2.2 Caracterización estructural.

Difracción de rayos X de polvo cristalino

Esta técnica se ha utilizado en este trabajo para la identificación de la estructura cristalina, y de la pureza de los productos obtenidos.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para el análisis de los materiales. La aplicación de los rayos X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en un cristal, así como la determinación estructural en cada fase cristalina ^(3,4). Otras aplicaciones son: el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, también cálculos sobre la simetría del propio cristal, en especial la asignación de planos atómicos, la obtención de parámetros de red, e incluso la determinación de posiciones atómicas.

La difracción tiene lugar cuando las ondas de una radiación se encuentran con una serie de obstáculos separados entre sí por una distancia regular entre ellos, y de la misma magnitud que la longitud de onda que el haz de radiación emitida. Estos obstáculos de los que se habla pueden ser las distancias interatómicas en los sólidos cristalinos que son del mismo orden que la longitud de onda de los rayos X, entre 0,6 y 1,9 Å. De esta forma la radiación X interactúa con los electrones del material siendo dispersada en todas las direcciones por los distintos planos atómicos y generando interacciones constructivas y destructivas.

De acuerdo con la ley de Bragg, las interferencias constructivas tienen lugar solo para aquellos planos cristalinos que cumplan la siguiente relación. Figura 4.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Donde $2d_{hkl}$ es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia medido desde el plano cristalino que produce la reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y n es el orden de la reflexión ($n= 1, 2, 3\dots$). Los máximos de difracción a los que dan lugar, tendrán mayor o menor intensidad dependiendo del poder dispersor de los átomos implicados en el proceso.

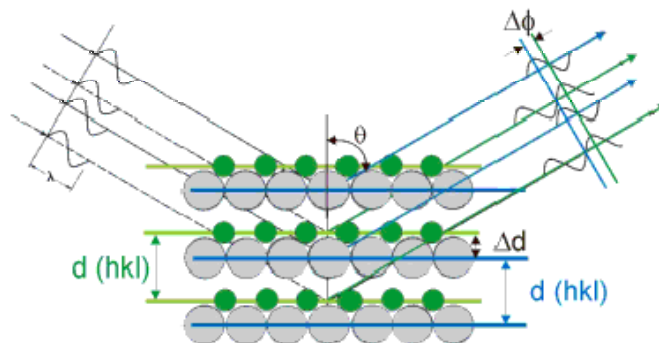


Figura.4- Simplificación geométrica de la ley de Bragg.

Análisis de los datos obtenidos experimentalmente:

Mediante la molienda de la muestra, obtenemos el polvo, que contiene pequeños cristales que adoptan todo el rango de posibles orientaciones. Nos aseguramos por lo tanto de que haya cristales correctamente orientados para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción.

Para llevar cabo la interpretación de los datos, en primer lugar se simula un difractograma ideal para el compuesto que esperamos obtener con la ayuda del

programa “Mercury”. Este programa utiliza el grupo espacial del sólido cristalino y los parámetros de celda para generar un perfil del difractograma. A continuación mediante la relación de la posición de los máximos de difracción podemos extraer información estructural necesaria de un sólido.

Para realizar la difracción de rayos X en polvo se ha utilizado un difractómetro Siemens D-5000 (figura 5) con una fuente de emisión de la radiación de Cu (K_{α}) = 1.5418 Å. Está equipado con un monocromador de grafito. Las condiciones de medida fueron: un intervalo angular de medida con el parámetro 2Θ entre los 5° y los 20° , a 40 kV, 30 mA, se utilizó un velocidad de barrido de 1° / minuto (paso: 0.05° , tiempo de paso: 3 s).

El programa utilizado para interpretar los resultados ha sido el WinPLOTR.



Fig.5- Difractómetro Siemens D-5000.

Caracterización térmica: análisis termogravimétrico.

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico en la que en función de la temperatura se determina la ganancia o pérdida de peso de una muestra ⁽⁵⁾. En este proyecto se ha utilizado un tipo de termogravimetría dinámica en la que se calienta la muestra en una atmósfera controlada y con una rampa de temperatura programada.

La variación de masa de una muestra en función de la temperatura suministra información sobre la composición de la muestra y de la estabilidad tanto de la propia muestra como de los productos intermedios que puedan formarse durante en análisis. También podemos determinar la composición del residuo final.

Para medir el peso de manera continua en función de la temperatura se utiliza una termobalanza. Está formada por una balanza analítica sensible (electrobalanza), un horno que permite calentar la muestra mediante un programa de temperatura con una serie de rampas de subidas y bajadas, un sistema de purga de gases que permite trabajar baja atmósfera controlada y un ordenador para el control del instrumento, toma de datos y visualización de los mismos.

Con el análisis termogravimetrico obtuvimos información sobre la estabilidad térmica de los compuestos preparados y del proceso de transformación en otros compuestos. Se diseño un programa de calentamiento hasta 900°C con una rampa de calentamiento que incrementa la temperatura 5°C cada minuto. El análisis se realizó en un equipo TA Instruments STD 2960 (figura.7) en modo simultáneo TGA-DTA, con atmósfera de nitrógeno.



Figura.6- TA Instruments STD 2960

3.3 Referencias bibliográficas.

- 1. K. BYRAPA, M. YOSHIMURA. *“Handbook of hydrothermal technology. Technology for crystal growth and materials processing”*. Ed. Noyes. New York, **2001**.
- 2. A. K. CHEETHAM, C. N. RAO, R. K. FELLER. *“Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials”*. **Chemical Communications**, **2006**, 4780–4795.
- 3. J. B. POLONIO. *“Métodos de difracción de RX. Principios y aplicaciones”*. Ed. Pirámide, Madrid, **1988**.
- 4. H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER. *“X-Ray diffraction procedures”*. Ed. John Wiley & Sons. New York, **1974**.
- 5. I. SIERRA, D. PÉREZ, S. GÓMEZ, S. MORANTE. *“Análisis Instrumental”*. Ed. Netbiblo. A Coruña, **2010**.

Capítulo 4: Resultados y discusión

Índice:

4. Resultados y discusión.....	51
4.1. MOFs con ligandos dicianamida [TPrA] [M(dca) ₃] (M : Co ²⁺ , Ni ²⁺).....	55
4.1.1. Síntesis	55
• Procedimiento experimental.....	56
4.1.2. Caracterización.....	58
• Microscopía óptica.....	58
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	60
4.2. Nanopartículas de metales de transición recubiertas de carbono.....	61
4.2.1. Análisis termogravimétrico de los precursores y la síntesis de las CMNPs.....	62
4.2.2. Caracterización de las nanopartículas.....	65
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	65
• Microscopía de electrónica de transmisión (MET).....	67
4.3. MOFs con ligandos formiato [CH ₃ NH ₃][Ni (HCOO) ₃].....	69
4.3.1. Síntesis.....	69
• Procedimiento experimental.....	69
4.3.2. Caracterización.....	70
• Microscopía óptica.....	70
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	71
4.4. MOFs porosos [G][Co ₂ (NH ₂ - dbc) ₂ (dabco)]; (G: DMF).....	73
4.4.1. Síntesis.....	73
• Procedimiento experimental.....	73
○ Primera síntesis.....	74
4.4.2. Caracterización.....	75
• Microscopía óptica.....	75
• Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	76
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	77
4.4.3. Segunda y tercera síntesis.....	79
• Procedimiento experimental.....	79
4.4.4. Caracterización 2ª y 3ª síntesis	80
• Microscopía óptica.....	80
• Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	81
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	82
4.4.5. Escalado de la síntesis.....	87
• Procedimiento experimental.....	87

4.4.6. Caracterización	88
• Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	88
4.5. Referencias bibliográficas.....	94

4. Resultados

4.1 MOFs con ligandos dicianamida [TPrA][M(dca)₃] (M : Co²⁺, Ni⁺²)

4.1.1. Síntesis.

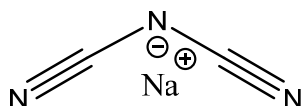
Los complejos aniónicos de estructura M(dca)₃⁻ datan como sintetizados por primera vez hace más de 30 años. Desde entonces los métodos descritos para sintetizar esta clase de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos son muy amplias ⁽¹⁾. En un trabajo de Urs Geiser ⁽²⁾ se describe un método para la síntesis de los compuestos de fórmula (TPrA)[M(dca)₃] de estructura tipo perovskita, realizado mediante difusión líquida (método descrito en el apartado 1.5 de la introducción). Sin embargo el método utilizado en este caso será el de mezcla directa.

El método de síntesis directa consiste en disolver el ligando de dicianamida, así como el metal y el contraión de TPrA en disolventes adecuados y por separado. A continuación mezclarlos todos dentro del mismo recipiente. Por último esperar el tiempo necesario para que los cristales aparezcan.

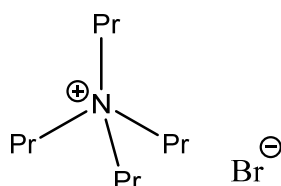
La mezcla directa supone un cambio con respecto al método descrito en la bibliografía y también es una modificación del método de síntesis que se había llevado a cabo en trabajos anteriores para estos compuestos. Con este cambio hemos tratado de obtener cristales de mejor calidad y tamaño, y además hacerlo de manera más rápida. Además también se pretende obtener más cantidad de material para su posterior calcinación.

Los reactivos utilizados para esta síntesis son:

- Nitrato de cobalto hexahidratado Co(NH₃)₂·6H₂O (Aldrich 98% A.C.S reagent).
- Nitrato de níquel hexahidratado Ni(NH₃)₂·6H₂O (Sigma- Aldrich 99.99%).
- Dicianoamiduro de sodio Na [N(CN)₂] (Sigma- Aldrich 96%).



- Bromuro de tetrapropilamonio [(CH₃CH₂CH₂)₄N]Br, ((TPrA)Br), Sigma- Aldrich, 98%.



Los disolventes de partida utilizados son agua destilada y etanol (EtOH panreac síntesis, 99,5%)

Las cantidades pesadas aparecen en las tablas 1 y 2:

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	equivalentes
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Agua	25	4,5	1,3126	1
dicianamida	Agua	25	13,5	1,2047	3
TPrA	Etanol	25	5,3	1,2009	1.17

Tabla.1- Reactivos iniciales para la síntesis

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	equivalentes
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Agua	25	4,5	1,3115	1
diacianamida	Agua	25	13,5	1,2047	3
TPrA	Etanol	25	5,3	1,2009	1.17

Tabla.2- Reactivos iniciales para la síntesis

Se han realizado los cálculos para la obtención de 2 gramos teóricos de producto [TPrA][M(dca)₃].

Procedimiento experimental:

Pesamos las cantidades especificadas en las tablas directamente en 3 viales de 50 mililitros. Añadimos a cada uno de estos viales, con la ayuda de una micropipeta, el volumen del disolvente adecuado para cada reactivo de partida: 25 ml de agua para la dicianamida, 25 ml de agua para el Co(NO₃)₂·6H₂O y Ni(NO₃)₂·6H₂O y 25 ml de etanol para la disolución de TPrA.

Para disolver estos reactivos nos hemos ayudado de un baño de ultrasonidos asegurándonos de que todos los viales están bien cerrados. Resultaron tres disoluciones, incoloras las de tetrapropilamonio y decianoamiduro de sodio, rosa la disolución del cobalto, y verde la disolución de níquel.

Una vez que están todos los reactivos disueltos en sus correspondientes viales se vierte las disoluciones de TPrA y dca (dicianamida) en un vaso de precipitados de 100 ml y con agitación térmica nos aseguramos de que ambos reactivos están mezclados. Una vez que lo estén añadimos la disolución del metal.

Separamos el contenido del vaso de precipitados en 2 cristalizadores diferentes, para aumentar la superficie de contacto.

Dos días después podemos observar la aparición de los primeros cristales para ambos metales. Los cristales de níquel son verdes y pequeños, los de cobalto son rosas fuertes y muchos más grandes que en el caso de los de níquel. Aunque se observaron los primeros cristales pasados tan solo dos días, su precipitación transcurrió de manera lenta para el compuesto de cobalto, necesitándose alrededor de 10 días para completar la precipitación de una cantidad importante.

Filtramos a vacío los cristales de $[\text{TPrA}][\text{Co}(\text{dca})_3]$ y $[\text{TPrA}][\text{Ni}(\text{dca})_3]$, lavándolos con etanol limpio.

4.1.2 Caracterización:

Microscopía óptica.

Una vez lavados los cristales se observan los mismos utilizando un microscopio óptico digital equipado con una cámara. Esto nos servirá para hacernos una primera idea sobre su morfología. Se han obtenido las siguientes fotos: (Figuras 1 y 2)

Cristales de [TPrA][Co(dca)₃]:

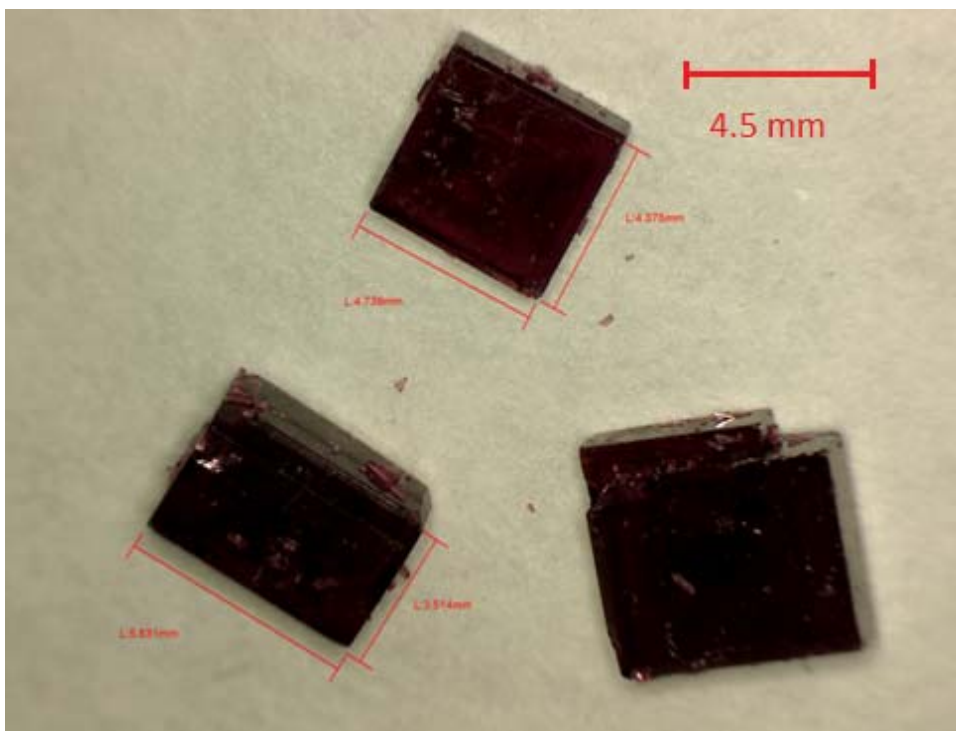


Figura.1- Cristales obtenidos para la síntesis con $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Los cristales formados en la síntesis con la utilización de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ como reactivo inicial cristalizaron en forma prismática, con aristas de hasta 6 mm. Son de color morado fuerte.

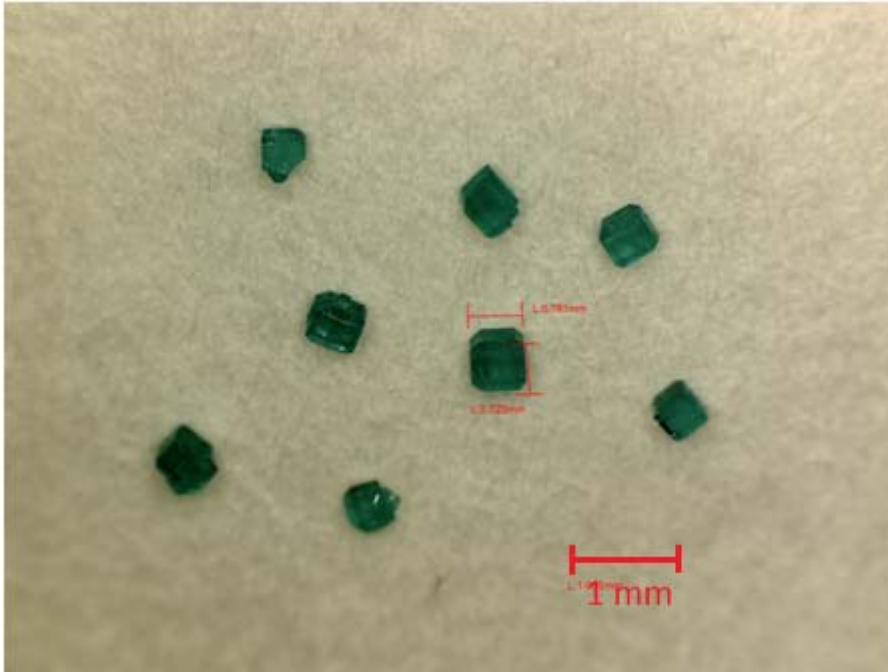
Cristales de [TPrA][Ni(dca)₃]:

Figura2.- Cristales en la síntesis con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Los cristales que se han obtenido en la síntesis partiendo de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristalizaron en una morfología cúbica, sus aristas son de hasta 0.8 mm de longitud (son de tamaño mucho más pequeño que los cristales de cobalto). Son de color verde.

Se ha observado un aumento de tamaño en los cristales obtenidos mediante el método de mezcla directa, frente a la difusión líquida. Este aumento es mucho más significativo en el caso de los cristales de cobalto. El tiempo transcurrido para la precipitación de los primeros cristales también se ha conseguido reducir ligeramente. Sin embargo la calidad de los mismos es menor utilizando la mezcla directa, ya que se han podido observar defectos internos.

Difracción de rayos X de polvo cristalino.

[TPrA][Ni(dca)₃]

Comparamos el difractograma obtenido con el teórico este compuesto.

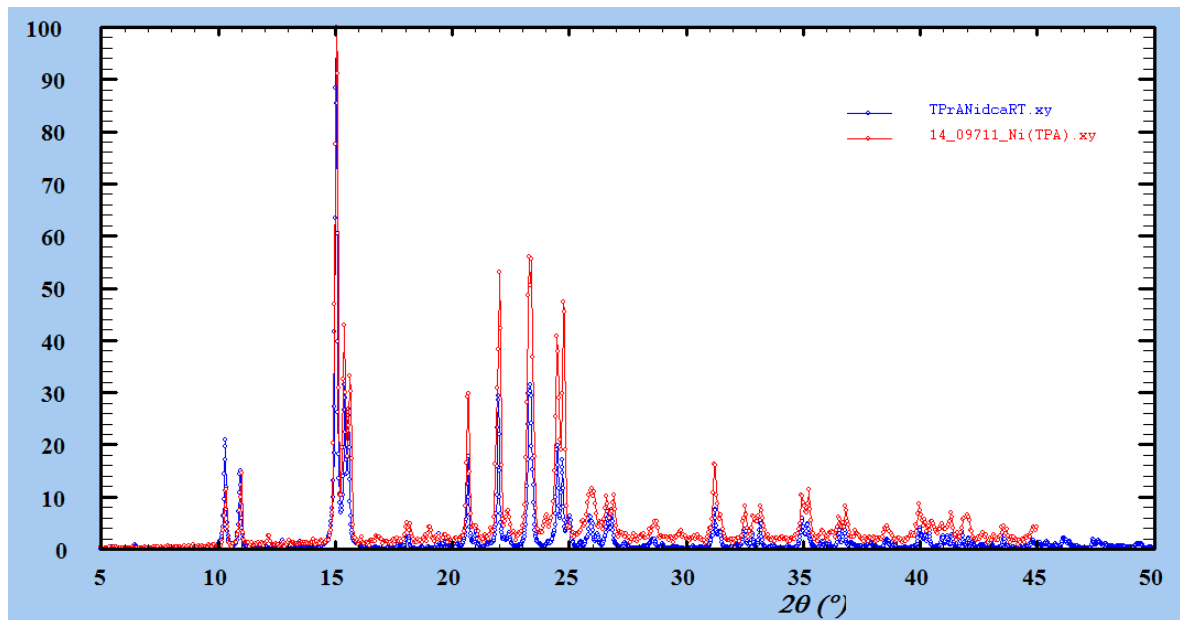
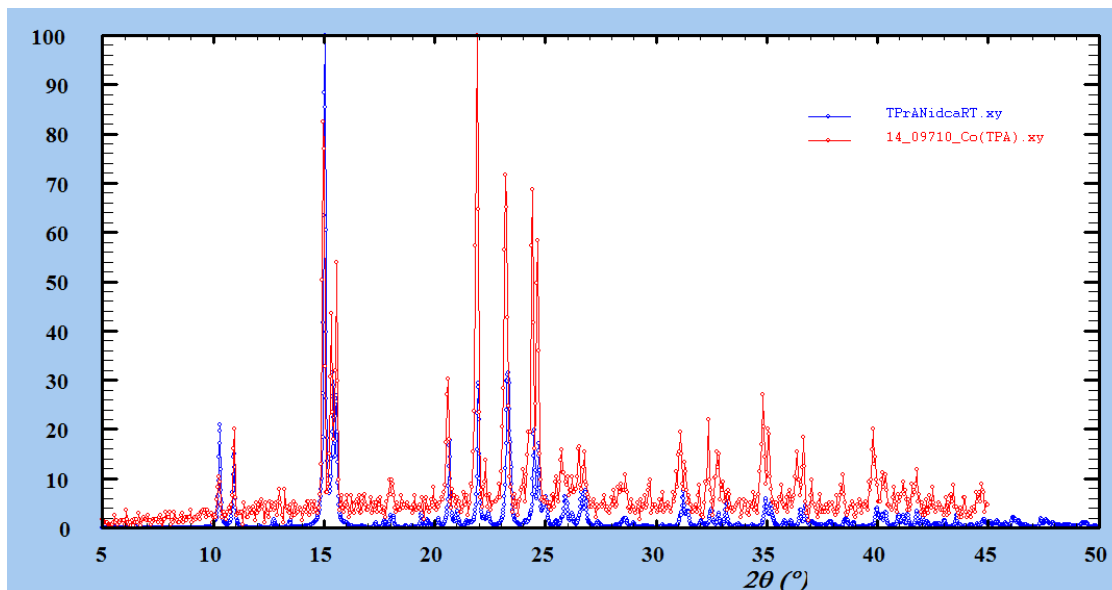


Figura.3- Difractograma del [TPrA][Ni(dca)₃]

Podemos concluir que se trata de la fase cristalina esperada para el [TPrA][Ni(dca)₃], ya que los máximos de difracción de la muestra obtenida (curva roja) coinciden en los mismo valores de 2Θ que en el difractograma simulado, obtenido a partir de la simulación de los datos de difracción de rayos de X de monocristal, descritos en la bibliografía ⁽²⁾. Véase figura 3. Se determina también, la presencia de orientaciones preferenciales en los cristales obtenidos. Estas orientaciones preferenciales se manifiestan en la diferencia de intensidades en los máximos situados entre 20 y 25, para valores de 2Θ .

(TPrA)[Co(dca)₃]Figura.4- Difractograma del (TPrA)[Co(dca)₃]

Para la determinación de la fase cristalina presente en esta muestra, comparamos el difractograma obtenido experimentalmente con el simulado para el compuesto (TPrA)[Ni(dca)₃] (al no disponer de datos en la bibliografía que nos permitan obtener el de (TPrA)[Co(dca)₃]). Podemos observar que la mayoría de los máximos en el difractograma de referencia aparecen también en el experimental (figura 4), determinando así la presencia de la fase cristalina esperada para este compuesto. Observamos también orientaciones preferenciales entre 20 y 25 para valores de 2θ .

Como conclusión podemos decir que el método de síntesis directa es un método adecuado para preparar los compuestos [TPrA][Ni(dca)₃] [TPrA][Co(dca)₃] puros y en grandes cantidades. Estos suponen una buena fuente de compuesto para calcinar y de esta manera obtener nanopartículas. En contraposición, los defectos internos presentes en los cristales no los hacen adecuados para medir propiedades físicas.

4.2 Nanopartículas de metales de transición recubiertas de carbono.

Uno de los objetivos de este trabajo es utilizar los compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos como precursores de nanopartículas de metales de transición (Ni y Co), desarrollando un método de síntesis, sencillo, rápido y económico.

Recientemente el grupo de investigación de Arne Thomas ⁽³⁾ desarrollo un método para sintetizar nanocompuestos de metales de transición a partir de precursores (diciano)metalados. Este nuevo método consiste en calcinar sales compuestas por un anión tetrakis(diacianamida)cobalto ([Co(dca)₄]²⁻) y un contraión de naturaleza orgánica. El proceso de calcinado se llevo a cabo bajo un flujo constante de gas argón,

con una rampa de temperatura de $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ y con una temperatura máxima de 1000°C , temperatura a la que se mantuvo durante una hora, y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El estudio llevado a cabo en este trabajo siguió un método de síntesis similar, también apoyado en la síntesis de estos mismos compuestos realizado con anterioridad en el Grupo de Química del Estado Sólido de la Facultad de Ciencias de la UDC.

4.2.1 Análisis termogravimétrico de los precursores y la síntesis de las CMNPs

Para conocer el comportamiento térmico de los compuestos precursores se realizó un análisis termogravimétrico, en atmósfera inerte de nitrógeno. Como se ha quedado explicado en el apartado de instrumentación y métodos, el análisis térmico se realizó desde temperatura ambiente hasta 900°C , con una rampa de temperatura de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

En la figura 5 pueden verse los cambios de peso con respecto a la temperatura para el compuesto de $[\text{TPra}][\text{Ni}(\text{dca})_3]$.

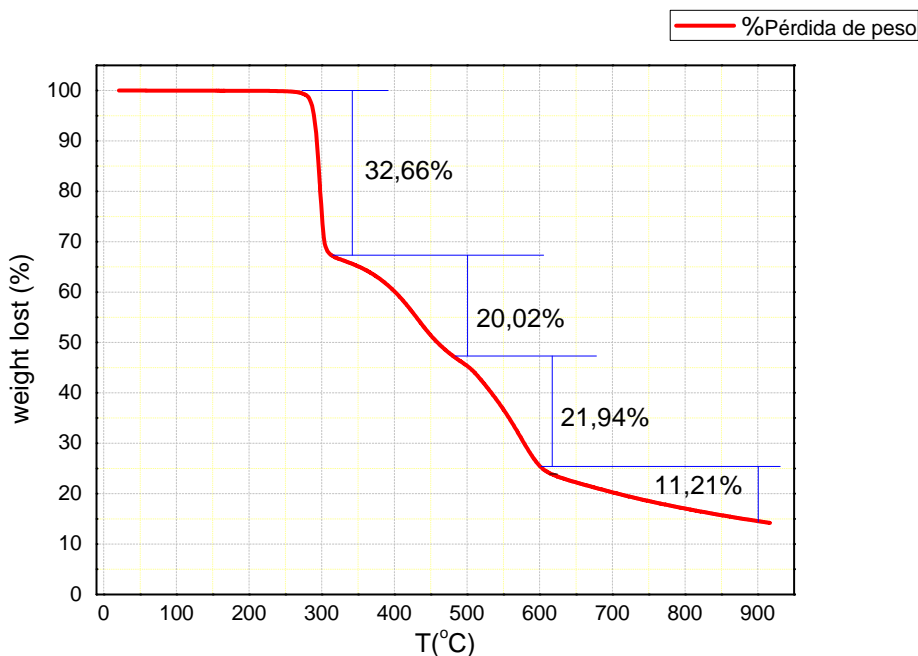


Figura.5- TGA del compuesto $(\text{TPra})[\text{Ni}(\text{dca})_3]$

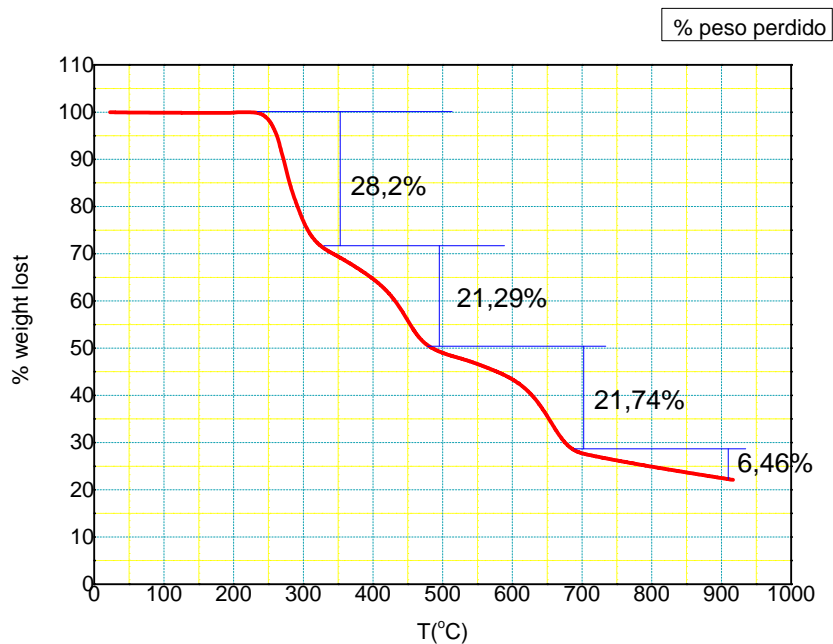


Figura.6- TGA del compuesto (TPra)[Co(dca)₃]

A la vista de los TGA representados en las figuras 5 y 6 observamos la estabilidad que presentan estos dos compuestos dependiendo de la temperatura, y además mediante cálculos estequiométricos es posible calcular la cantidad de moléculas que se pierden en cada tramo de las gráficas.

En primer lugar se observa que el compuesto es estable hasta los casi 300⁰C y en su homólogo de cobalto la estabilidad se mantiene hasta una temperatura de 250⁰C. La descomposición no se ha completado, ya que los compuestos siguen perdiendo peso cuando dejamos de hacer la medida a 900⁰C.

- La primera pérdida de peso de 32.66% (Ni) y 28.2% (Co) es equivalente a la pérdida de 0.6 moléculas de dicianamida y 0.6 moléculas de tetrapropilamonio.
- La segunda pérdida de peso de 20.02%(Ni) y 21.29% (Co) se equipara con la pérdida de 0.4 moléculas de dicianamida y 0.4 moléculas del catión tetrapropilamonio y una pequeña cantidad de amonio, en torno a 0.1 moléculas de amonio.

- La tercera pérdida de 21.94% (Ni) y 21.74% es provocada por la pérdida de 1 molécula de dicianamida y 1.5 moléculas de el catión tetrapropilamonio.
- En la cuarta pérdida de 11.21% (Ni) y 6.46% (Co) se siguen desprendiendo en torno a 0.5 moléculas de dicianamida.

Las pérdidas de peso han sido interpretadas mediante la comparación con el trabajo de fin de máster de Juan Manuel Bermúdez García ⁽⁴⁾, en el cual se sintetizaron los mismos compuestos que en la primera parte de este trabajo. A la vista de los resultados obtenidos en ese trabajo hemos sido capaces de asignar las moléculas que se pierden en cada tramo.

Gracias a los resultados obtenidos podemos deducir que el material resultante está formado completamente por carbono y níquel o cobalto. A medida que se calienta el compuesto este pierde moléculas dicianamida y tetrapropilamonio y el Ni^{+2} y Co^{+2} se reducen a Ni y Co en estado fundamental.

4.2.2 Caracterización de las nanopartículas.

Difracción de rayos X de polvo cristalino.

Ni@C

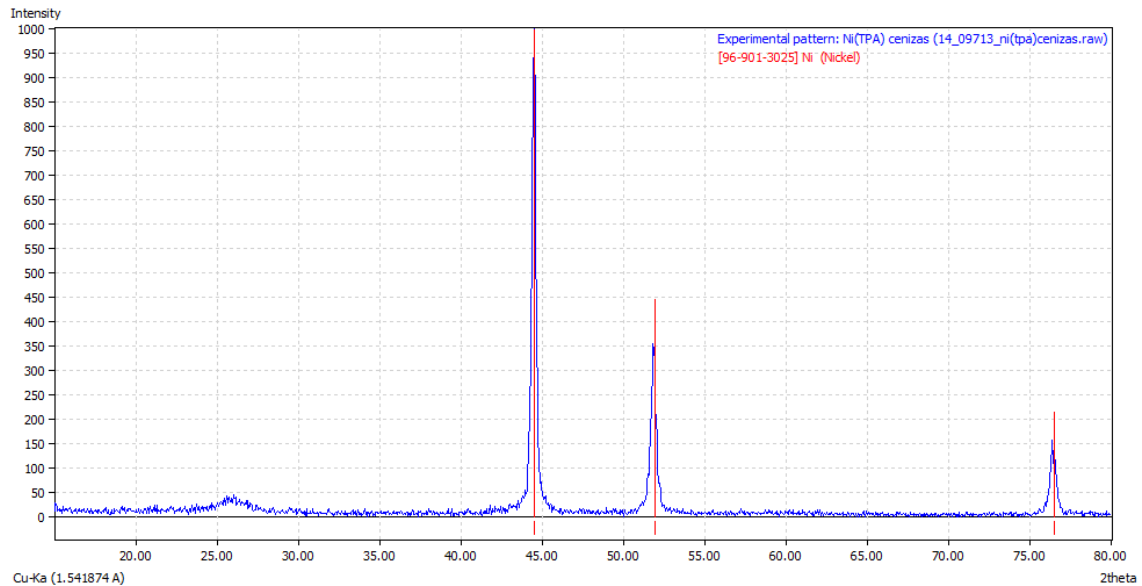


Figura.7- Difractograma de Ni@C comparado con patrón de Ni

Los máximos de difracción obtenidos en el análisis mediante rayos x de la muestra coinciden con los picos del difractograma simulado para el Ni, observando los picos característicos del mismo para valores de 2Θ de 45, 52 y 76 (fig 7). También aparece un máximo a 26 que presumiblemente corresponde a la señal que da el carbono, para comprobarlo lo compararemos con el patrón obtenido para este elemento (fig.8).

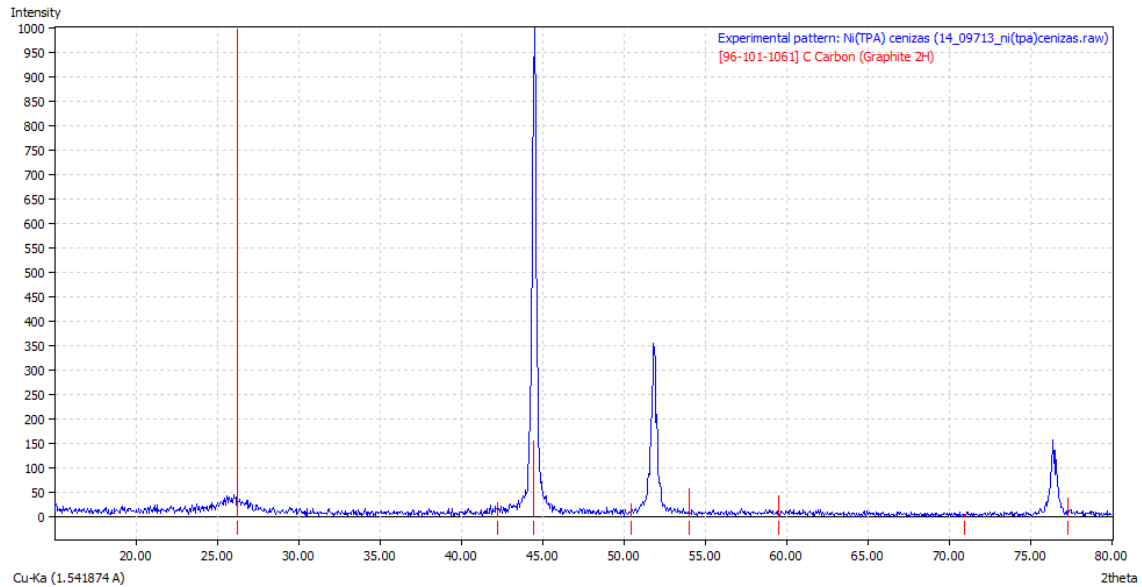


Figura.8- Difractograma de Ni@C, comparado con el patrón de C.

Podemos observar que efectivamente este máximo coincide con el máximo de difracción del carbono grafito.

Co@C

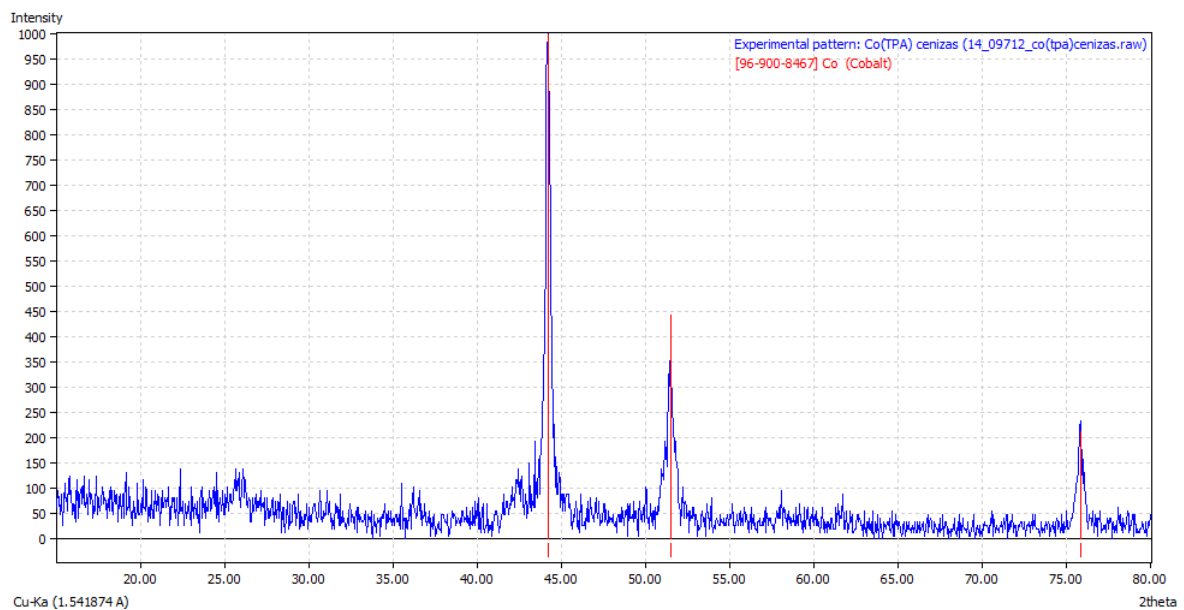


Figura.9- Difractograma de Co@C comparado con patrón de Co.

Con la comparación de máximos para el patrón simulado confirmamos que la fase que hemos obtenido corresponde con el cobalto en la figura 9. Para demostrar la presencia de carbono en esta fase vamos a comparar este difractograma (en la figura 10) con el patrón del carbono de la misma manera que en el caso de níquel, obteniendo:

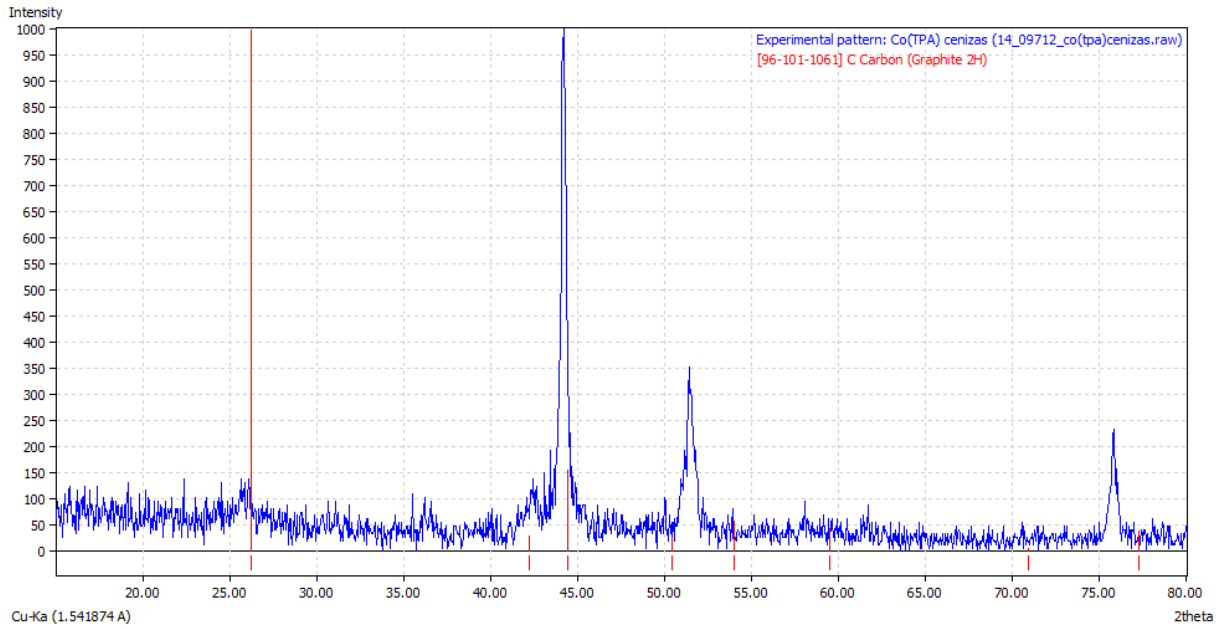


Figura.10- Difractograma de Co@C comparado con patrón de C.

Mediante la figura 10 confirmamos la presencia de carbono en la fase obtenida.

Microscopía de transmisión electrónica (MET).

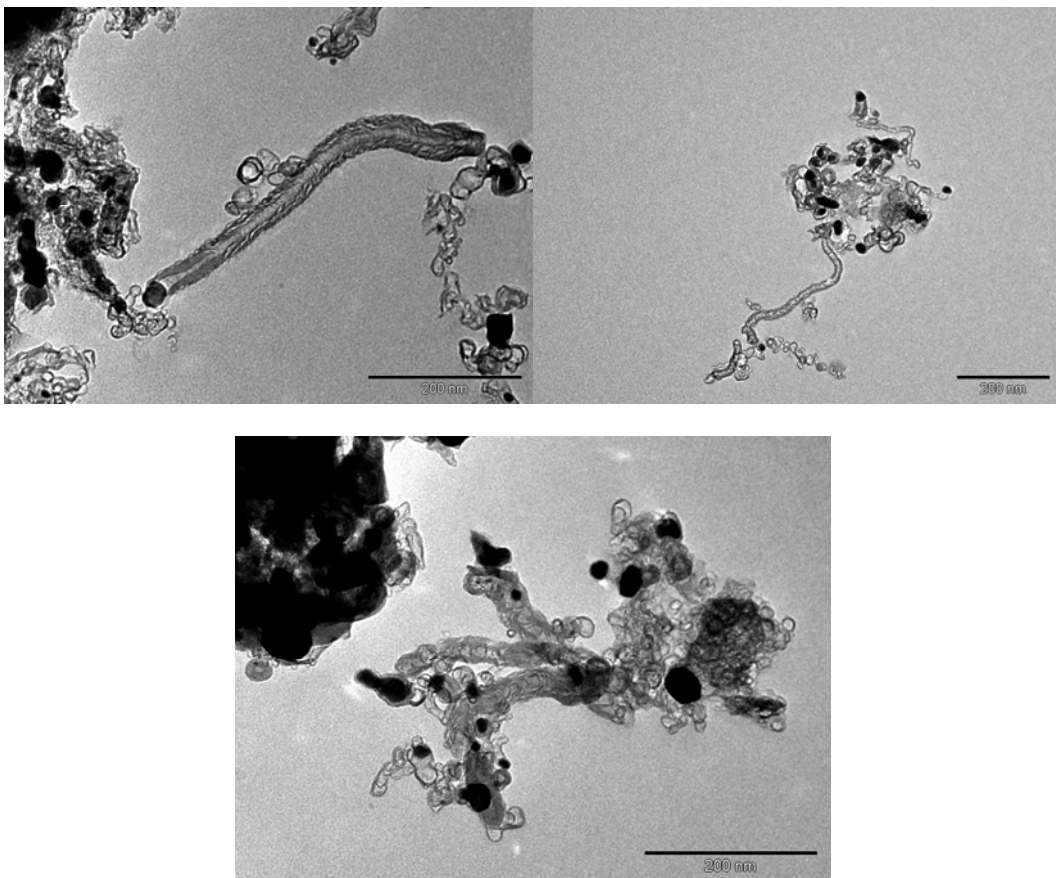


Figura.11- Fotografías tomadas con el microscopio de transmisión JEOL JEM 1010 de la muestra Ni@C

Las nanopartículas de níquel (correspondientes a las motas oscuras de la imagen en la figura 11) aparecen ocluidas en los nanotubos de carbono, que tienen una longitud que oscila entre los 300 nm y los 400 nm. El grado de aglomeración de nanopartículas en la muestra varía dependiendo de la región de muestra que se esté observando, siendo éste alto en algunas zonas (por ejemplo en la última fotografía, se puede observar una zona oscura a la izquierda que corresponde con una aglomeración de nanopartículas)

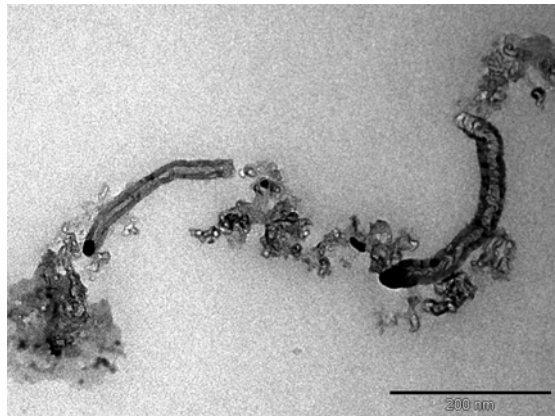
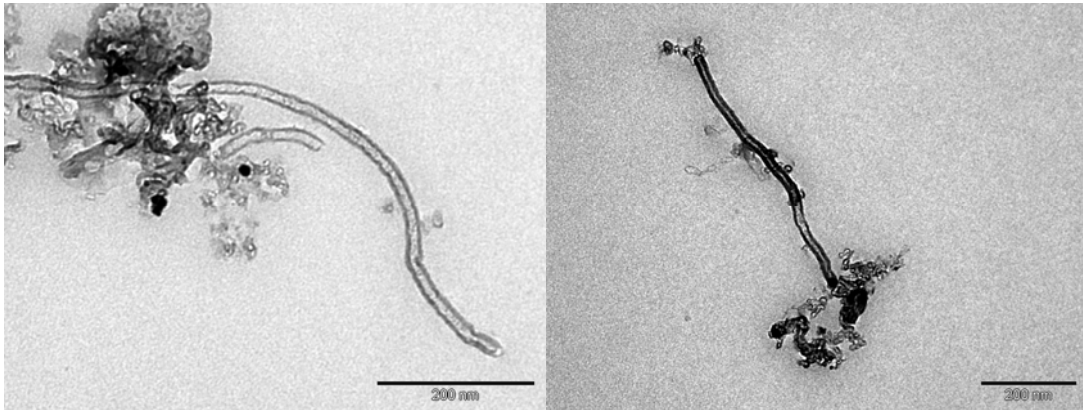


Figura 12- Imágenes tomadas de las cenizas de Co@C, con el microscopio de transmisión.

Igual que en la muestra de níquel, en la de cobalto (figura 12) también se observan la formación de nanotubos de carbono ocluyendo a partículas de cobalto. En este caso los nanotubos de carbono son de un tamaño ligeramente mayor, variando entre unos 300 y 600 nm. El grado de aglomeración de las nanopartículas es menor que en la muestra de níquel.

No ha sido posible obtener gran número de nanopartículas mediante este método, debido a que la calcinación se ha llevado a cabo en el ATG, y la cantidad de muestra está limitada en el análisis termogravimétrico.

Este resultado permite, sin embargo, establecer las condiciones de síntesis de los MOF de fórmula [TPrA][M(dca)₃], (M: Co, Ni), para posteriormente obtener mayores cantidades por calcinación utilizando el horno tubular.

4.3 MOFs con ligandos formiato [CH₃NH₃][Ni(HCOO)₃]

4.3.1 Síntesis

Para la obtención de [CH₃NH₃][Ni(HCOO)₃] se parte de una mezcla estequiométrica 1 mmol CH₃NH₃⁺, 1 mmol Ni⁺² y 3 mmoles de CH₃NH₂·HCl. Las cantidades utilizadas aparecen indicadas en la tabla 3.

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	Equivalentes
NiCl ₂	agua	9	1	0,1296	1
NaHCOO	agua	9	3	0,2040	3
CH ₃ NH ₂ ·HCl	agua	6	1	0,0675	1

Tabla.3.

El método utilizado para la síntesis de este compuesto será el solvotermal. Calculamos las cantidades iniciales de los reactivos para la síntesis por triplicado. El tratamiento térmico se lleva a cabo durante 48 horas a una temperatura de 140⁰C.

Procedimiento experimental:

En primer lugar se pesan las cantidades calculadas de los reactivos iniciales y cada una se disuelve en el volumen correspondiente de agua, con la ayuda del baño de ultrasonidos. A continuación se añade en cada uno de los tres reactores:

- 3 ml de la disolución de NiCl₂
- 3 ml de la disolución de NaHCOO
- 2 ml de la disolución de CH₃NH₂·HCl
- Además se añadirán 8 ml de metilformamida

Una vez incorporadas las disoluciones a los reactores se introducen en las carcasas metálicas y se cierran. Se introducen los autoclaves en el horno y se someten a 48 horas de tratamiento térmico a 140⁰C.

Pasado este periodo se abren los autoclaves y observamos la formación de pequeños cristales verdes. Se filtran a vacío los cristales y se separan las aguas madres en dos cristalizadores, durante 1 semana. Tras esta semana no se forman más cristales.

Al observar los cristales en el microscopio óptico se observa que estos tienen una morfología irregular y que además aparecen excesivamente maclados.

2ª síntesis:

Tal y como se ha explicado en el apartado 2, uno de los objetivos principales de esta síntesis es la obtención de cristales grandes y con morfología regular que permitan su utilización para obtener medidas físicas.

Para favorecer una buena cristalización se reducirá el tiempo de tratamiento térmico durante la síntesis solvotermal.

El procedimiento experimental se realizará de la misma manera que en el caso anterior con la única diferencia de que el tratamiento térmico será de 24 horas (la temperatura será de nuevo 140°C).

Una vez enfriados los autoclaves los abrimos y filtramos los cristales a vacío.

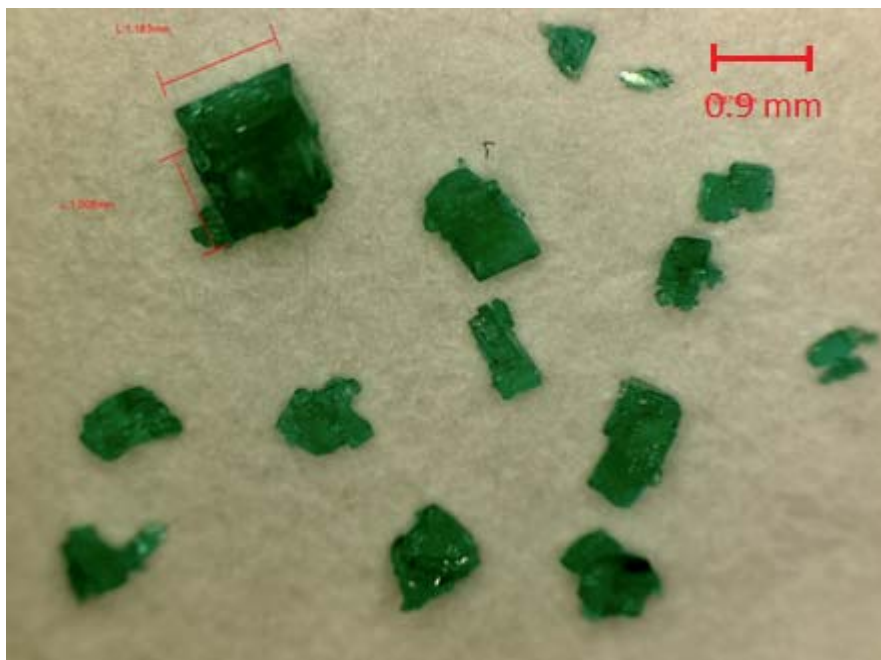
4.3.2 Caracterización.**Microscopía óptica:**

Figura.13 – Cristales obtenidos en la síntesis solvotermal 48 horas

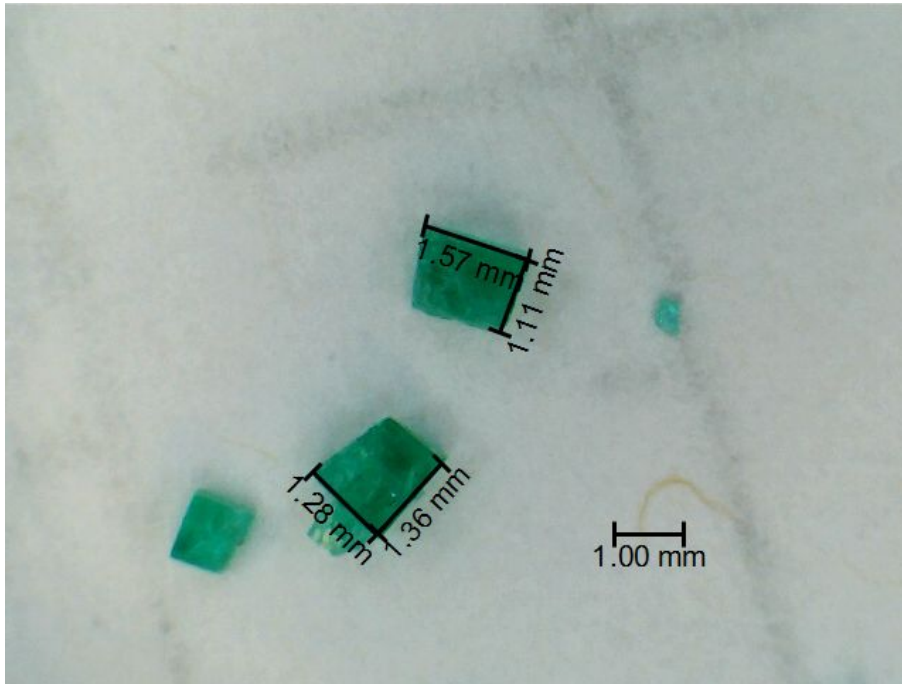


Figura.14- Fotos de los cristales de $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ obtenidos con tratamiento solvotermal 24 horas.

Los cristales formados durante la primera síntesis programada a 48 horas (Figura 13) son de color verde de tamaño heterogéneo y que oscila entre 0.5 mm de arista y 1 mm, aproximadamente. La morfología de estos cristales irregular y además presentan defectos internos.

En la síntesis solvotermal programada a 24 horas, los cristales formados tienen un tamaño y una morfología más regular. Y tal y como se esperaba la calidad de estos es mejor que en el primer intento, presentando estos menos defectos internos. (Figura 14)

Difracción de rayos X de polvo cristalino

El difractograma, en la figura 15, presenta intensidades altas en sus picos, lo que indica que la muestra es cristalina.

- Todos los máximos coinciden con los del difractograma de referencia. Aunque aparecen desplazadas ligeramente hacia la derecha en el eje de 2θ , esta desviación es sistemática en todos los picos, así que puede ser atribuida a un error instrumental. Podemos concluir que la fase cristalina es la esperada para el compuesto $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$

- El difractograma no presenta ni ruido ni “background” con lo que no hay presencia de fase no cristalina.

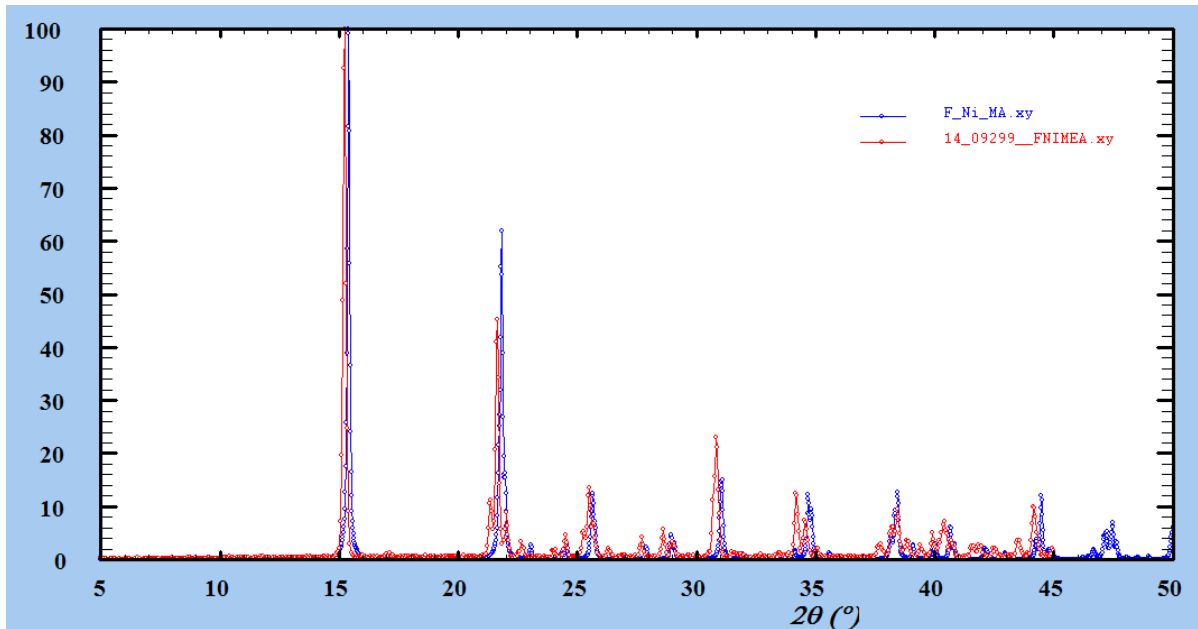


Figura 15- Difractograma de $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$

La síntesis de 24 horas del MOF $[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ es la que presenta mejores resultados obteniendo cristales de tamaño y calidad adecuados para el estudio de propiedades físicas.

4.4 MOFs porosos [Co₂(NH₂- bdc)₂(dabco)][G]; (G: DMF)

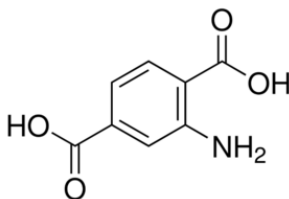
4.4.1. Síntesis

Como se ha indicado en el apartado 2., los objetivos buscados para este compuesto son, en primer lugar realizar la síntesis de una manera reproducible, es decir, establecer un método efectivo y que se pueda repetir de manera fiable. A continuación trataremos de establecer unas condiciones que nos permitan obtener el compuesto en el menor tiempo posible, con el consiguiente ahorro energético asociado. Por último se realizará un escalado de la síntesis bajo estas condiciones optimizadas para la obtención de Co₂(NH₂-bdc)₂(dabco).

Con la finalidad de cumplir estos objetivos, se han realizado sucesivas síntesis mediante el método solvotermal.

Los reactivos de partida utilizados son:

- Nitrato de cobalto hexahidratado Co(NH₃)₂.6H₂O (Aldrich 98% A.C.S reagent)
- Ácido 2-amino tereftálico, NH₂-bdc (Aldrich 98%)



- 1,4-Diazabicyclo[2.2.2] octane, dabco (Aldrich)



El disolvente para esta reacción es el DMF (dimetilformaldehído).

Procedimiento experimental:

La primera serie de síntesis irá orientada a establecer un método que establezca unas condiciones concretas mediante los cuales el compuesto se obtenga de manera controlada y reproducible. Buscamos mejorar la calidad de los cristales obtenidos, con el propósito de que sean de morfología tubular en el mayor número posible.

-Primera síntesis:

El procedimiento experimental anteriormente descrito para la síntesis de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$ establecía unas condiciones de reacción que se han tomado como punto de partida para realizar el primer experimento.

Las cantidades necesarias están especificadas en la tabla 4.

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	Equivalentes
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	DMF	60	7,2	2,0952	1
$\text{NH}_2\text{-bdc}$	DMF	60	7,2	1,3004	1
Dabco	DMF	60	11,4	1,2786	1,6

Tabla 4

Pesamos las cantidades indicadas en la tabla 4 y por separado disolvemos cada reactivo en 60 ml de DMF. Una vez disueltos todos los reactivos incorporamos las disoluciones de $\text{NH}_2\text{-bdc}$ y dabco en un vaso de precipitados con agitación térmica durante 15 minutos. Pasado este tiempo añadimos la disolución de nitrato de cobalto hexahidratado al mismo vaso (observamos la aparición de un gel violeta que desaparece instantáneamente con la agitación). Al cabo de 40 minutos observamos que la disolución ha cambiado de color de violeta a verde. Dejamos la mezcla de los reactivos agitando a temperatura ambiente durante 4 horas.

Podemos observar la aparición de un precipitado verde. Filtramos a vacío este precipitado, que puede ser debido al exceso de dabco, pero también puede ser el producto que estamos buscando pero en una fase amorfa. El filtrado tiene un color morado fuerte.

La siguiente etapa en el proceso de síntesis, será separar 30 ml de la disolución en cada una de los seis recipientes de teflón que utilizaremos como reactores. Montamos los reactores introduciendo los reactores en cada uno de los autoclaves, asegurando de que están bien cerrados.

Se meten los autoclaves en la estufa y se someten a un tratamiento térmico a 120°C durante 72 horas.

Pasado este tiempo retiramos los reactores de la estufa, y observamos la aparición de una fase cristalina con forma de agujas negras. Filtramos estas agujas a vacío lavándolas con DMF fresco. Introducimos las agujas procedentes de cada una de las bombas en 6 viales diferentes con DMF, ya que estas agujas no son estables al aire.

Durante los próximos tres días se cambia el disolvente de los viales. Para lavar los cristales.

4.4.2 Caracterización:

Microscopía óptica.

Se observaron los cristales con un microscopio óptico digital. Se obtuvieron las siguientes fotografías: (figuras 16 y 17)

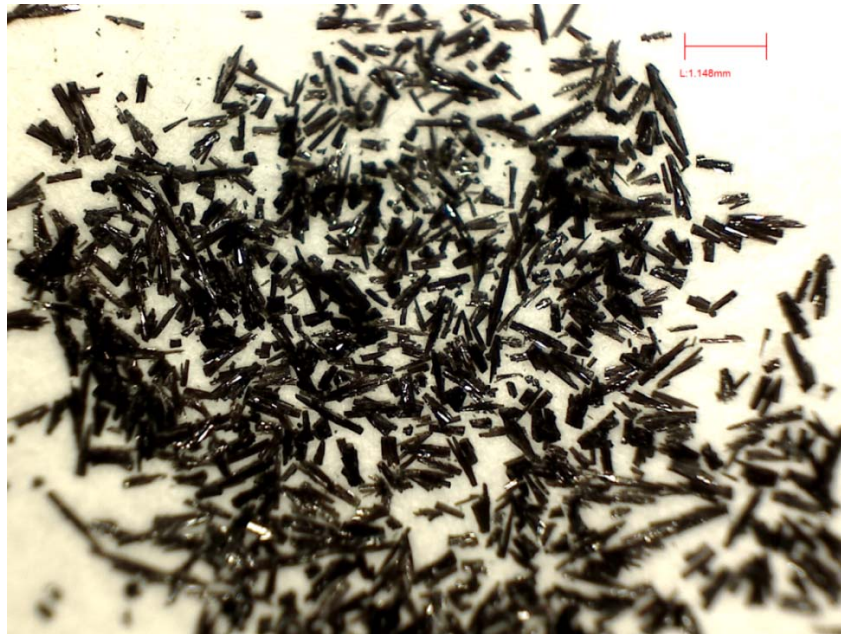


Figura.16- $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ mediante síntesis solvotermal (120°C , 72 horas)



Figura 17 - $[\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})]$ mediante síntesis solvotermal (120°C , 72 horas)

Los cristales de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$ cristalizaron en forma de agujas negras de más o menos un milímetro de longitud. En la figura 4 podemos observar lo que podría ser un

crecimiento radial de las agujas a partir de un punto central creando formas características tipo “diente de león”.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Tras un primer acercamiento a la morfología de estos cristales vamos a caracterizar los mismos mediante microscopía electrónica de alta resolución. Esta técnica de microscopía nos permitirá observar la estructura de los cristales formados a tamaño micrométrico.

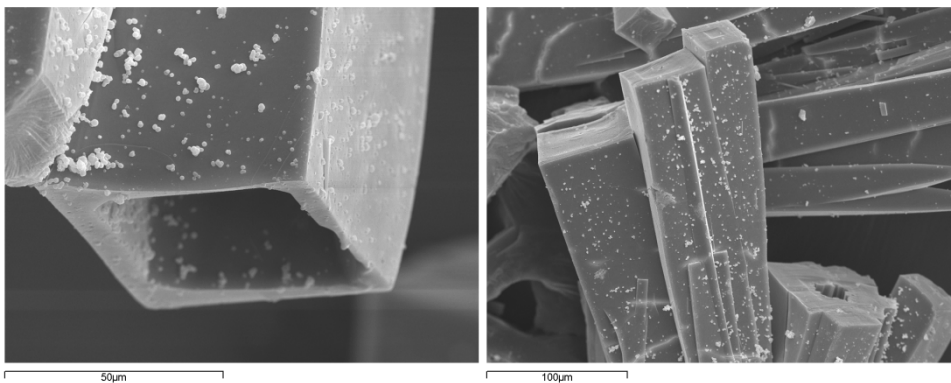


Figura. 18- Fotografías tomadas con el MEB para la muestra sintetizada en 72 h.

Podemos observar en la figura 18 que el material está compuesto por microtubos, sin embargo la selectividad de estos tubos no es muy alta. También pueden verse mediante esta prueba, estructuras de morfología con forma de aguja, pero no huecas (figura de la derecha).

Difracción de rayos X de polvo cristalino

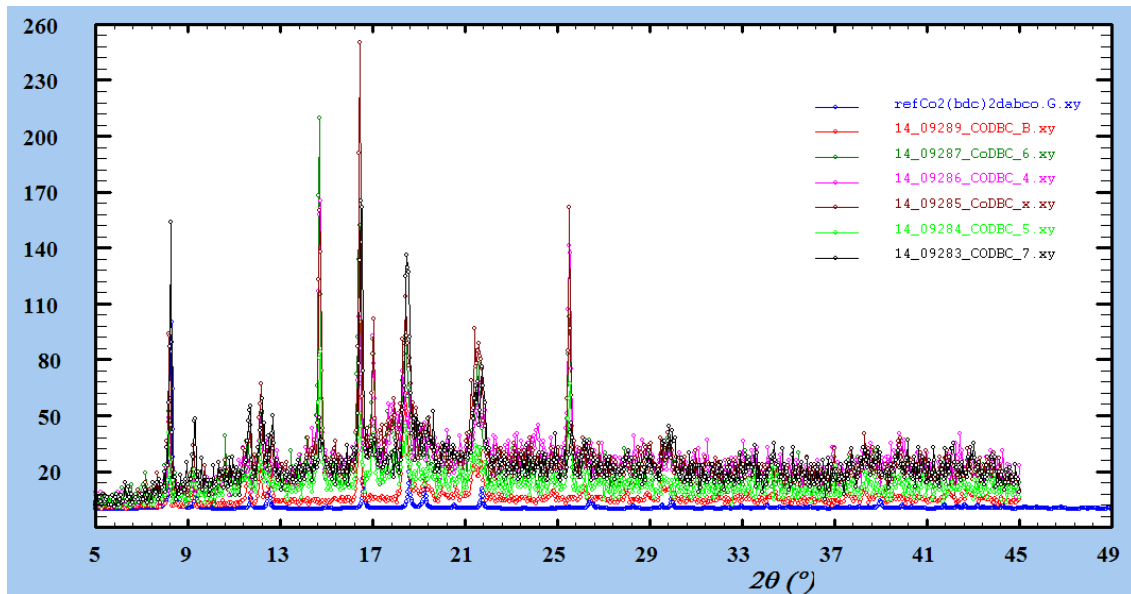


Figura.19- Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-dbc})_2(\text{dabco})$ (72 horas)

Cada uno de los 6 reactores en los que se ha separado la disolución tienen las etiquetas de $\text{Co}(\text{dbc})_4$, $\text{Co}(\text{dbc})_5$, $\text{Co}(\text{dbc})_6$, $\text{Co}(\text{dbc})_7$, $\text{Co}(\text{dbc})_B$ y $\text{Co}(\text{dbc})_X$. Cada uno de ellos ha sido sometido al mismo tratamiento térmico en la estufa.

Mediante la comparación de los difractogramas en la figura 19 podemos observar dos tendencias en cuanto los resultados. Por un lado los del $\text{Co}(\text{dbc})_7$ y $\text{Co}(\text{dbc})_B$, para los que:

- Las intensidades de los máximos son muy bajas y varían entre 600 cuentas y 150 para los distintos difractogramas. Esto puede ser debido a que la cantidad de muestra sobre el porta no sea suficiente o no se haya colocado siempre la misma cantidad de compuesto a la hora de realizar las medidas.
- Los máximos de difracción aparecen en los mismos valores de 2θ comparándolo con el difractograma simulado. Este hecho demuestra la presencia de fase cristalina esperada.
- Background. Presencia de fase no cristalina.

Y por otro lado el resto de difractogramas, es decir, los de las muestras $\text{Co}(\text{dbc})_4$, $\text{Co}(\text{dbc})_5$, $\text{Co}(\text{dbc})_6$, $\text{Co}(\text{dbc})_X$.

- Las intensidades son de nuevo muy bajas para todas las muestras analizadas.
- En el difractograma obtenido se observan los máximos más intensos presentes en el de referencia (para los mismos valores de 2θ), pero

también aparecen nuevos máximos que ponen de manifiesto la presencia de impurezas en la fase cristalina.

- “Background”. Presencia de fase amorfa no cristalina.

A continuación se presentan difractogramas representativos de cada comportamiento comparados con el difractograma simulado para este compuesto. Figuras 20 y 21.

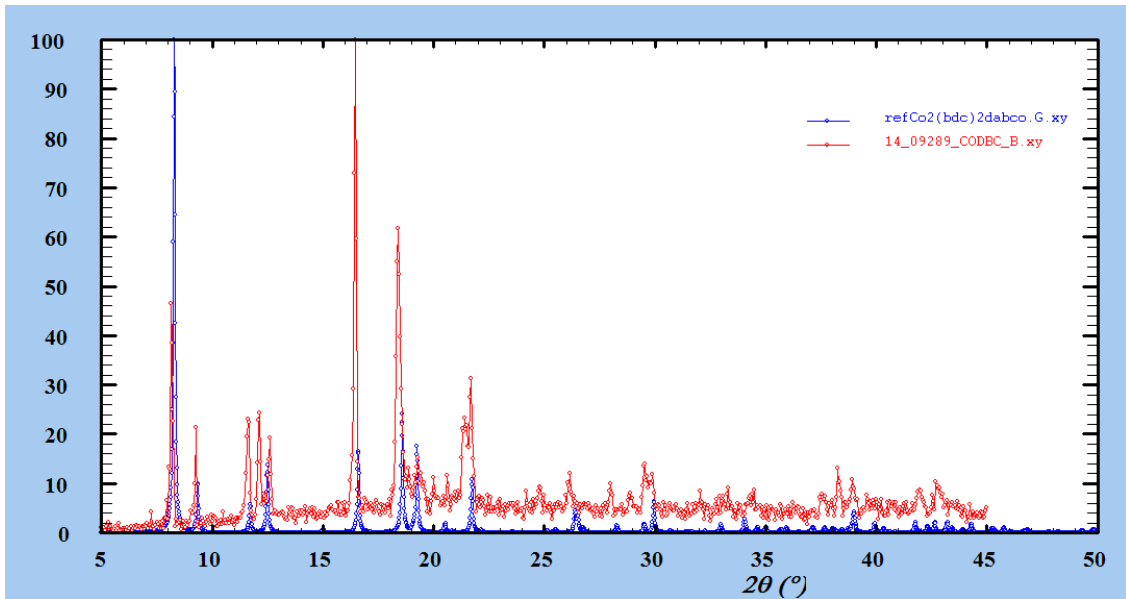


Figura 20- Difractograma del Co(bdc)B.

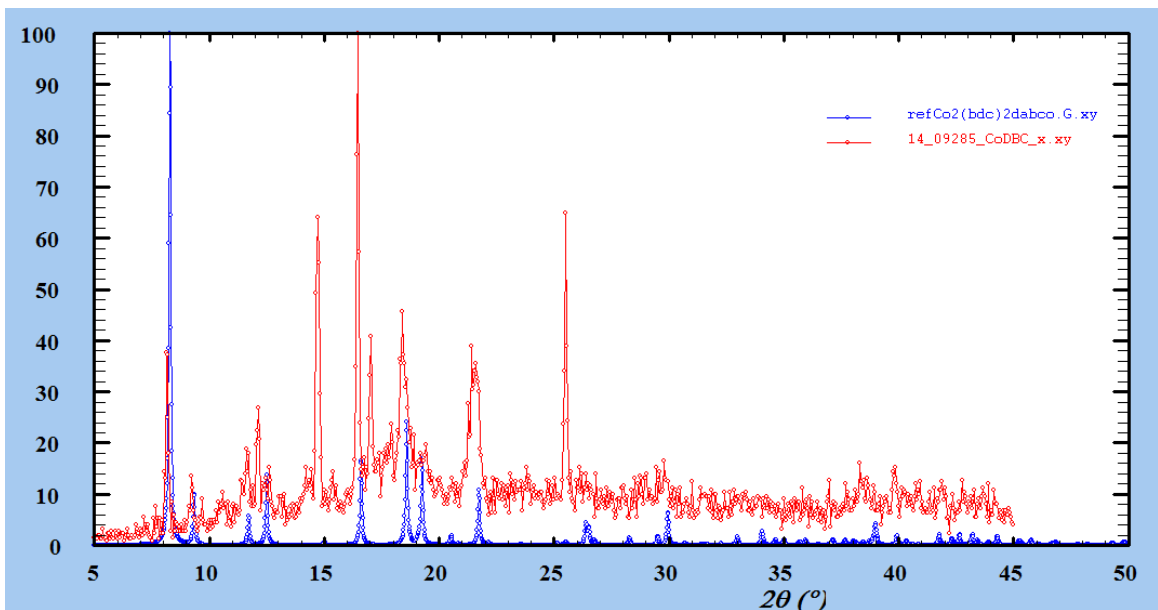


Figura 21- Difractograma del Co(bdc)X.

A la vista de los resultados obtenidos podemos concluir que en estas condiciones, la síntesis tiene una reproducibilidad limitada.

4.4.3. 2ª síntesis y 3ª síntesis

A la vista de los resultados mediante microscopía electrónica de alta resolución de las agujas de la primera síntesis se va a realizar un estudio de la calidad de las agujas obtenidas variando el tiempo durante el proceso solvotermal. Además, como se ha mencionado arriba, trataremos de optimizar la síntesis mediante la reducción del tiempo del proceso solvotermal.

Para llevar a cabo estos objetivos se modificaran los tiempos de reacción a 48, y a 24 horas.

Procedimiento experimental.

Las cantidades iniciales de los reactivos se reducirán a la mitad en cada una de las síntesis y están especificadas en la tabla 4.

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	Equivalentes
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	DMF	30	3,6	1,0476	1
NH ₂ -bdc	DMF	30	3,6	0,6522	1
Dabco	DMF	30	5,7	0,6393	1,6

Tabla 5

La manera de proceder será igual que en la primera síntesis. Una vez pesadas las cantidades necesarias y mezcladas las disoluciones en DMF de los reactivos, observamos de nuevo el cambio de color de violeta a verde una vez que todos los reactivos se someten a agitación, y transcurridos más o menos 30 minutos. También observamos la formación de una fase amorfa tras la agitación de la disolución durante 4 horas. Separamos de nuevo este precipitado mediante filtración a vacío y nos quedamos con el filtrado de color rosa.

Separamos la mezcla de los reactivos en 3 autoclaves diferentes. A continuación se introducen los reactores en la estufa, programando una rampa de calentamiento en la que se alcanzará una temperatura de 120^oC durante a 48 horas. Para la tanda de 24 horas se repite todo el proceso experimental anterior, esta vez programando la estufa para que permanezca a 120^oC durante 24 horas durante la rampa de calentamiento.

Cuando el tratamiento térmico ha terminado se abren los autoclaves y se filtran los cristales obtenidos a vacío lavándolos con DMF. Se introducen en tres viales diferentes con DMF.

Durante los próximos tres días se cambia el DMF dentro de los viales por disolvente fresco.

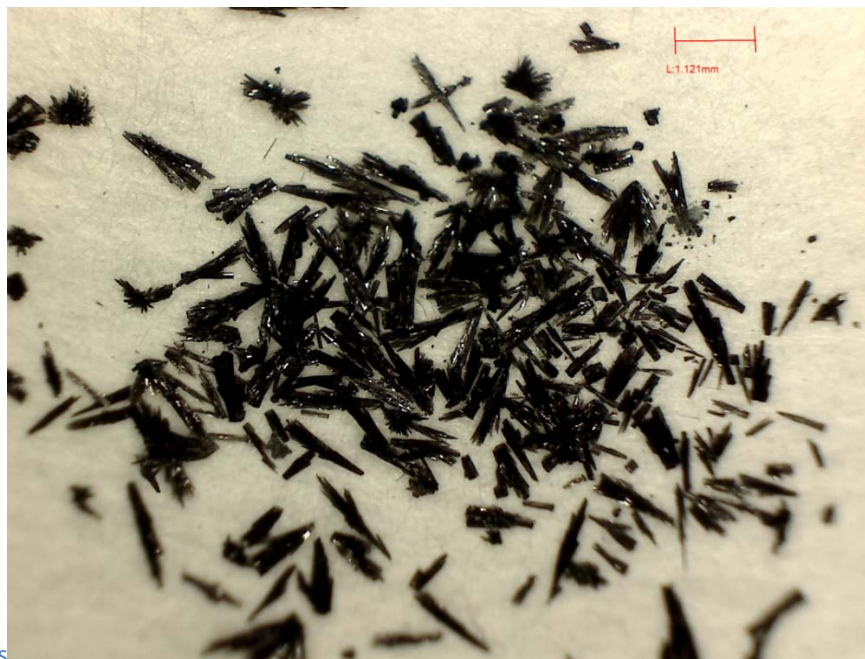
4.4.4 Caracterización.

Microscopía óptica.

Observando los cristales en el microscopio óptico (fig.22 y 23) podemos ver que los cristales han cristalizado en forma de agujas negras de más o menos un milímetro de longitud. La resolución de este microscopio no nos permite determinar la presencia de huecos en estos cristales. Utilizaremos un microscopio electrónico de alta resolución con el objetivo observar estos posible huecos en las agujas.



Fig.22- cristales de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$ durante la segunda



síntesis

Fig.23- cristales de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$ durante la segunda síntesis

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

- MEB 48 horas:

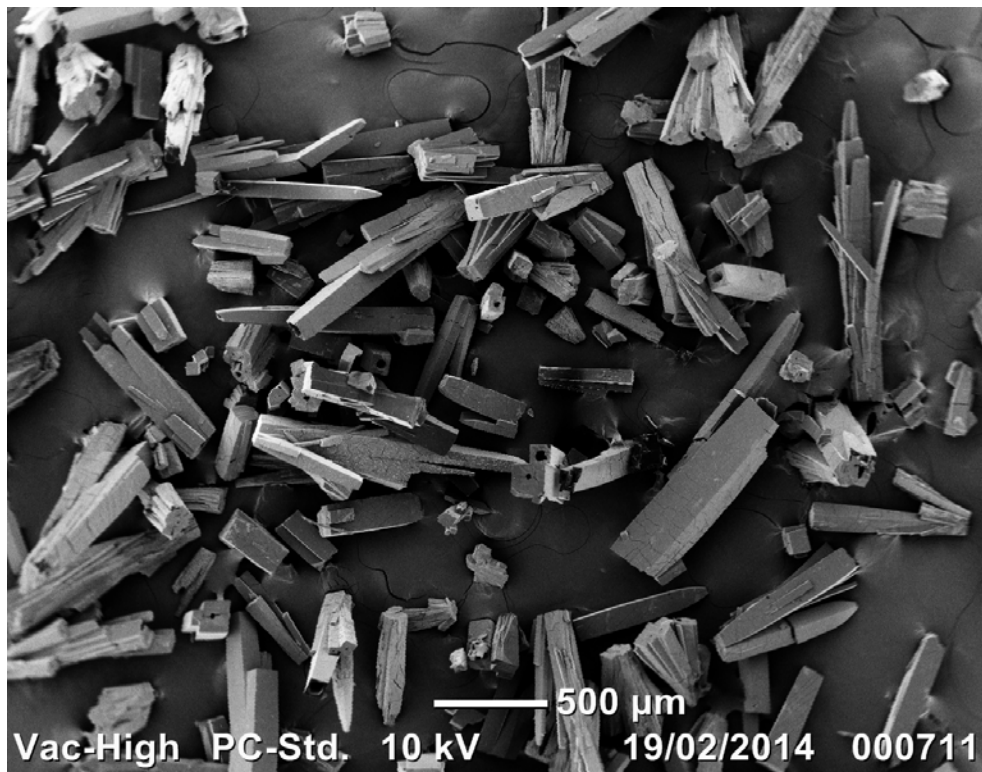


Fig.24- Foto panorámica tomada para la síntesis de 48 horas

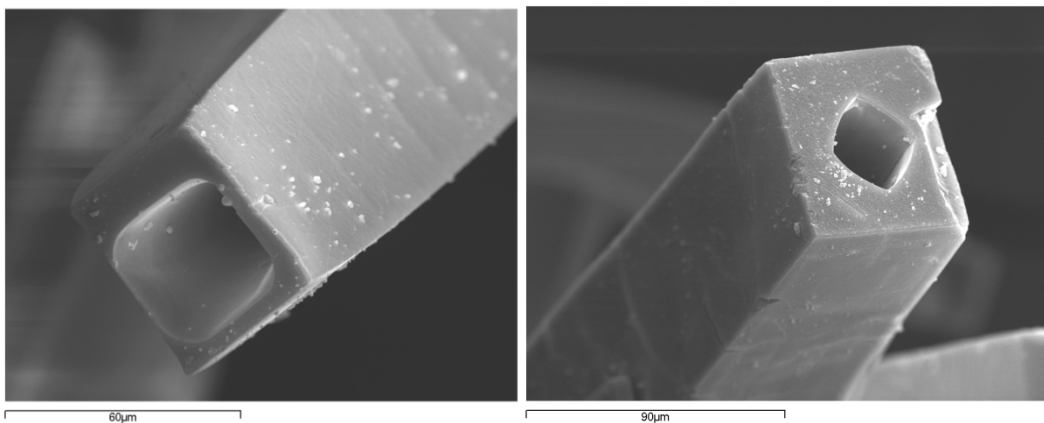


Fig.25- Foto en detalle de los huecos que presentan estas agujas en la síntesis de 48 horas.

Observando la figura 8 podemos observar que el número de huecos que presentan las agujas bajo estas condiciones de síntesis ha crecido de manera notable en relación con

los cristales formados en la primera síntesis. Además la aparición de estas estructuras tipo “diente de león” son inexistentes.

En la figura 9 podemos ver en detalle los huecos formados en los cristales, cuyo tamaño es variable pero siempre del orden de decenas de micras.

- MEB 24 horas:

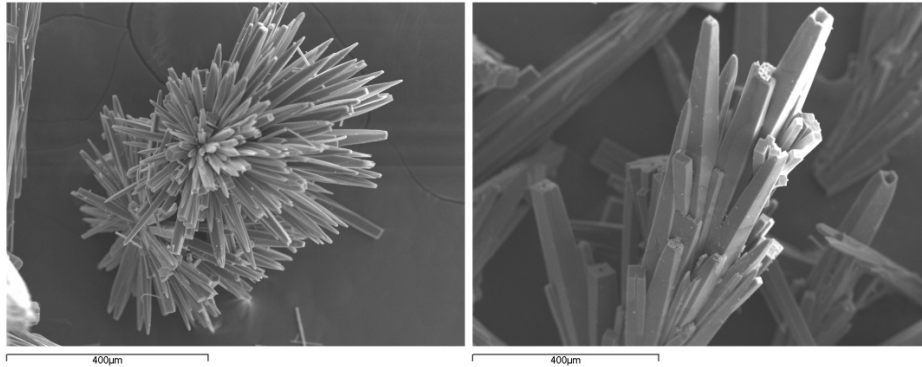


Fig.26- Foto de los cristales obtenidos a con la síntesis de 24 horas.

En la síntesis de 24 horas también podemos ver la formación de agujas tubulares, aunque estas son mucho menos cuantiosas (Figura.26). También aparecen estructuras formadas por agujas con un crecimiento que parece ser radial con origen en el mismo punto para todas las agujas (comportamiento observado por primera vez en la primera síntesis).

Difracción de rayos X de polvo cristalino.

Síntesis de 48 horas.

- Muestra A.48:
 - Las intensidades son muy bajas, en torno a 270 cuentas el pico más intenso.
 - Los máximos aparecen en los mismos valores de 2Θ que en el difractograma simulado para este compuesto. Esto nos indica que la fase cristalina que hemos obtenido coincide con la esperada.
 - Presencia de ruido y background, debido a la presencia de una fase amorfa no cristalina. (figura 27)

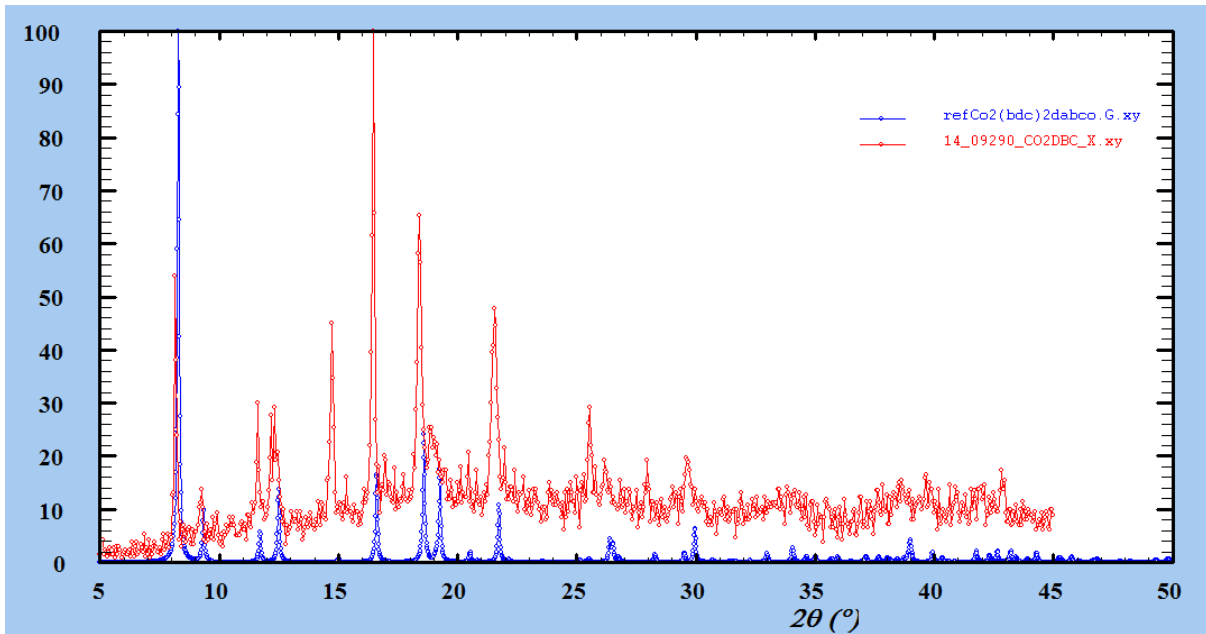


Figura 27 - Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$. 48 horas. Muestra A.48

- Muestra B.48 :
 - De nuevo las intensidades de los picos son muy bajas, siendo la máxima 140 cuentas.
 - Los máximos de difracción no coinciden con los observados en el difractograma de referencia. Esto nos indica que la fase cristalina obtenida no es la esperada.
 - Fuerte "background" que procede de una fase amorfa no cristalina.(fig 28)

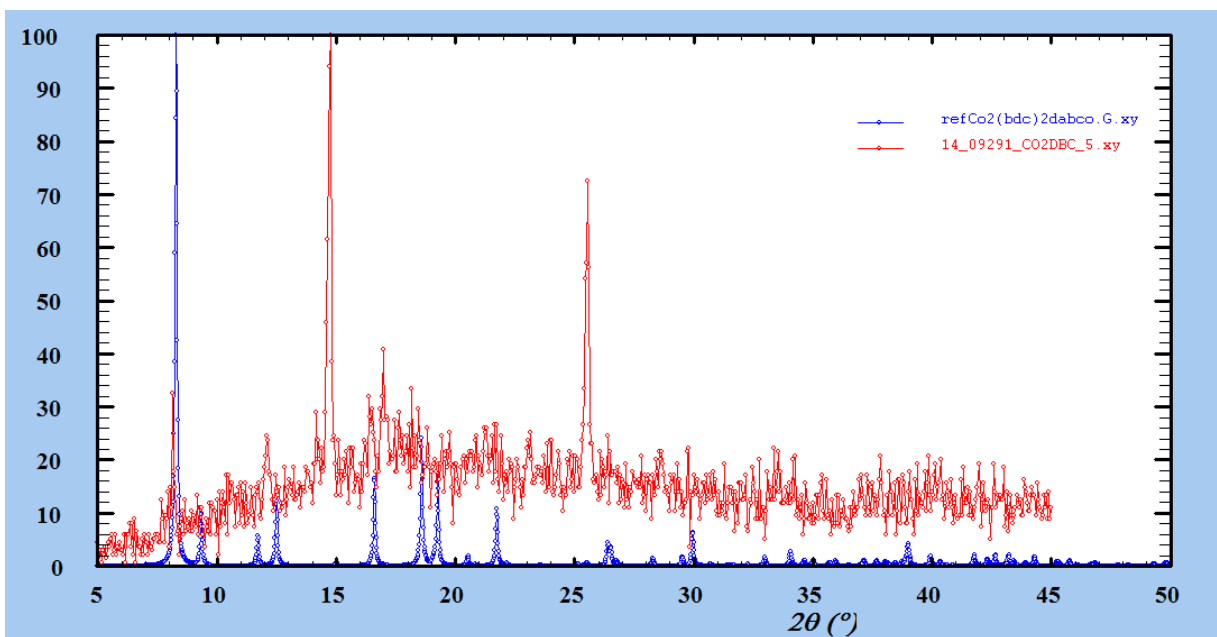


Figura 28- Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$. 48 horas. Muestra B.48

- Muestra C.48:
 - Las intensidades aparecen bajas.
 - Los picos más intensos del difractograma simulado coinciden con los observados en esta muestra.
 - Fuerte “background” que evidencia la presencia de una fase no cristalina.(fig 29)

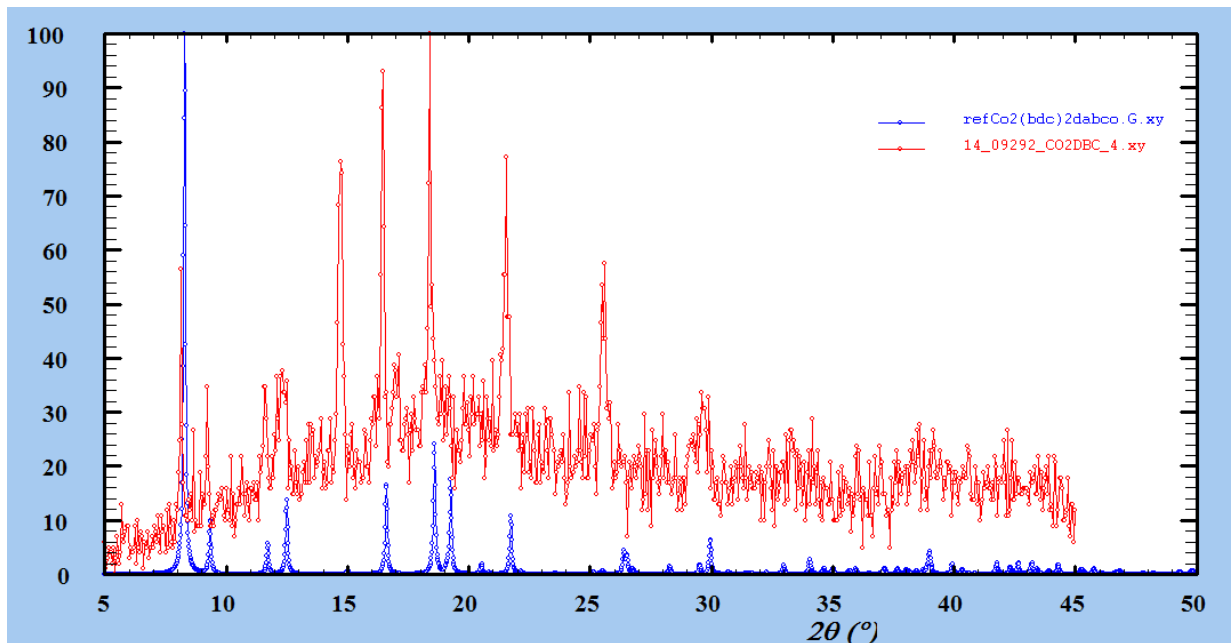


Figura 29- Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$. 48 horas. Muestra C.48

Síntesis de 24 horas.

- Muestra A.24 :
 - La intensidad del pico máximo es de 300 cuentas.
 - Todos los picos máximos coinciden con los del difractograma patrón en los mismos valores de 2Θ , lo que nos indica la presencia de la fase cristalina esperada.
 - Presenta “background”, con lo que podemos deducir que hay una fase amorfa.
(figura 30)

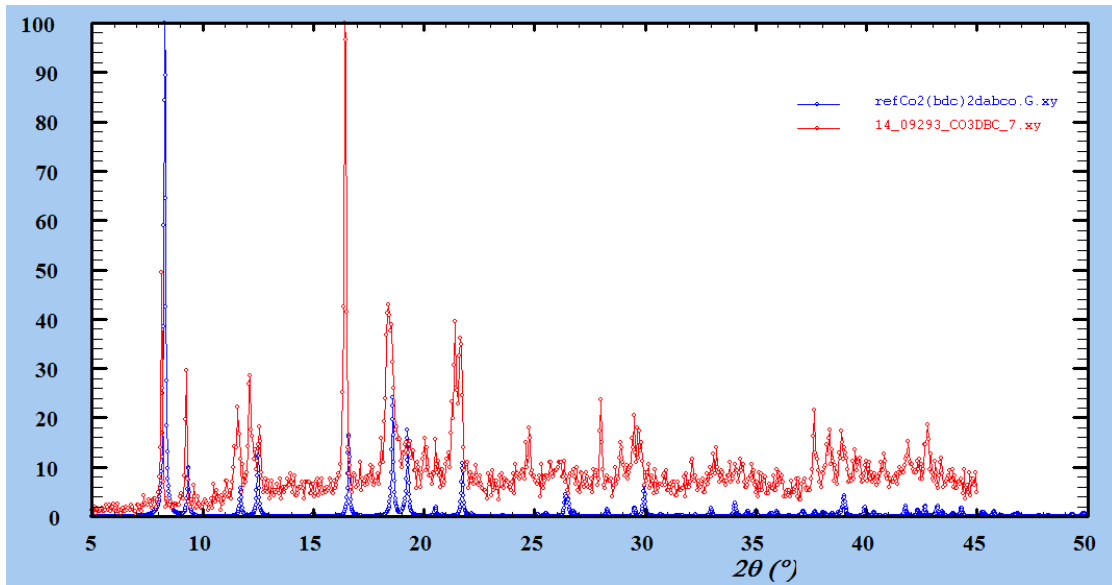


Figura 30- Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$. 24 horas. Muestra A.24

- Muestra B.24:
 - Presencia de varios picos intensos con el máximo en 270 cuentas.
 - Los máximos del difractograma de referencia coinciden con los del difractograma obtenido.
 - Presencia de ruido y fuerte "background" que indica que existe una fase amorfa. (figura 31)

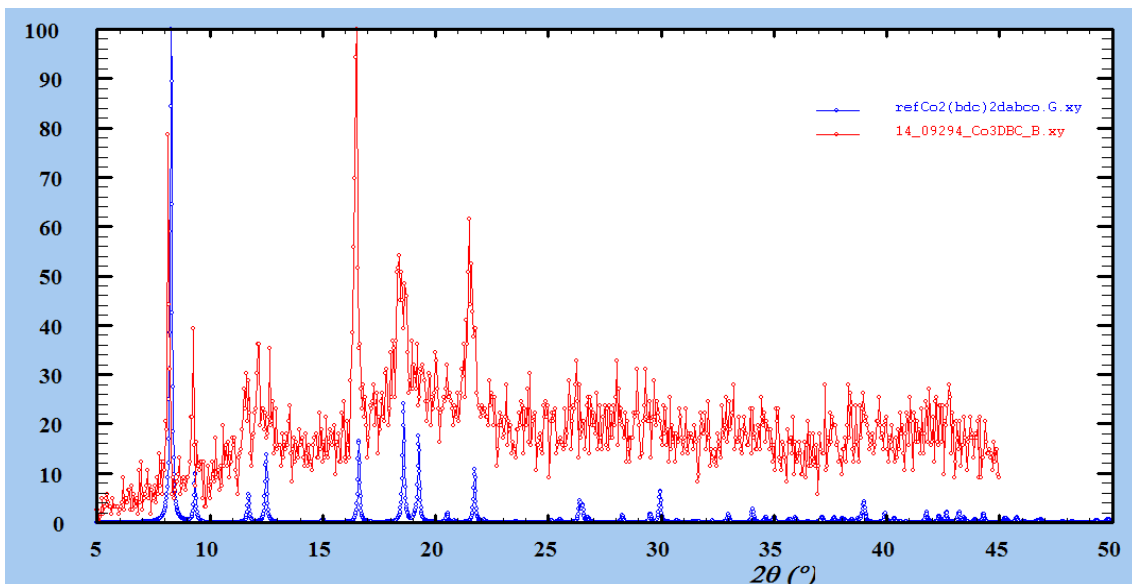


Figura 31- Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$. 24 horas. Muestra B.24

Muestra C.24 :

- Varios picos con intensidad máxima de 160 cuentas.
- Los máximos del difractograma de referencia coinciden con los del difractograma obtenido.
- Presencia de ruido y fuerte “background” que indica que existe una fase amorfa no cristalina.

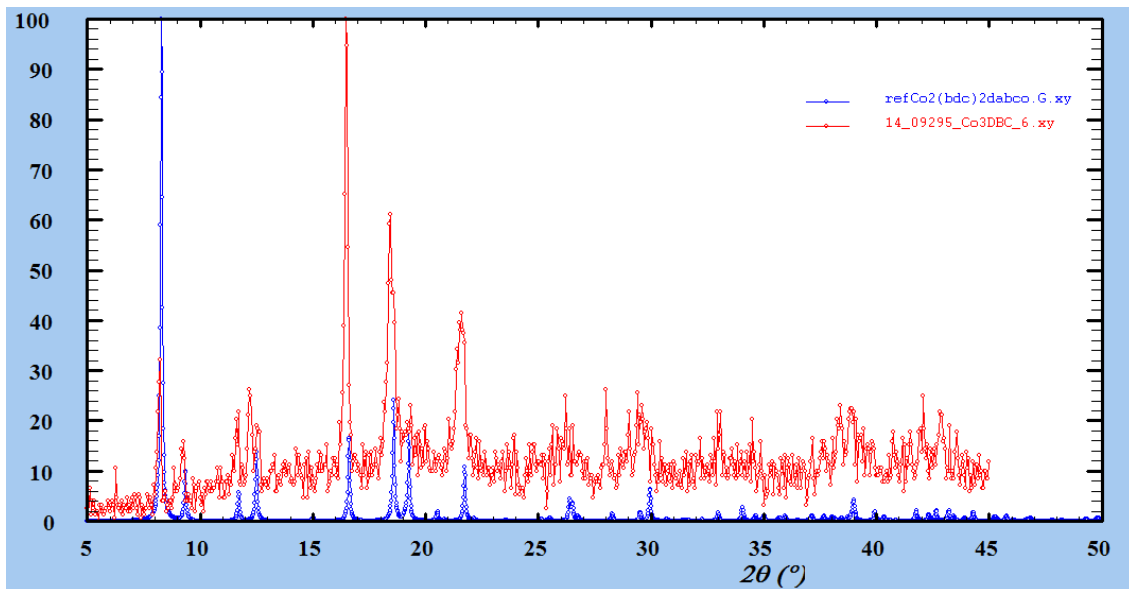


Figura.32- Difractograma de $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$. 24 horas. Muestra C.24

A la vista de estos resultados, comprobamos que la reproducibilidad de la síntesis también es limitada para tratamientos más cortos de 24 y 48 horas

4.4.5 Síntesis escalada.

Dado que la calidad de los cristales es similar en cuanto a la forma (según se comprueba mediante MEB) y su pureza también es parecida, (a la vista de los difractogramas) pero su reproducibilidad disminuye al reducir el tiempo a 24 horas, decidimos preparar el escalado de la síntesis bajo un tratamiento térmico de duración intermedia (48 horas).

Para ello llevaremos a cabo 3 tandas de síntesis bajo las condiciones que describimos para la primera variación del método que ya estaba descrito, es decir, reduciendo el tratamiento térmico a 48 horas.

Las cantidades utilizadas para cada una de las 3 síntesis aparecen en la tabla 6.

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	Equivalentes
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	DMF	60	7,199	2,0952	1
NH ₂ -bdc	DMF	60	7,18	1,3004	1
Dabco	DMF	60	11,4	1,2786	1,6

Tabla.6

Llevaremos a cabo el procedimiento experimental descrito con anterioridad para la obtención del compuesto con 48 horas de tratamiento térmico.

Esta vez hemos separado el sólido amorfo que se forma después de la agitación durante 4 horas de los reactivos en disolución para su posterior análisis mediante difracción de rayos X.

Las cantidades pesadas aparecen indicadas en la tabla 7:

Reactivo	disolvente	Vdis (ml)	n soluto (mmol)	masa (g)	equivalentes
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	DMF	30	3,6	1,0476	1
NH ₂ -bdc	DMF	30	3,6	0,6522	1
Dabco	DMF	30	5,7	0,6393	1,6
Co ₂ (bdc) ₂ (dabco)			1,8	1,065	0,5

Tabla.7

Rendimiento:

	Cantidad obtenida	Rendimiento (%)
1ª FASE	0,3727	35
2ª FASE	0,8308	78
3ª FASE	0,7011	66

Tabla.8

En la tabla 8 aparecen indicados los rendimientos obtenidos durante cada fase de la síntesis, calculados a partir de la cantidad estequiométrica teórica de [Co₂(bdc)₂(dabco)]. Los rendimientos son superiores al 60% en dos de las fases de la

síntesis y en la otra ha sido de un 35%. La diferencia con la primera fase es muy acusada por motivos que no se han podido justificar.

4.4.6. Caracterización.

Difracción de rayos X de polvo cristalino.

Primera fase. Muestra A.esc

- La intensidad de los máximos es baja, en torno a 180 cuentas para su máximo más intenso.
- Todos los máximos de difracción del difractograma patrón aparecen en el difractograma obtenido, lo que indica la presencia de la fase cristalina esperada en esta muestra. También aparecen picos que no coinciden para valores de 15 y 25 de 2θ , que se atribuyen a una fase cristalina impura.
- Fuerte "background", debido a la presencia de una fase amorfa. (Figura 33)

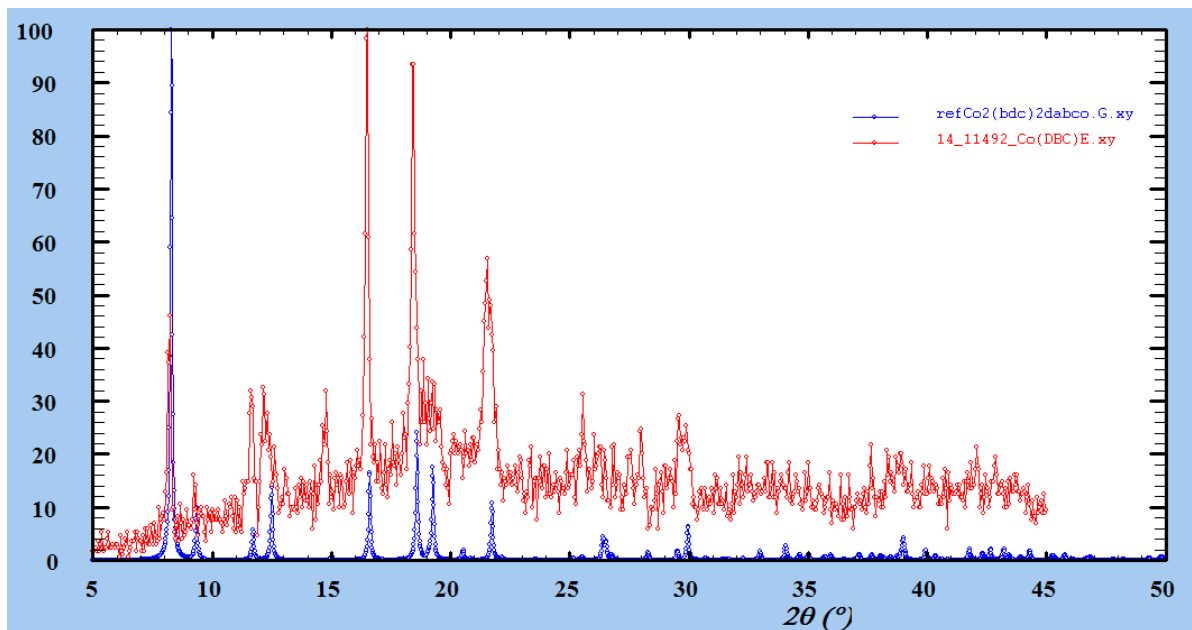


Figura 33- Difractograma para $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$, en la síntesis escalada 1ª fase.

Segunda fase. Muestra B.esc

- Intensidades de los picos de difracción bajas, alrededor de 160 cuentas en el pico más intenso.
- Podemos concluir mediante la comparación de máximos que la fase cristalina obtenida coincide con la esperada para este compuesto.

- “Background”, que de nuevo indica la presencia de una fase no cristalina. (Figura 34)

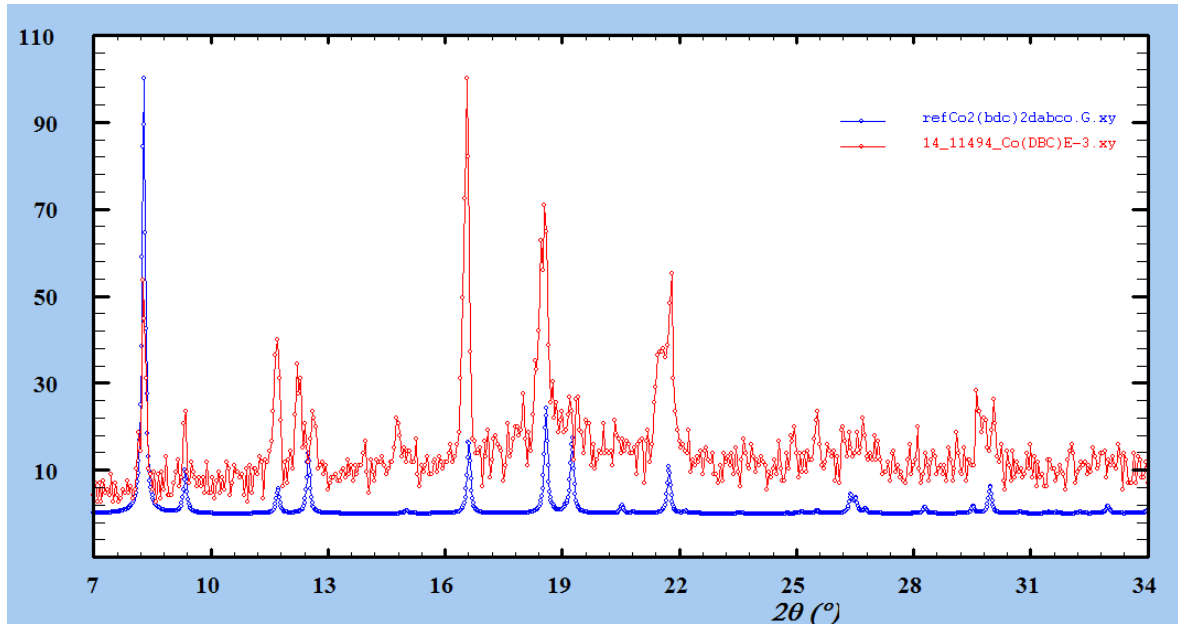


Figura 34- Difractograma para $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$, en la síntesis escalada 2ª fase.

Tercera fase. Muestra C.esc

- Intensidades en los máximos del difractograma bajas, en torno a 180 cuentas en el máximo.
- De nuevo todos los máximos del difractograma simulado coinciden con los obtenidos en la muestra, pero también aparecen máximos en valores de 15 y 25 de 2θ que indican la presencia de una fase cristalina impura.
- “Background”, procedente de una fase no cristalina. (Figura 35)

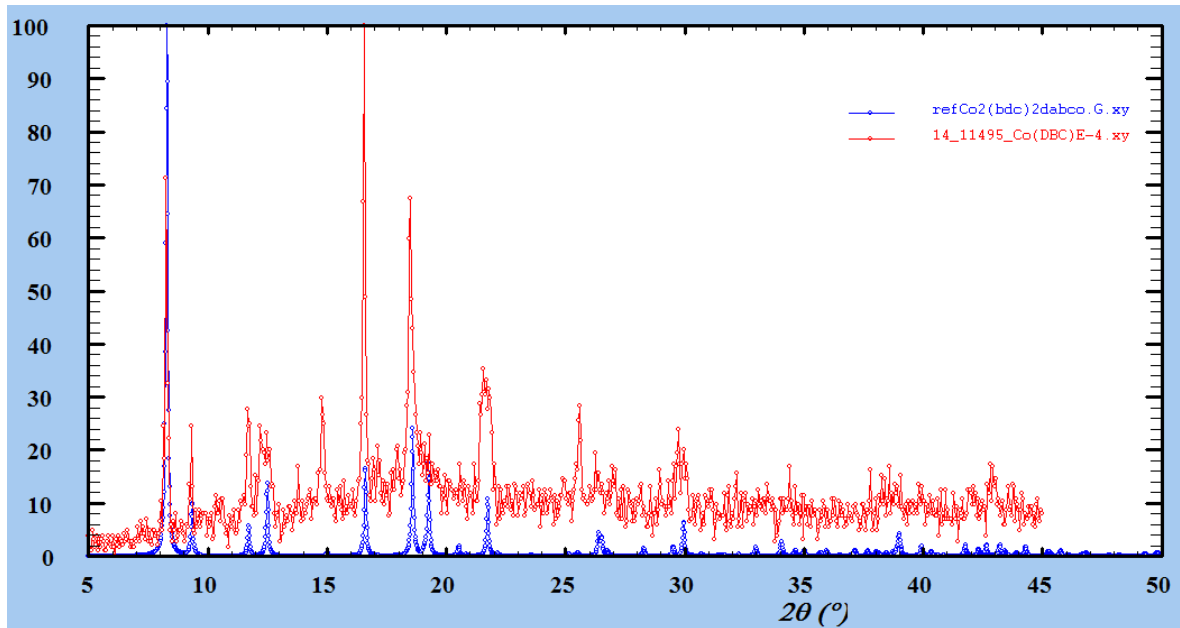


Figura 35- Difractograma para $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$, en la síntesis escalada 3ª fase.

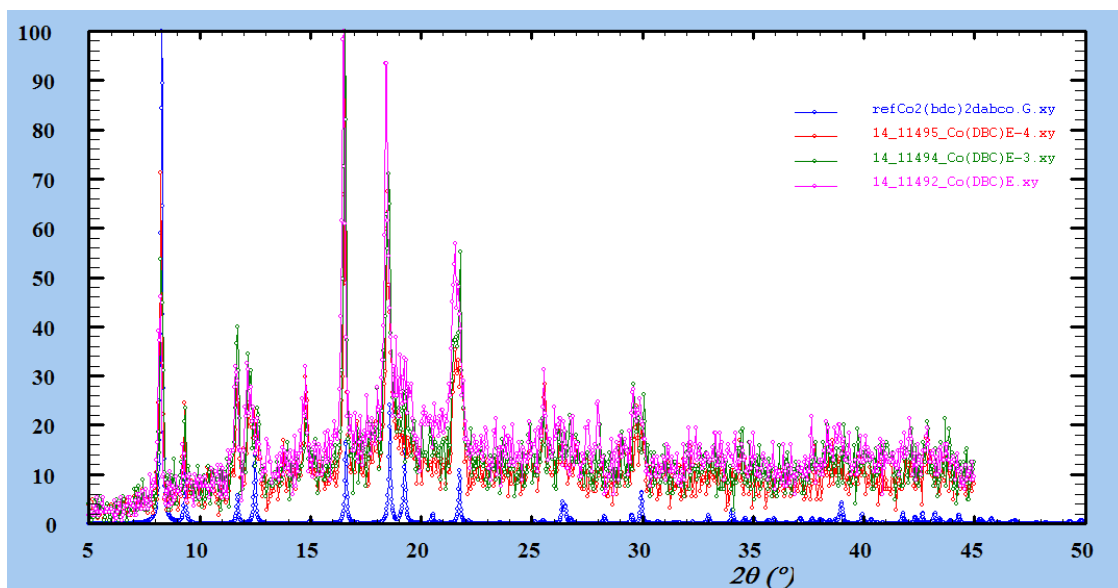


Figura 36- Difractogramas para $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_2(\text{dabco})$, en la síntesis escalada .

En la figura 36 se representaron todos los difractogramas obtenidos para síntesis escalada. Podemos concluir que en dos de ellos se trata de la misma fase cristalina, en la cual aparecen dos picos atribuidos a una fase impura. En el difractograma restante se concluye que la fase cristalina está presente, mediante la comparación de los picos con el difractograma de referencia, pero también se observa un fuerte "background" provocado por una fase amorfa, no cristalina.

Se han intentado identificar las impurezas cristalinas que aparecen en casi todos los difractogramas de este compuesto alrededor de 15 y 25 para valores de 2θ .

Según la bibliografía⁽⁴⁾ este MOF no es estable al aire y puede evolucionar fácilmente entre la forma tridimensional y la laminar simplemente con su exposición al aire.

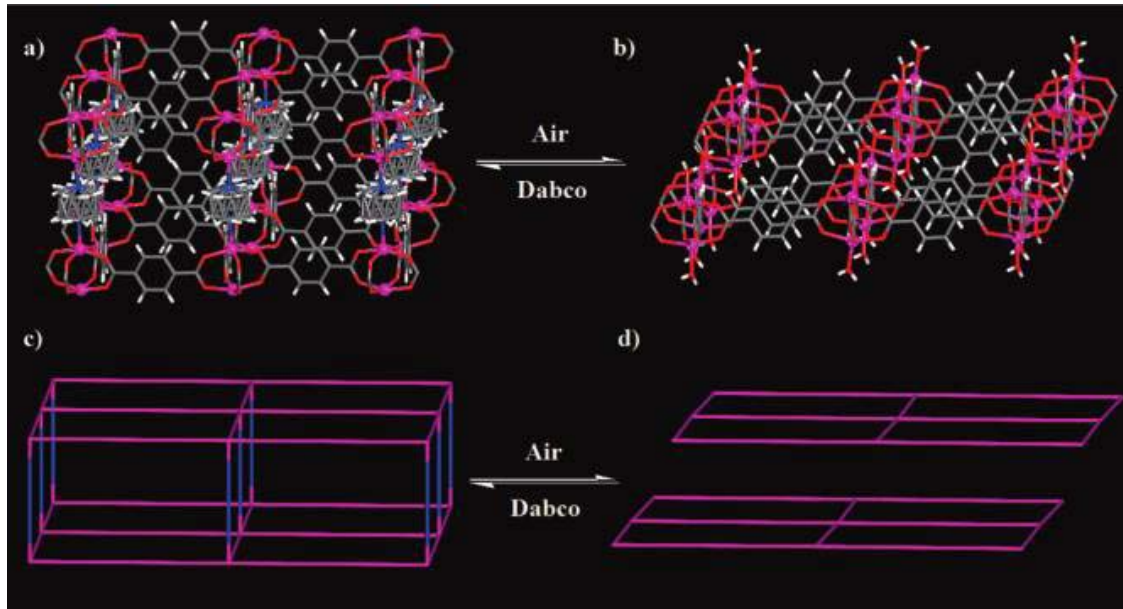


Figura. 37. Representación de la pérdida de dimensionalidad del compuesto.

Por eso, en un principio se pensó que estas impurezas podían ser debidas a una pérdida de dimensionalidad en la estructura cristalina del $\text{Co}_2(\text{NH}_2\text{-dbc})_2(\text{dabco})$ causada por la pérdida de moléculas de dabco. Para demostrar esta teoría se comparó un difractograma en el que los máximos de difracción de las impurezas aparecieran con intensidades elevadas, con el compuesto $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})$ ⁽⁵⁾. (figura 38)

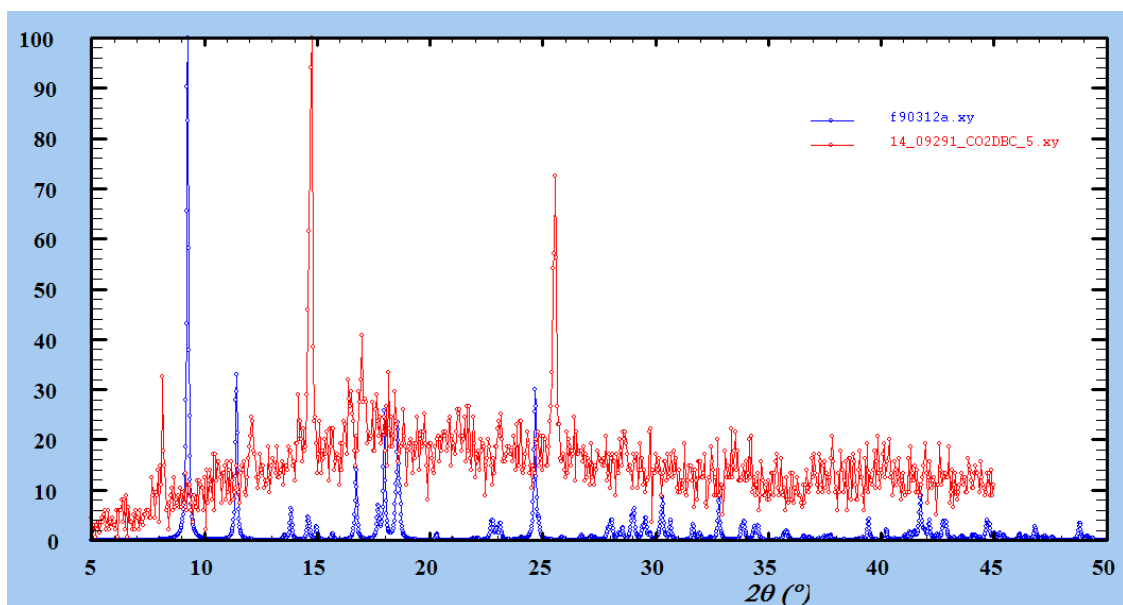


Figura 38- Comparación de difractograma con la fase laminar de $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})$

La comparación de estos difractogramas no ofrece ninguna información sobre la naturaleza de las impurezas ya que los máximos no coinciden en estos valores de 2θ .

También se pensó que podían ser impurezas formadas al inicio de la síntesis. A continuación se presentan los difractogramas (figura 39) de la fase obtenida antes de llevar a cabo la síntesis solvotermal que precipitó al mezclar las disoluciones y se separó por filtración antes de continuar la síntesis.

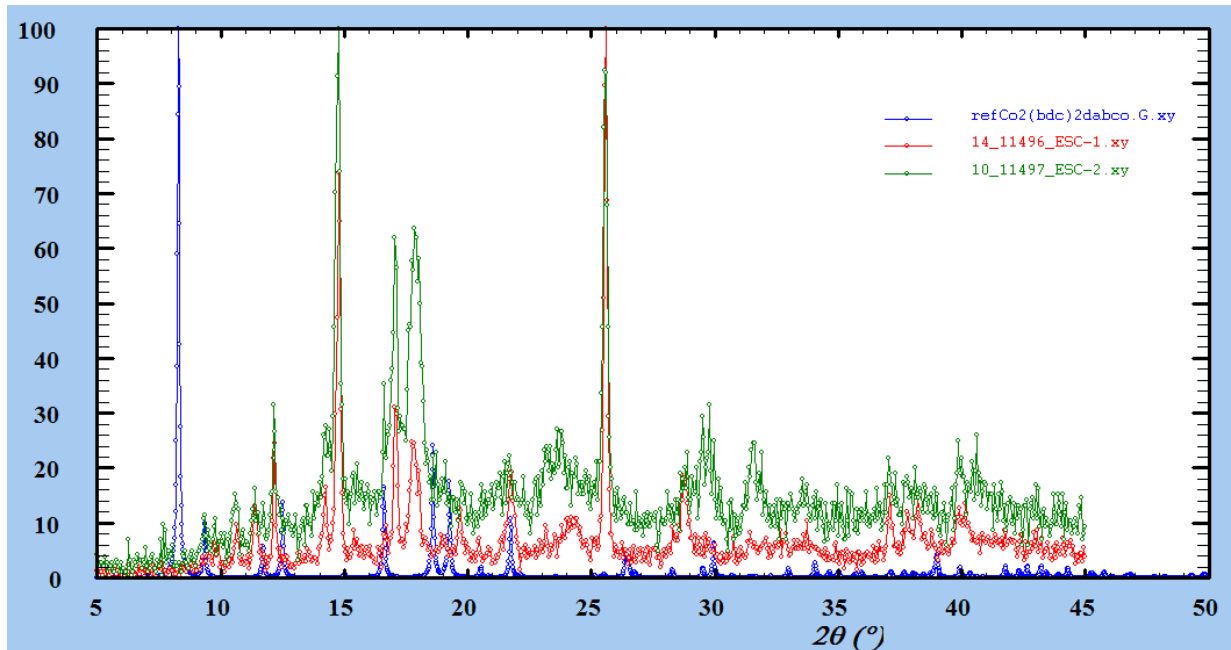


Figura 39. Compuesto formado antes del tratamiento solvotermal.

Podemos observar la presencia de dos máximos de difracción de alta intensidad a unos valores de 15° y 25° para 2θ . Son precisamente estos máximos los que se atribuyen a las impurezas presentes en las agujas para la síntesis de 48 horas.

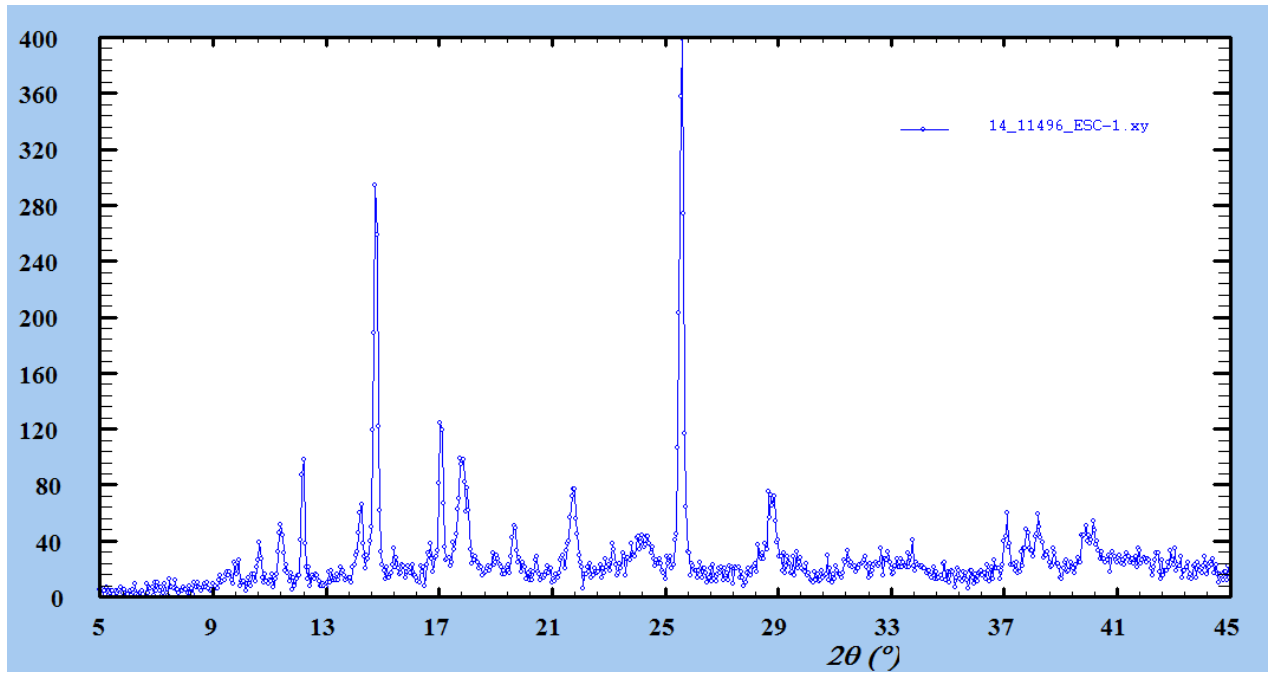


Figura 40. Difractograma del compuesto formado antes del tratamiento solvotermal en la fase 1.

Desafortunadamente no se han podido identificar las fases a las cuales pertenecen estos máximos.

Referencias bibliográficas:

- 1. PETER G. JONES. *Chemistry in Britain*, Volumen 17, nº5, **1981**
- 2. J. SCHUETER, J. L. MANSON, U. GEISER. “*Inorganic chemistry*” **2005**, 44, 3194–202.
- 3. P. J. PARAKNOWTISCH, O. SUKHBAT, Y. ZAHNG, A. THOMAS.. “*European Journal of Inorganic Chemistry*” **2012**, 4105–4116.
- 4. J. M. BERMÚDEZ GARCÍA. “ *Síntesis y caracterización de materiales híbridos (TPra)[M(dca)₃] (M: Ni⁺², Co⁺²) con propiedades dieléctricas y su utilización como precursores de nanopartículas magnéticas de Ni@C y Co@C*” **2013**
- 5. ZHENXIA CHEN, SHENGCHANG XIANG, ZHAO DONGVUAN, BANGLIN CHEN. “*Reversible Two-Dimensional-Three Dimensional Framework Transformation within a Prototype Metal-Organic Framework*” **2009**

Capítulo 5: Conclusiones

En este apartado se resumen las conclusiones más destacadas del trabajo que se ha llevado a cabo.

○ 5.1 MOFs densos con estructura tipo perovskita.

[TPrA][Co(dca)₃] y [TPrA][Ni(dca)₃]

1-Se han logrado sintetizar y caracterizar los híbridos orgánicos-inorgánicos de fórmula [TPrA][M(dca)₃], donde M: Co⁺² y Ni⁺².

- Los cristales se han obtenido de manera más rápida y en mayor número que en síntesis anteriores. Además también se ha producido un aumento de tamaño de los mismos.
- Los difractogramas confirman que las fases cristalinas obtenidas coinciden con las que esperábamos para este compuesto. Podemos afirmar, de esta manera que la adaptación de la síntesis ha sido satisfactoria.
- Los defectos internos observados en los cristales no los hacen adecuados para la determinación de medidas físicas.
- Sin embargo esto supone un método efectivo para obtener nanopartículas de los metales recubiertas de carbono.

2- Obtención de nanopartículas: Co@C y Ni@C

- Mediante un análisis termogravimétrico se ha determinado que los compuestos son estables térmicamente hasta una temperatura de 280°C y 250°C para el [TPrA][Co(dca)₃] y [TPrA][Ni(dca)₃], respectivamente.
- A partir de estas temperaturas los compuestos se descomponen, perdiendo progresivamente parte de las moléculas que componen su estructura, a medida que aumenta la temperatura.
- A una temperatura de 900°C comprobamos mediante difracción de rayos X, que estas nanopartículas están compuestas por Co y Ni en estado fundamental, y carbono en su fase de grafito.

- Mediante microscopia electrónica de transmisión se ha observado que el material calcinado a 900°C está formado por nanopartículas de los metales en estado fundamental recubiertas de carbono.

[CH₃NH₂]Ni(HCOO)₃

Se ha sintetizado y caracterizado el compuesto [CH₃NH₂]Ni(HCOO)₃

- Se ha reproducido con éxito la síntesis del compuesto mediante el método solvotermal reduciendo el tiempo de tratamiento térmico de 72 a 24 horas.
- Mediante difracción de rayos X, se ha determinado que este compuesto se obtiene puro y presenta la estructura cristalina deseada.
- Los cristales obtenidos presentan menos defectos internos y el tamaño adecuado para realizar medidas físicas de los mismos.

○ **MOFs porosos:**

Dentro de esta categoría se ha sintetizado y caracterizado el MOF de fórmula, [Co₂(NH₂-dbc)₂(dabco)][G]; (G: DMF).

- Se ha conseguido adaptar el procedimiento sintético, obteniendo más cantidad de cristales, de mayor calidad.
- Mediante la síntesis realizada a escala se ha obtenido más cantidad de compuesto. No obstante la reproducibilidad de este método no es muy alta, dadas las diferencias entre los rendimientos de cada fase durante esta síntesis, variando estos entre un 80% en el caso del rendimiento más alto y un 35%.
- Teniendo en cuenta la morfología de los cristales, la optimización del método ha sido buena, ya que los cristales obtenidos son estructuralmente muy homogéneos. Se ha conseguido además maximizar la cantidad de los huecos que aparecen en los cristales (y que

les dan ese aspecto de tubo) propiciando así su potencial uso como adsorbentes de gases.

- Una constante, en prácticamente todos los difractogramas obtenidos, ha sido la aparición de una fase cristalina impura, que no ha sido posible identificar. Se ha descartado que pueda ser producida por una pérdida de dimensionalidad por su exposición al aire.