



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEN FAKULTATEA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Zientzien Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Interes biologikoa daukaten, beraien artean zitratoa, koordinazio
konposatuen sintesia eta karakterizazioa

Egilea: Mainer Ugalde Arbizu

Zuzendaria: Dr. Claudio Mendicute Fierro

Donostia, 2016ko ekaina

AURKIBIDEA

1. LABURPENA.....	3
2. SARRERA.....	7
2.1. MOF.....	8
2.1.1. Secondary building unit (SBU).....	8
2.1.2. Espaziatzailea (<i>spacer</i>).....	9
2.1.3. Aplikazioak.....	10
2.1.3.a. Banatze eta purifikazioa.....	10
2.1.3.b. Katalisia.....	10
2.1.3.c. Aplikazio optikoak.....	11
2.2. Biomedikuntza, Bio-MOF.....	11
2.2.1. Metalak.....	13
2.2.1.a. Kobrea.....	13
2.2.1.b. Burdina.....	14
2.2.1.c. Lantanidoak.....	14
2.2.2. Ligandoak.....	15
2.2.2.a. Azido zitrikoa.....	15
2.2.2.b. Daminozida.....	16
2.2.3. Espaziatzailea.....	16
2.3. MOFen sintesia.....	17
2.3.1. Esperimentalak.....	17
2.3.2. Kimikoak.....	18
3. HELBURUAK.....	19
4. ESPERIMENTALA.....	20
4.1. Teknika instrumentalak.....	20
4.1.1. Analisi elementala.....	20
4.1.2. Infragorri espektroskopia.....	20
4.1.3. Difrakzio bidezko X izpiak.....	20
4.1.4. Ultramore-Ikuskorra, erreflektantzia difusoa.....	20
4.1.5. TGA.....	20
4.2. Konplexuen sintesia.....	21
4.2.1. Azido zitrikoarekin egindako sintesiak.....	21
4.2.1.a. 1. eta 10. probaren sintesia.....	24
4.2.2. Daminozidarekin egindako sintesiak.....	24

4.2.2.a. 26. probaren sintesia.....	27
4.2.2.b. 30. probaren sintesia	27
5. EMAITZAK ETA HAIEN AZTERKETA.....	28
5.1. Azido zitrikoarekin (H ₄ zit) egindako sintesiak.....	28
5.1.1. 1. eta 10. probak.....	28
5.1.1.a. Infragorria espektroskopiaren bidezko ikerketa.....	29
5.1.1.b. Monokristal X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa.....	30
5.1.1.c. Analisi elementalaren bidezko ikerketa	32
5.1.1.d. Ultramorea.....	33
5.2. Daminozidarekin (Dam) egindako sintesiak.....	34
5.2.1. 26. proba.....	34
5.2.1.a. Monokristal X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa.....	35
5.2.2. 30. proba.....	37
5.2.2.a. Infragorria espektroskopiaren bidezko ikerketa.....	38
5.2.2.b. Monokristal X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa	39
5.2.2.c. Analisi elementalaren bidezko ikerketa.....	45
5.2.2.d. Analisi termograbitimetria (TGA).....	46
6. ONDORIOAK.....	48
7. BIBLIOGRAFIA.....	52

1. LABURPENA

Lan honen helburu nagusia, interes biologikoa daukaten koordinazio polimeroen sintesia eta karakterizazioa da. Horretarako, helburu biologikoak dauzkaten ligandoak zein metal biobateragarriak erabili dira. Hori burutzeko, aurretik ligandoen eta metalen hautaketa bat egin da, non kasu honetan, azido zitrikoa, daminozida, Cu^{2+} eta Fe^{3+} metalak aukeratu diren. Koligando bezela, 2,2'-bipiridina eta 4,4'-bipiridina isomeroak erabili dira.

Aurretik aipatutako errektiboak eta aldagai ezberdinak probatuz, hala nola, pHa, disolbatzailea, estekiometria zein tenperatura aldaketak, hiru konplexuen egitura karakterizatzea lortu da. Egiturak karakterizatu diren hiru konplexu horietatik, bat dimeroa da eta beste biak berriz, koordinazio polimeroak dira.

Karakterizatutako dimeroa, $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formula molekularra du. Metalaren ingurua oktaedro distortsionatu bat da. Azido zitrikoa bi aldetatik koordinatzen da, bi kobreakin lotuz eta 2,2'-bipiridinak berriz, kelatoa osatu du metalarekin. MOFen kasuan berriz, batek $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formula molekularra du eta besteak berriz, $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MOFan, kobreakin ingurua oktaedrikoa da. Sukzinato zein 4,4'-bipiridina bakoitza bi metalekin lotzen da. Bestalde $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MOFan, SHAPE softwarea erabili behar izan da metalaren inguruaren geometria zehazteko. Programa honen bitartez, geometria oinarri karratuko piramidea zein oktaedro *vacantea* izan daitekela zehaztu da. MOFak sintetizatzeke orduan, pHaren eragina aztertu da. Izan ere, pH basikoan daminozida ligandoa apurtu egin da sukzinatoa sortuz eta pH azidoan berriz, ligandoa ez da apurtu.

Bestalde, hiru konplexuen kristalak lortu ostean, karakterizazio teknika ezberdinak erabili dira konplexuaren egitura zehazteko asmoz. Teknika horien artean, infragorri espektroskopia zein X izpien bidezko

ikerketak daude, non, azken honen bidez,
[Cu₂(2,2'-bipy)₂(H₃zit)₂](NO₃)₂·4H₂O dimeroaren eta
[Cu(4,4'-bipy)(C₄H₄O₄)(H₂O)₂].2H₂O eta [Cu(4,4'-bipy)(dam)].6H₂O MOFen
egitura kristalinoak lortu diren.

ABSTRACT

The main goal of this work is the synthesis and characterization of coordination polymers with biological interest. To achieve this, ligands that have biological objectives and biocompatible metals have been used. First of all, a selection of metals have been done, in this case, citric acid, daminozide, Cu^{2+} and Fe^{3+} metals have been chosen. 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine isomers are used as co-ligands.

After trying different combinations of the afore mentioned reagents, as well as, different factors, such as, pH, solvents, stoichiometry and temperature the structural characterization of three different compounds has been accomplished. One out of these three compounds is a dimer and the other two are MOFs.

The dimer that has been characterized has, $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ molecular formula. The geometry around the metal is a distorted octahedron. Citric acid is coordinated from two sides, bound to two copper metals and 2,2'-bipyridine has created chelates with the metal. In the cases of the MOFs, one of them has $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecular formula and the other one has this molecular formula $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In the first MOF mentioned, the geometry of copper is an octahedral. Each molecule of succinate and 4,4'-bipyridine is coordinated to two metallic centres. In the $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ MOF, a software called SHAPE has been used to determine the geometry of the contour of the metal. Using this program, it has been observed that the geometry may be a square pyramid or a vacant octahedron. At the time of synthesize the MOFs, it has been observed the influence of pH. Certainly, in basic pH the daminozide ligand has been broken and become in succinate, however, in acidic pH the ligand does not break.

On the other hand, after getting crystals of the three compounds, it have been used different techniques of characterization to get the exact structures of the complexes. In these techniques, there are infrared

spectroscopy and X-ray diffraction techniques. With the last one, it have been reached the crystal structures of these MOFs [Cu(4,4'-bipy)(C₄H₄O₄)(H₂O)₂].2H₂O and [Cu(4,4'-bipy)(dam)].6H₂O and [Cu₂(2,2'-bipy)₂(H₃zit)₂](NO₃)₂.4H₂O dimer.

2. SARRERA

Koordinazio Kimika, Kimika Ez-Organikoaren alorrik garrantzitsuenetakoa bat da. Alor honetan metal eta ligandoen arteko loturak ikertzen dira. Werner-ek koordinazio kimikari oinarri bat eman zionetik gaur egun arte garatzen joan da, bai alor teorikoan, bai sintesi metodoetan zein konposatuen aplikazioetan.

Hori dela eta, azken hamarkadetan, "Koordinazio Polimeroa" terminoaren izenean mota askotako konposatuak garatu dira. 1833an J.J. Berzeliusek polimero hitza definitu zuen oinarrizko *building block*-eko¹ unitate anizkoitzeko edozein konposatu bezala. 1916an berriz, koordinazio polimero hitza kobalto(II)ren dimeroak eta trimeroak izendatzeko erabili zen.² Bailar-ek, 1964an,³ koordinazio polimero hitza lehen aldiz berrikuste bibliografiko batean erabili zuen.

Geroago, 90. hamarkadan, gaur egun erabiltzen diren bi kontzeptu sortu ziren: Koordinazio Polimeroak (KP) eta MOFak (Metal-Organic Frameworks). Azken hau, O. M. Yaghi ikertzaileak, 1995ean⁴ lehen aldiz erabili zuen, $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}]$ konposatua deskribatzerakoan. Autoreen artean, Koordinazio Polimero terminoaren eta MOF terminoaren erabilera nahasia izan da. Hori dela eta, 2013an IUPACek⁵ hurrengo aholkua eman zuen: Koordinazio Sareak, koordinazio konposatuak dira dimentsio batean hedatzen direnak, baina elkar lotzen direnak beste kate indibidualekin, bukle batekin edota kiribil loturekin. Koordinazio Polimeroak berriz, 1, 2 edo 3 dimentsioetara koordinazio loturekin hedatzen diren konposatuak dira.

MOF terminoa berriz, Koordinazio Polimeroentzat edo Koordinazio Sareentzat erabiltzen da, non hauek egitura ireki porotsu bat daukaten. MOF mota ezberdinak daude eta hauek, topologia, konposatu edo propietateen arabera izenda daitezke.

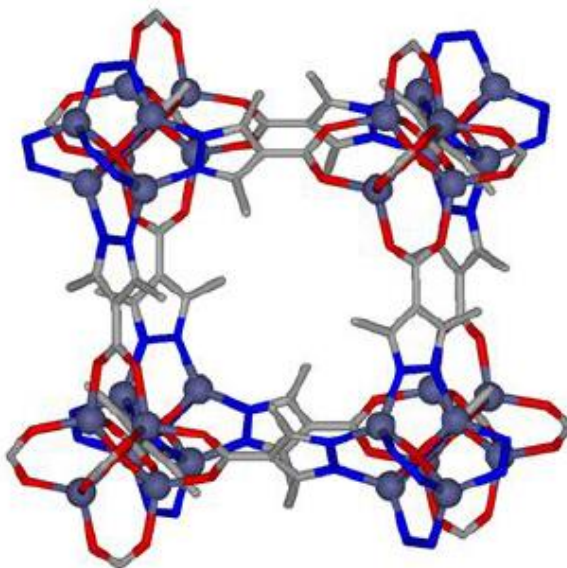
2.1. MOF

MOF bat atal ezberdinez osatuta dago. Alde batetik, secondary building unit (SBU) eta bestetik, espaziatzailea.

2.1.1. Secondary building unit (SBU)

Secondary building units (SBUs) konplexu molekularrak edo kluster entitateak dira, non ligandoen koordinazio erak eta metalen koordinazio geometriak erabil daitezkeen zati hauek sare porotsuetan transformatzeko, espaziatzaileak erabiliz.⁶

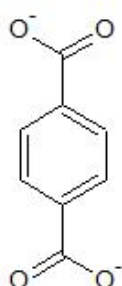
$[Zn_4O(4\text{-karboxi-3,5-dimetilpirazol})_3]$ esaterako,⁷ egitura sekundarioz osatutako MOF bat da. Egitura hau Zn_4O klusterrez osatuta dago. Kluster hauek espaziatzaile organikoaren bidez lotzen dira eta honela, sare kubiko bat osatzen da. Beraz, espaziatzaileaz gain, zinkaz osatutako klusterrak bukaerako geometrian eragina dauka. Hurrengo irudiak, orain arte esandakoa ikus daiteke.



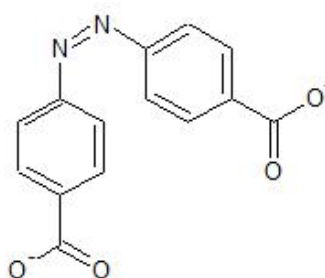
1. irudia: $[Zn_4O(4\text{-karboxi-3,5-dimetilpirazol})_3]$ ren egitura kristalinoa. Zinka, oxigenoa, nitrogenoa, karbonoa kolore morez, gorriz, urdinez eta grisez daude adierazita. Hidrogenoak argitasunarengatik ez daude adierazita

2.1.2. Espaziatzailea (*spacer*)

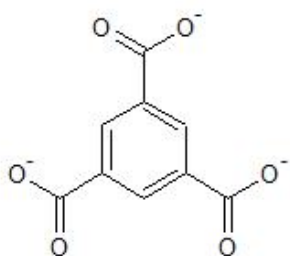
Espaziatzaileak ligando politopikoak dira, ligando hauek, bi azpiunitate edo gehiago dituzte eta honela, aldi berean bi unitate metaliko lotu ditzakete.⁸ Espaziatzaileak sinpleak (haluroak, anioiak: CN^- edo SCN^-) edo konplexuagoak izan daitezke. Aldi berean, espaziatzaileek 2, 3 edo 4 metal lotu ditzakete aldi berean. Hurrengo irudian zenbait espaziatzaileen egiturak azaltzen dira.



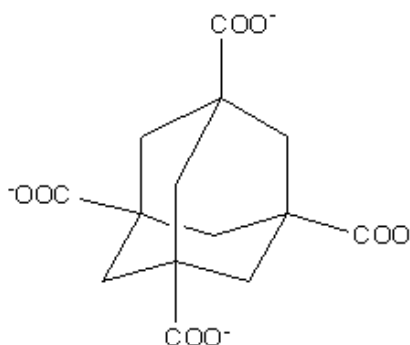
1,4-benzenodikarboxilatoa



1,4-azodibentzoatoa



1,3,5-benzenotrikarboxilatoa

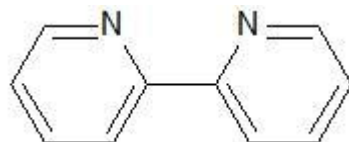


1,3,5,7-adamantanotetrakarboxilatoa

2. irudia: Espaziatzaile ezberdinak

Erabiltzen diren ohiko talde funtzionalak, karboxilato edo piridil taldeak dira, hala ere, edozein talde koordinatzaile erabili ohi da. Espaziatzaileek bukaerako produktuaren sare kristalinoaren topologian eragina daukate. Horregatik, espaziatzaile bat aukeratu baino lehen bukaerako egitura nolakoa nahi den jakin behar da.

Ligando batzuk, nahiz eta politopikoak izan, ez daukate espaziatzaile bezala jokatzeko joera, adibidez 2,2'-bipiridina ligando bihurtzeko bat da baina kelato egiturak sortzeko joera dauka.⁹



3. irudia: 2,2'-bipiridina

2.1.3. Aplikazioak

MOFek erabilera asko dauzkate alor ezberdinetan. Hona hemen horietako batzuk:

2.1.3.a. Banatze eta purifikazioa

MOFak gasen edo likido nahasketen banaketan erabil daitezke. Hala nola, O₂ eta N₂ purifikazioan, konposatu hegazkor organikoen eliminazioan eta CO₂ gas naturaletik (CH₄) banatzeko prozesuan.

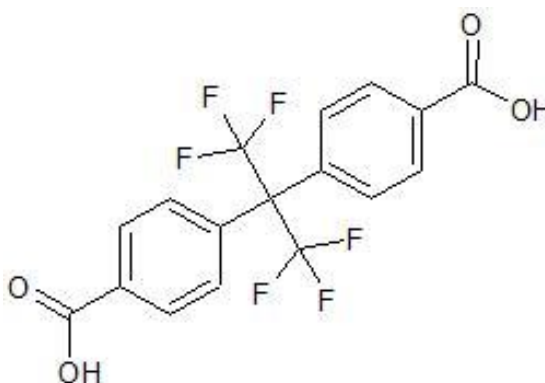
Banatze prozesua bi mekanismoetan oinarritzen da: alde batetik, termodinamikoa, non, konposatu bat, selektiboki, MOFan absorbatuta geratzen den. Beste aldetik zinetikoa dago, hau eskusio kromatografian oinarritzen da. Hau da, banatze prozesua materialaren poroen bidez konposatuek daramaten ibilbidean oinarritzen da. MOFak beraien gainazal handiak eta egitura porotsuak dituztela eta, aproposak dira alor honetarako.¹⁰

2.1.3.b. Katalisia

MOFek ezaugarri esanguratsuak dauzkate arlo honetarako. Horietako bat, nanoporositatea da, non honek aukerak sortzen dituen leku katalitiko bat edo gehiago sortzeko poro baten barruan. Adibidez, kromoz osatutako MOF baten poroetan [MIL-101(Cr)], Mn-aren dimero bat sortu dute, uraren oxidazioa katalizatzeke; dimeroaren izena MnTD([(terpy)Mn(μ-O)₂Mn](terpy)]³⁺; terpy= 2,2':6',2''-terpiridina da.¹¹ Bestalde, MOF katalizatzaile gehienak, metalean oinarritzen diren arren, konektore organikoek ere parte har dezakete.¹⁰

2.1.3.c. Aplikazio optikoak

Azken urteetan, ikertzaileak MOFen erabilera optikoak aztertzen hasi dira, hala nola, argi igorle dispositiboak. Lantanido batzuekin (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er eta Yb hain zuzen ere) eta 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis(azido bentzoikoa) ligandoarekin zenbait MOF sintetizatu dira. Gd MOFak eremu ikuskorrean emititzen du, honela LED txuria sortuz. Eu eta Tb berriz, igorle gorri eta berde eraginkorrak dira.¹⁰

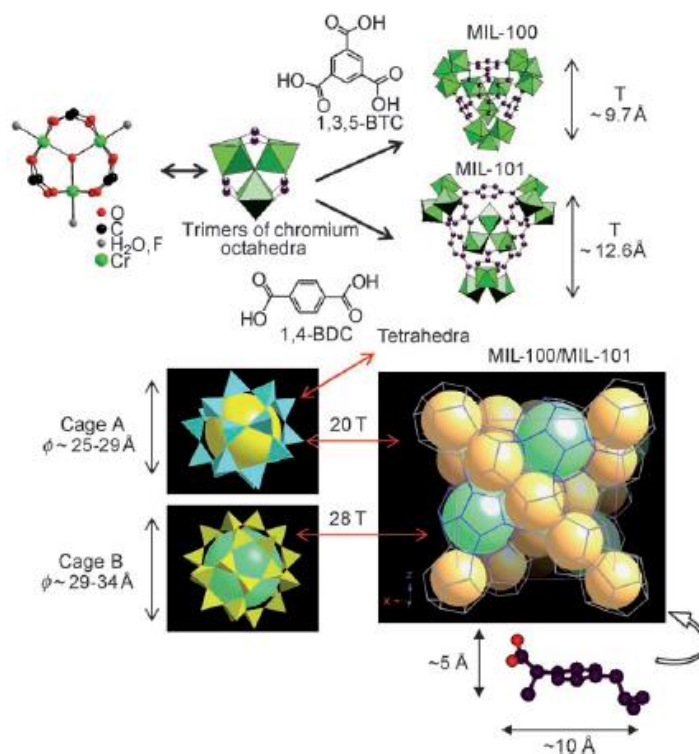


4. irudia: 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis(azido bentzoikoa)

2.2. Biomedikuntza, Bio-MOF

MOFen aplikazio biologikoak, orokorrean, bi arlotan bana ditzakegu. Alde batetik, MOFen erabilera material aktibo moduan. Honen adibide gisa, erresonantzia magnetikoak egiteko orduan, kontrastea sortzeko agente moduan erabiltzea da. Bestetik, MOF agente terapeutikoak garraiatzeko moduan. Adibidez, MOFen erabilera gas biologiko aktiboak eramateko (oxido nitrikoa esterako) edota farmakoak administratzeko.¹²

Ikertutako lehen farmakoa ibuprofenoa izan zen. Kromoz egindako bi MOFetan ibuprofenoaren absortzioa aztertu zuten. Bi MOF horien izenak, MIL-100(Cr) eta MIL-101(Cr) dira.¹⁰ MIL-100(Cr)ean azido bentzeno-1,3,5-trikarboxilikoa (BTC) ligando moduan erabiltzen da. MIL-101(Cr)ean berriz, azido bentzeno-1,4-dikarboxilikoa (BDC) da ligandoa.¹³



5. irudia: MIL-100(Cr) eta MIL-101(Cr)

Bi kasuetan, ibuprofenoaren absortzioa altua izan zen, 0.35 g/g lehenengo kasurako eta 1.38 g/g bigarren kasurako. Gainera, gorputzeko fluidoetan askatze denbora 3-6 egun bitartekoa dela aztertu zuten.

Aplikazio biomedikoentzat, MOFen funtzioaz gain, materialaren biokonpatibilitatea ere kontuan eduki behar da. Hauen egiturak, biomolekula sinplez eta metalen katioi biobateragarritz osatzen dira. Honela, sortzen diren MOFei bio-MOF izenarekin ezagutzen dira.

2.2.1. Metalak

Bio-MOFak egiteko, gehien erabiltzen diren metalak trantsizio metalak izaten dira. Izan ere, giza gorputzarekin horietako asko bateragarriak dira.

Erresonantzia magnetiko nuklearrak egiteko zenbait bio-MOF kontraste moduan erabil daitezke. Horretarako, zenbait metal erabiltzen dira; hala nola, Gd^{+3} eta Mn^{+2} . Metal hauek, elektroio desparekatuen kopurua altua dutelako (7 eta 5 hain zuzen ere) eta espin elektronikoaren erlaxazio denbora luzea dutelako erabiltzen dira.¹⁴ Gadolinioari dagokionez ez da metal biobateragarria, baina giza gorputzak azkar eliminatzen duenez, kontraste moduan erabiltzen da.¹⁵

Kobrea eta burdina gorputzarekin biobateragarriak diren metalak dira. Izan ere, bi metalak presente daude giza gorputzean.

2.2.1.a. Kobrea

Kobrea gorputzean zehar hainbat entzimetan aurki dezakegu. Hala nola, zitrokromo c oxidasa eta superoxido dismutasa entzimen zentro aktiboan.¹⁶ Zitokromo c oxidasa, mitokondrioen arnasketan, elektroio transferentziaren katearen terminala da. Lau metal aktibo dauzka, bi kobrea eta bi burdin; hauek, besteak beste, oxigenoa urera erreduzitzen dute lau urratsetan. Kobrea atomo bat elektroio transferentziaz arduratzen da; beste atomoa berriz, oxigenoa eramateaz arduratzen da ondoren lau urratsetan erreduzitzeko. Hortaz, kobreak oxigenoaren erredukzioan parte hartzen du Cu(I)tik Cu(II)ra pasatuz eta alderantziz.¹⁷

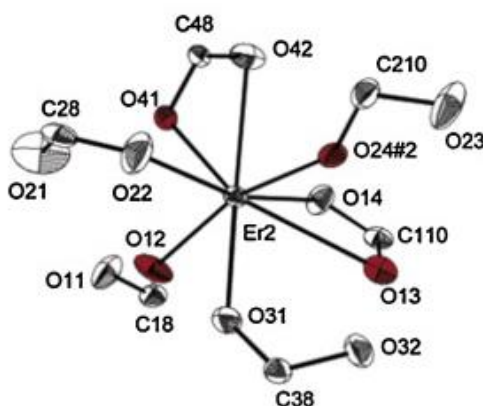
Orokorrean, kobreak urritasuna, glukosarekiko tolerantziaren jaitsierarekin eta lipidoen peroxidazioaren handitzearekin lotu da. Kobreak kontzentrazioa handitzea, barriz, arterien paretan estrukturarekin, infekzioekin zein diabetesarekin lotzen da.¹⁶

2.2.1.b. Burdina

Burdinari dagokionez, giza gorputzean garrantzi handiko metala da. Elementu hau, ia organismo guztientzat beharrezkoa da, izan ere, prozesu metaboliko askotan parte hartzen du; oxigeno garraioan, ADNaren sintesian edota elektroien garraioan esaterako. Hala ere, burdinak erradikal libreak sor ditzake. Erradikal hauen kontzentrazioa kontrolatuta egon behar da giza gorputzaren ehunetan kalteak sor ditzakelako. Ohiko gaixotasunen artean, burdinaren metabolismoaren alterazioak daude, hala nola, anemia (burdinaren gainkargaren ondorioz).¹⁸ Bestalde, C bitaminak, elikagaietan dagoen burdinen absortzioa handitzen du, izan ere, Fe^{3+} -ren erredukzioan parte hartzen du Fe^{2+} lortzeko.¹⁹

2.2.1.c. Lantanidoak

Trantsizio metalez gain, MOFak osatzeko lantanidoak ere erabiltzen dira, nahiz eta hauek biobateragarriak ez izan. Hauek, koordinazio zenbaki handiagoak dauzkate, 6 eta 11 bitarte eta beraz, topologi berri eta ez ohikoak osatzen dituzte sare kristalinoetan.⁷ Hala nola, $[\{\text{Er}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (PDA= 1,4-fenilenodiazetatoa) konplexuaren kasuan, erbio baten koordinazio zenbakia zortzi da.²⁰



6. irudia: Erbioaren koordinazio ingurua

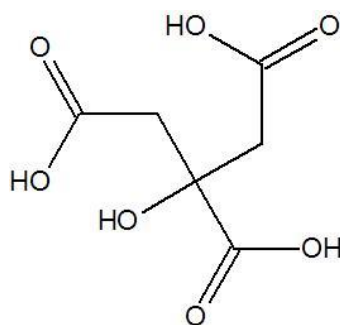
2.2.2. Ligandoak

Ligando mota asko daude eta hauen arabera, konplexuen funtzioa alda daiteke. Bio-MOFetan ligando, espaziatzaile edo SBUaren osakide bezala joka dezakete, besteak beste, ez-esteroideak diren farmako antiinflamatorioak (non-steroidal antiinflammatory drugs). Azido mefenamikoa (Hmef= azido 2-[(2,3-dimetilfenil)-amino]bentzoikoa) esaterako.²¹ Azido mefenamikoa hilerokoak eragiten duen minarako erabiltzen da batez ere. Hala ere, aplikazio gehiago ditu, buruko minaren zein hortzetako minaren aurka esaterako.²² Ligando bezela erabiliz, konplexuak lortu dira. Horietako bat, kobreakin eta 2,2'-bipiridinarekin egin da, [Cu(mef)₂(2,2'-bipy)] hain zuzen ere.

Ligandoaren zein metalaren arabera, produktua fluoreszentea izan daiteke. Gainera, ligando baten emisioa aldatu egiten da aske dagoenean edo MOF batean dagoenean. MOFaren sare egituraren zurruntasunak ligandoaren konformazioa murrizten du, ligando askearen posizio ezberdina lortuz; honela, fluoreszentiaren intentsitatea eta erdi bizitza denbora handitu egiten da; adibidez, [Zn₃(μ₅-pta)₂(μ₂-H₂O)₂]_n (pta= 2,4,6-piridintrikarboxilatoa). Ligando honek, aske dagoenean 415 nm-tan igortzen du eta 338 nm-tan kitzikatzen denean. MOF batean dagoenean berriz, uhin luzera handitu egiten da 467 nm-tan igorri arte.⁷

2.2.2.a. Azido zitrikoa

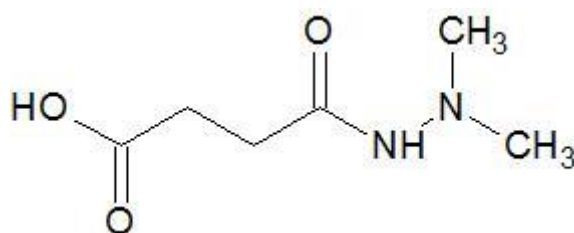
Azido zitrikoa, besteak beste, odolaren plasman, hortzetan zein hezurretan dagoen konposatu organikoa da. Konposatu honek giza gorputzean garrantzi handia dauka. Adibidez, azido trikarboxilikoaren zikloan (beste modu batera esanda, Krebs zikloa edota azido zitrikoaren zikloa). Ziklo hau aktibatzekeo beharrezkoa da azido zitrikoa. Honen helburua, karbohidratoen, gantzen zein proteinen konbertsio kimikoaz arduratzea da. Honela, karbono dioxidoa eta ura osatzen dira eta energia ere sortzen da (ATP, NADH, H⁺ eta FADH₂ eran). Beraz, azido zitrikoaren falta giza gorputzean, besteak beste, nekea sor dezake.²³



7. irudia: Azido zitrikoa

2.2.2.b. Daminozida

Daminozida (azido sukziniko 2,2-dimetilhidrazida) Alar izenarekin ere ezaguna da. Daminozida, bere hidrolisi asimetrico produktuarekin bat (1,1-dimetilhidrazina), zenbait landaren hazkuntzan erreguladore bezala erabiltzen da, hala nola, sagarrondotan, mahatsondotan, gereziondotan... Azken urteetan, daminozidaren erabilera jaitسي egin da, izan ere, haur zein beste kontsumitzaileen artean arriskua sor dezake, besteak beste, minbizia sortuz.



8. irudia: Daminozida

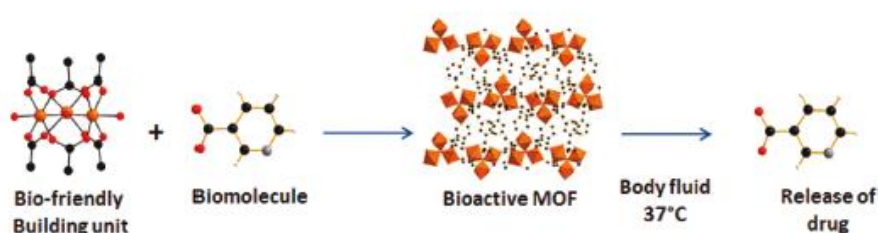
Hidrazida talde funtzionala, $R-C(=O)-NR_2-NR_3R_4$, zenbait produktu agrokimikoetan (adibidez, hidrazida maleikoa eta metoxifenoazida) zein produktu farmazeutikoetan (hala nola, isoniazida) erabiltzen da. Gainera, hidrazidak batzuetan, peptidoen eta medikamentu batzuen sintesiko taldeen babesle moduan jokatzen du.²⁴

2.2.3. Espaziatzailea

Erabiltzen den espaziatzailea bioaktiboa izan daiteke. Honela, farmakoen kargarako beharrezkoak diren, poroen tamaina eta

bolumen handiak, saihesten dira. Gainera, biomolekularen askatzea materialaren biodregadazioaren bidez ematen da.

Espaziatzaile bioaktiboaren bidez sortutako lehen MOFa BioMIL-1 izan da, burdina eta azido nikotinkoarekin (B3 bitamina) egin dena. Kasu honetan, azido nikotinkoak espaziatzaile gisa jokatzen du. MOFa sortzean eta giza gorputzean sartzean, desegin egiten da tenperaturaren eraginez. MOF hau desegitean, azido nikotinkoa askatzen da.²⁵ Hurrengo irudian ikus daiteke:



9. irudia: BioMIL-1 -en formazioaren eskema. Espaziatzaile bioaktibo bezala azido nikotinkoa. Burdina, oxigenoa, nitrogenoa eta karbonoa kolore laranja, gorri, grisez eta beltzez daude adierazita²⁶

2.3. MOFen sintesia

MOF bat sintetizatzerako orduan, aldagai asko hartu behar dira kontuan. Parametro baten aldaketak eragin zuzena eduki dezake MOFaren egiturari. Bi motatako parametroak sailka ditzakegu: esperimentalak eta kimikoak.

2.3.1. Esperimentalak

- Sintesi metodoak: metodo mota asko daude MOF bat lortzeko, hala nola, ohiko sintesiak, *solvotermala* erabiliz, mikrouhinen bidez... Adibidez, mikrouhinen bidez sintetizatu zen lehen MOFa, MIL-100(Cr) izan zen. 4 ordu behar izan ziren hura sintetizatzeke, 220°C-tan mikrouhinen erradiazioen menpe.²⁷
- Tenperatura: tenperatura tartea metodo motaren arabera doa. Tenperatura altuak erabil daitezke baita tenperatura baxuak ere, esaterako, nitrogeno likidoaren bidez lortutakoak.

Temperaturaren muga ligandoen deskonposizio tenperaturak markatzen du.

- Erreakzio denbora: erreakzio denborak oso motzak zein oso luzeak izan daitezke.

2.3.2. Kimikoak

- Erreakzioen kontzentrazioa: estekiometria kontuan hartu behar da. Sarritan, produktu ezberdinak lor daitezke estekiometria aldatuz.
- Gatz metalikoak: gatz metaliko asko erabil daitezke: kloruroak, nitratoak, sulfatoak, perkloratoak, azetatoak, bromuroak, oxidoak... Normalki, koordinatzeko joera txikiena duten anioien gatzak erabiltzen dira, izan ere, egitura polimerikoaren garapena hobetzen da. Gainera, anioiek pHan eragin dezakete, azetatoak kasu.
- Disolbatzailea: disolbatzaile organikoak (etanola, metanola, azetonitriloa...) eta ura erabiltzen dira. Irakite puntu altuko disolbatzaileen erabilera (DMSO, DMF...) oso ohikoak dira, batzuetan tenperatura altuak behar baitira egituran loturak apurtzeko eta berriak osatzeko.
- pH: pH aldaketek ligandoen desprotonazio totala edo partziala izaten kontrolatzea ahalbidetzen du. Sarritan, azidoa edo basea gehituz prozesuaren zinetika kontrolatzen laguntzen du. pHaren arabera, produktu ezberdinak lor daitezke. Hala nola, daminozida ligandoa, Cu^{2+} metalaren presentzian, pHa 3,5-7.5 bitarte denean deskonposatu egin daiteke azido sukzinikoa emanaz.²⁴ Beraz, emaitza ezberdinak lortuko dira, pHa aldatuz.

3. HELBURUAK

Alde batetik, helburu bat interes biologikoa daukaten koordinazio konposatuak sintetizatzea da. Honela, sintesi ezberdinak burutuz eta aldagai ezberdinak probatuz; hala nola, pHaren, esketiometriaren, temperaturaren zein disolbatzailearen aldaketak. Horretarako, koordinazio konposatuak sintetizatzeneko egokiak izan daitezkeen baldintzak (pH, temperatura...) eta ligando, espaziatzaile zein metal egokiak aukeratuz.

Beste aldetik, beste helburuetako bat, produktua sintetizatu ostean karakterizatzeko metodo ezberdinak erabiltzea da, adibidez, difrakzio bidezko x izpiak, infragorri espektroskopia, analisi elementala...

4. ESPERIMENTALA

4.1. Teknika instrumentalak

4.1.1. Analisi elementala

Sintetizatutako konplexuen karbono, hidrogeno eta nitrogenoaren portzentajeak Leco CHNS-932 mikroanalizadorearen bidez determinatu dira.

4.1.2. Infragorri espektroskopia

Infragorri espektroak 4000 eta 400 cm^{-1} bitarte erregistratu dira. Horretarako, KBr pastillak eta Nicolet FT-IR 6700 erabili dira.

4.1.3. Difrakzio bidezko X izpiak

Lan honetan aurkeztutako estrukturak Granadako Unibertsitatean lortuak izan dira Antonio Rodríguez Diéguez doktorearen bidez. Datu bilketa Bruker Smart CCD difraktometroaren bidez izan dira, molibdeno ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bidez. Sare parametroak minimo karratuen bidez determinatuak eta errefinatuak izan dira, erreflexio guztiak erabiliz.

4.1.4. Ultramore-Ikuskorra, erreflektantzia difusoa

Ultramorea egiteko, Shimadzu UV-2600 espektrofotometroa erabili da.

4.1.5. TGA

Analisi termogravimetrikoa, TA Instruments enpresako Q500 Thermogravimetric Analyzer makinarekin egin da. Lagina giro tenperaturatik 800°C-tara berotu da 10°C/min-ko ratioa erabiliz eta N₂ emari konstantearekin (60 mL/min).

4.2. Konplexuen sintesia

Konplexuen sintesirako hurrengo baldintzekin jokatu da:

- Temperatura: sintesiak temperatura ezberdinetan egin dira; giro tenperaturan, plakan edota labean burutu dira.
- pH: sintesiak ingurune ezberdinetan burutu dira; horretarako, urea, azido azetiko, NaOH... gehitu dira.
- Erreakzioen kontzentrazioa: estekiometria ezberdinekin jokatu da.
- Disolbatzailea: disolbatzaileak orokorrean bi izan diren arren (ura eta etanola), sintesi batzuetan DMF gehitu da besteak beste.

Erabili diren metalak, Cu^{2+} eta Fe^{3+} dira batik bat. Orokorrean, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eta $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gatz metalikoak erabili dira. Hala ere, pare bat proba egin dira CuSO_4 eta $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gatz metalikoak erabiliz. Koligando bezala, 2,2'-bipiridina eta 4,4'-bipiridina erabili dira.

Hau guztia kontuan hartuz, bi ataletan bana ditzakegu egindako sintesiak. Alde batetik, azido zitrikoa erabiliz eta beste aldetik, daminozida erabiliz ligando moduan.

4.2.1. Azido zitrikoarekin egindako sintesiak

Aurretik aipatutako baldintzekin jokatzuz, proba ezberdinak egin dira hurrengo taulan laburtuta azaltzen direnak. Egin diren proba guztietan, ura eta etanola erabili dira disolbatzaile moduan 5:2 proportzioan.

1. taula: Azido zitrikoarekin egindako proben laburpena

PROBA	GATZ METALIKOA	LIGANDO	LIGANDO ESPAZIATZAILEA	BASEA/AZIDOA	ESTEKIOMETRIA	BUKAERAKO BOLUMENA	TRATAMENTUA	TENPERATURA	BEROTZE DENBORA	
1	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Azido zitrikoa	2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T			
2	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina			1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	90°C	10 min
3	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min
4	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	5 mL	Labea	60°C	24 h
5	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	5 mL	1) Plakan berotu 2) Labea	90°C / 60°C	1) 10 min 2) 24 h
6	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	5 mL	1) Plakan berotu 2) Labea	100°C / 60°C	1) 10 min 2) 24 h
7	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,5 mL	Labea	60°C	24 h
8	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,5 mL	Labea	60°C	24 h
9	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,5 mL	Labea	60°C	24 h
10	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu		
11	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	90°C	10 min
12	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	100°C	10 min
13	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea		3:1:1:20	3,5 mL	Giro T		
14	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	NaOH		1:1:1:10	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
15	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	NaOH		1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Giro T		
16	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	KOH		1:1:1:10	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
17	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	KOH		1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Iragazi 3) Giro T		
18	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	TEA		1:1:1:10	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
19	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	TEA		1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Iragazi 3) Giro T		
20	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:1:1:1	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
21	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:1:1:1	3,5 mL	1) Iragazi 2) Plakan berotu	90°C	10 min
22	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:1:1:1	3,5 mL	Labea	60°C	24 h
23	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:1:1:1	5 mL	1) Iragazi 2) Labea	60°C	24 h
24	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:4:1:20	3,5 mL	Giro T		
25	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:4:1:20	3,5 mL	Plakan berotu	70°C	10 min
26	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea		1:4:1:20	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min

2. taula: Azido zitrikoarekin egindako proben laburpenaren jarraipena

PROBA	GATZ METALIKOA	LIGANDO	LIGANDO ESPAZIATZAILEA	BASEA/AZIDOA	ESTEKIOMETRIA	BUKAERAKO BOLUMENA	TRATAMENTUA	TENPERATURA	BEROTZE DENBORA
27	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Azido zitrikoa	4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:20	3,5 mL	Labea	60°C	24 h
28	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:20	5 mL	Labea	60°C	24 h
29	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) Iragazi 2)0,2 mL DMF 3) Giro T		
30	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
31	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) Iragazi 2)0,2 mL DMF 3) Labea	60°C	24 h
32	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	5 mL	1) Iragazi 2) Labea	60°C	24 h
33	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	5 mL	1) Iragazi 2) Labea	60°C	24 h
34	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
35	FeCl ₂ ·4H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
36	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
37	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	90°C	10 min
38	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min
39	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Giro T		
40	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	90°C	10 min
41	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	100°C	10 min
42	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
43	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	90°C	10 min
44	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min
45	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	5 mL	Labea	60°C	24 h
46	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	5 mL	1) Plakan berotu 2)Labea	90°C / 60°C	1) 10 min 2) 24 h
47	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	5 mL	1) Plakan berotu 2)Labea	100°C / 60°C	1) 10 min 2) 24 h
48	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Labea	60°C	24 h
49	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:20	3,5 mL	Giro T		
50	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:20	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min
51	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Giro T		
52	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	90°C	10 min
53	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	100°C	10 min

Taulan dauden bi probetan (lehenengoan eta hamargarrenean) kristalak lortu direnez, sintesi horiek azalduko dira.

4.2.1.a. 1. eta 10. probaren sintesia

Azido zitrikoa (0,0210 g, 0,1 mmol) eta urea (0,0601 g, 1 mmol) elkartu eta 1,5 mL uretan disolbatu dira. Metalarekin prozedura berdina egin da, hau da, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0,0233 g, 0,1 mmol) 1 mL uretan disolbatu da. 2,2'-bipiridinaren kasuan berriz, (0,0156 g, 0,1 mmol) 1 mL etanolean egin da. Erreaktibo guztiak disolbatu direnean, ligandoaren disoluzioa eta koligandoarenak batu dira hauspeakin ontzi batean eta azkenik, metalaren disoluzioa gehitu da. Dena disolbatu ostean, giro tenperaturan utzi da eta 2-3 egunetan pinakoide formako monokristal urdinak azaldu dira.

Monokristal hauek oso handiak direnez, sintesian aldaketa bat eginez gero txikiagoak eta ugariagoak lor daitezke. Erreaktibo guztiak elkartu eta disolbatuta daudenean 0,2 mL DMF gehituz gero aurretik aipatutako monokristalak lortzen dira.

4.2.2. Daminozidarekin egindako sintesiak

Azido zitrikoarekin egin den bezala, daminozidarekin gauza bera egin da. Hona hemen, burutu diren proba ezberdinak laburtzen dituen taula. Egin diren proba guztietan, ura eta etanola erabili dira disolbatzaile moduan 5:2 proportzioan.

3. taula: Daminozidarekin egindako proben laburpena

PROBA	GATZ METALIKOA	LIGANDO	LIGANDO ESPAZIATZAILEA	BASEA/AZIDOA	ESTEKIOMETRIA	BUKAERAKO BOLUMENA	TRATAMENTUA	TENPERATURA	BEROTZE DENBORA
1	CuSO ₄	Daminozida		Urea	1:1:10	3,5 mL	Errefluxua	110°C	1 h 10 min
2	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Giro T		
3	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Labean	60°C	24 h
4	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
5	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	90°C	10 min
6	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min
7	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Giro T		
8	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	90°C	10 min
9	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,7 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	100°C	10 min
10	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Azido azetikoa	1:1:1:0,5	3,5 mL	Giro T		
11	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Azido azetikoa	1:1:1:0,5	3,5 mL	Labean	60°C	24 h
12	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Azido azetikoa	1:1:1:0,75	3,5 mL	Giro T		
13	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		2,2'-bipiridina	Azido azetikoa	1:1:1:0,75	3,5 mL	Labean	60°C	24 h
14	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Giro T		
15	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Plakan berotu	90°C	10 min
16	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Plakan berotu	100°C	10 min
17	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Labean	60°C	24 h
18	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:16	3,5 mL	Giro T		
19	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:16	3,5 mL	Bonba hidrotermala	140°C	3 h 30 min
20	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:16	3,5 mL	Labean	60°C	24 h
21	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:16	5 mL	Giro T		
22	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:4:1:16	5 mL	Labean	60°C	24 h
23	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
24	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Labean	60°C	24 h

4. taula: Daminozidarekin egindako proben laburpenaren jarraipena

PROBA	GATZ METALIKOIA	LIGANDO	LIGANDO ESPAZIATZAILEA	BASEA/AZIDOIA	ESTEKIOMETRIA	BUKAERAKO BOLUMENA	TRATAMENTUA	TENPERATURA	BEROTZE DENBORA
25	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	Daminozida	4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	5 mL	Labean	60 °C	24 h
26	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) Labean 2)Iragazi 3)Labean 4) Iragazi 5) Makla isolatu bat gehitu 6) Labean	1) 60 °C 3)6) 80 °C	1) 24 h 3)6) Aste bat
27	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	4:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
28	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	4:1:1:10	3,5 mL	Labean	60 °C	24 h
29	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Azido azetikoa	1:1:1:0,5	3,5 mL	Giro T		
30	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	Azido azetikoa	1:1:1:0,75	3,5 mL	Giro T		
31	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	HNO ₃	1:1:1:1	3,5 mL	Giro T		
32	Cu(NO ₃) ₂ .2H ₂ O		4,4'-bipiridina	HNO ₃	1:1:1:1,15	3,5 mL	Giro T		
33	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	1) Iragazi 2) Giro T		
34	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	1) Iragazi 2) Labean	60 °C	10 min
35	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
36	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	90 °C	10 min
37	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Plakan berotu	100 °C	10 min
38	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Giro T		
39	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	90 °C	10 min
40	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		2,2'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	100 °C	10 min
41	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Giro T		
42	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina		1:1:1	3,5 mL	Labean	60 °C	24 h
43	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Giro T		
44	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Labean	90 °C	10 min
45	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	Labean	100 °C	10 min
46	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Giro T		
47	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	90 °C	10 min
48	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O		4,4'-bipiridina	Urea	1:1:1:10	3,5 mL	1) 0,2 mL DMF gehitu 2) Plakan berotu	100 °C	10 min

Ligando honekin burutu diren erreakzioen artean, bi erreakzio garrantzitsuak dira; izan ere, kristalak lortu dira. Kristal horiek 26. eta 30. probetan lortu dira.

4.2.2.a. 26. probaren sintesia

Daminozida (0,0161 g, 0,1 mmol) eta urea (0,0601 g, 1 mmol) elkartu eta 1,5 mL uretan disolbatu dira. Metalarekin prozedura berdina egin da, hau da, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0,0236 g, 0,1 mmol) 1 mL uretan disolbatu da. Koligandoaren kasuan, berriz, 4,4'-bipiridina (0,0156 g, 0,1 mmol) 1 mL etanolean disolbatu da. Erreaktibo guztiak disolbatuta daudenean, ligandoaren disoluzioa eta koligandoarenak batu dira hauspekin ontzi batean eta azkenik, metalaren disoluzioa gehitu da. Disoluzioa labera sartu da 24 orduz 60°C-tan. Hauspeatu denez, iragazi egin da.

Iragazia labera sartu da 80°C-tan maklak sortu diren arte (aste bat behar izan da). Maklak orratz formakoak eta urdin kolorekoak dira. Iragazi egin da eta 1 mL iragaziari makla isolatu bat gehitu zaio. Berriz ere labera sartu da baina, kasu honetan 80°C-tan. Labean aste oso batez egon ostean, iragazi eta giro tenperaturan utzi da kristalizatzen.

4.2.2.b. 30. probaren sintesia

Daminozida (0,0161 g, 0,1 mmol) 1,5 mL uretan disolbatu da. Metalarekin prozedura berdina egin da, hau da, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0,0233 g, 1 mmol) 1,5 mL uretan disolbatu da. Espaziatzailearen kasuan, berriz, 4,4'-bipiridina (0,0156 g, 1 mmol) 1,5 mL etanolean egin da. Azido azetikoa (0,0045 g, 0,075 mmol) hauspekin ontzian jarri da. Erreaktibo guztiak disolbatuta daudenean, ligandoaren disoluzioa eta espaziatzailearenak batu dira aurretik, azido azetikoa dagoen hauspekin ontzian. Hori egin ostean, metalaren disoluzioa gehitu da. Giro tenperaturan utzi da kristalizatzen eta hiru egunetara urdin koloreko monokristalak sortu dira.

5. EMAITZAK ETA HAIEN AZTERKETA

Aurreko atalean esan bezala, proba ezberdinak egin dira bi ligando erabiliz. Hori dela eta, emaitzen atala bi zatitan banatzen da. Alde batetik, azido zitrikoa ligandotzat erabiliz egindako probak eta beste aldetik, daminozida ligandoa erabiliz.

5.1. Azido zitrikoarekin (H_4zit) egindako sintesiak

Azido zitrikoarekin 53 proba egin diren arren, egitura bereko bi kristal bakarrik lortu dira. Beste kasuetan berriz, infragorriak egin dira. Infragorri batzuetan gatz metalikoa bakarrik zegoela ikusi da, beste batzuetan berriz, ligandoen presentzia egon daitekeela ikusi den arren, ezin izan da hori baieztatu. Izan ere, kristalizatzen saiatu arren ez da kristalik lortu.

Lortu diren kristalak 1. eta 10. probei dagozkie. Hurrengo atalean, kristal horiek karakterizatzeko burutu diren frogak azaltzen dira.

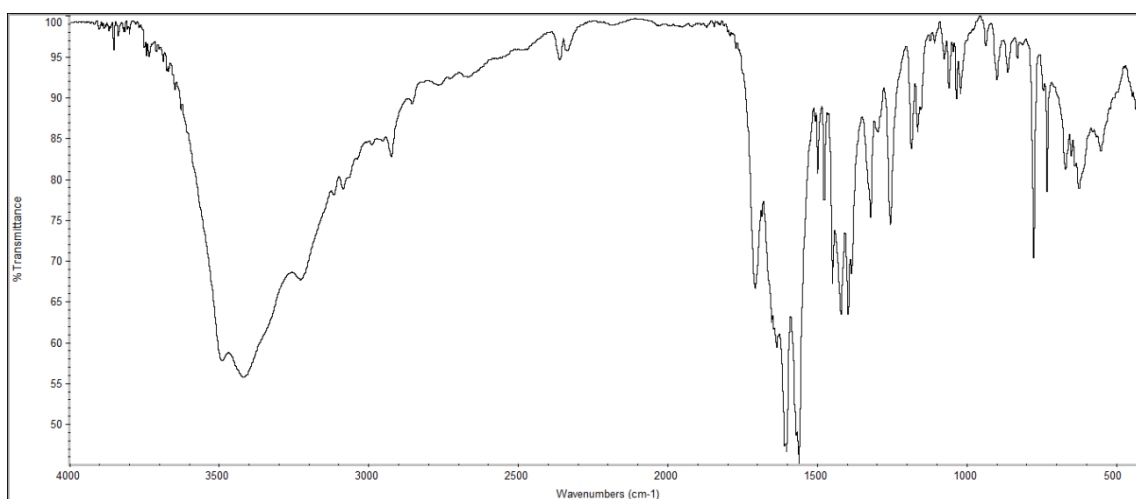
5.1.1. 1. eta 10. probak

Azido zitrikoa ligandotzat erabiliz, urearekin nahastu da 1:10 proportzioan, desprotonazioa lortzeko asmoz, ura disolbatzailatzat erabiliz. Ondoren, gatz metalikoa gehitu zaio. Kasu honetan, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ erabili da. Koligando bezala, 2,2'-bipiridina erabili da etanolean disolbatuz. Disoluzioak elkartzean, giro tenperaturan utzi da kristalizatzen 2-3 egunez. Pinakoide formako monokristal urdinak azaldu dira (1. proba). Hauek oso handiak direnez, sintesia errepikatzean DMFa gehituz (10. proba) kristalizazioa mantsoagoa lortzeko asmoz; honela, monokristalak txikiagoak izateko.

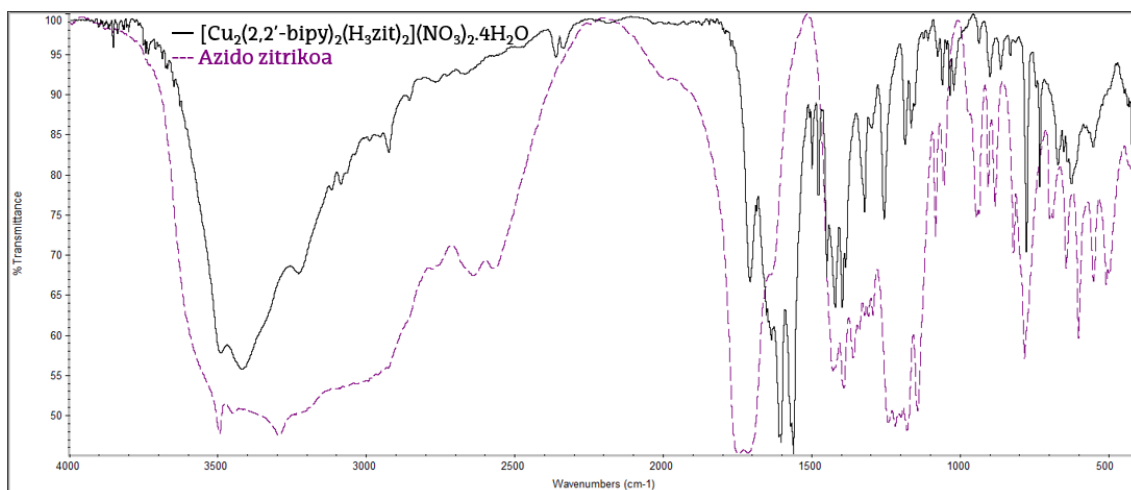
Lortu diren monokristalei froga ezberdinak egin zaizkie zer diren jakiteko. Hala nola, infragorria, analisi elementala, monokristal X izpien difrakzioa eta ultramore-ikuskor espektroskopia.

5.1.1.a. Infragorria espektroskopiaren bidezko ikerketa

Kristalen espektroari dagokionez, 1. espektroan, hidoxiloari, urari eta C=O loturei dagozkien bandak azter daitezke. $\nu(\text{O-H})$ ri edota urari dagokion banda, 3400 cm^{-1} tik dagoen banda zabala da; hori dela eta, desprotonaturik gabeko hidroxiloa edota ura egon daitekeela esan daiteke. Karboniloei dagokionez, bi banda azaltzen dira 1602 eta 1560 cm^{-1} ean. Azido zitriko puruan karboniloen bi banda azaltzen dira 1600 cm^{-1} tik gora (1695 eta 1706 cm^{-1} etan hain zuzen ere)²⁸; bi banda azaltzen dira, izan ere, karbonilo ez baliokideak daude. Produktuaren kasuan ere gauza bera ikus daiteke. Produktuaren espektroa azido zitrikoaren alderatuz gero (2. espektroa), karboniloaren bandak eskuinera desplazatu direla ikus daiteke. Hori, metalarekin koordinatzearen ondorioz izan daiteke.



1. espektroa: 1. eta 10. probaren infragorri espektroa



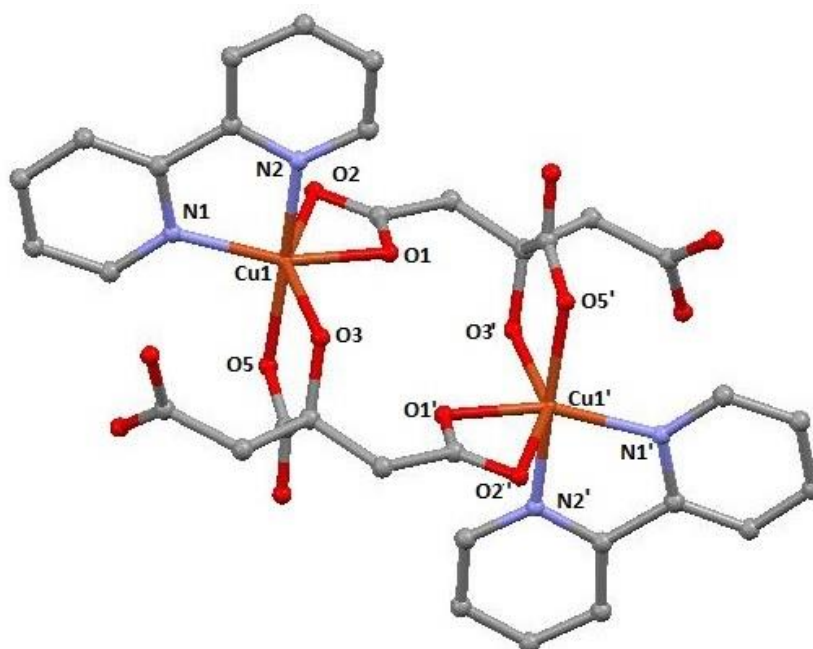
2. espektra: 1. eta 10. probaren eta azido zitrikoaren infragorri espektra

5.1.1.b. Monokristal X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa

Monokristalei X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa eginez, monokristalek 10. irudian aurkezten den egitura dutela ikusi da. Dimero bat lortu da, non jarraian deskribatu egingo den. Hurrengo taulan, aukeratutako distantzia zein angelu batzuk azaltzen dira.

5. taula: 1. eta 10. probetan lortutako kristalen distantzien eta angeluen laburpena

LOTURA	DISTANTZIA (Å)	LOTURA	ANGELUA (°)
Cu1-N1	1,997	N1-Cu1-N2	81,22
Cu1-N2	1,976	O1-Cu1-O2	55,00
Cu1-O1	1,977	O3-Cu1-O5	78,27
Cu1-O2	2,652	N1-Cu1-O1	154,18
Cu1-O3	2,256	N2-Cu1-O5	172,69
Cu1-O5	1,958	O2-Cu1-O3	151,75
Cu1-Cu1'	5,237		

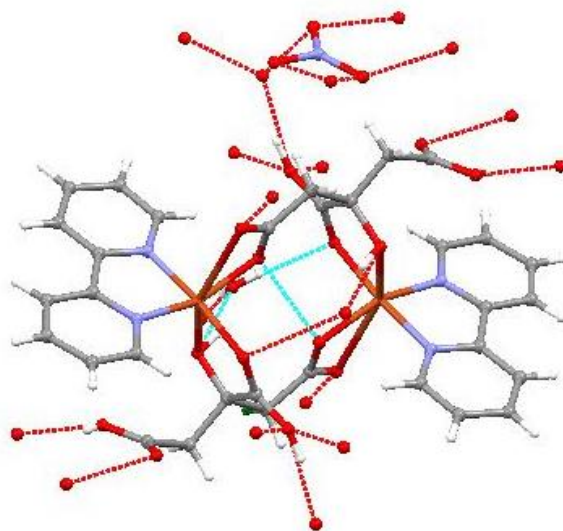


10. irudia: konplexuaren egitura molekularra. Kobrea, oxigenoa, nitrogenoa eta karbonoa kolore laranja, gorri, urdinez eta grisez adierazita daude. Hidrogeno argitasunarengatik ez dira aipatzen

Kobrearen ingurua eta 5. taulako angeluak aztertuz, kobrearen geometria oktaedro distortsionatua dela esan daiteke; izan ere, N1-Cu1-N2, O1-Cu1-O2 eta O3-Cu1-O5 loturei dagozkien angeluak 81,22°; 55,00° eta 78,27° dira hurrenez hurren eta hauek, 90°-tik urrun daude.

Azido zitrikoak ligando zubi bezala jokatzen du. Ligandoak metal bat lotzen du muturreko talde karboxiliko batetik, kelato moduan, syn-syn. Aldi berean, beste metala karbono kuartenarioaren hidroxilo eta azido karboxilikotik (anti moduan) lotzen du, bost osakideko eraztuna osatuz. Beraz, azido zitrikoak buru-buztana egitura dauka, hau da, metal bakoitzak bi motetako kelatoak lotuta ditu. Gainera, 2,2'-bipiridinako nitrogenoek kobreakin lotura egin dute. Hori dela eta, azido zitrikoaren eta 2,2'-bipiridinaren ondorioz, kobre bakoitzaren ingurua triskelatoa da. Triskelatoa denez, bi enantiomero sor daitezke baina dimero honek, inbertsio zentroa duenez, bi enantiometroak aurkezten ditu molekula akiral eginez.

Kobreak azido zitrikoarekin egindako lotura distantziak bibliografiarekin alderatuz, antzeko luzera dute. Cu-O5 dagokionez lortutako dimeroan distantzia handiagoa denez,²⁹ esan daiteke, lotura hori ahulagoa dela. Kobreak 2,2'-bipiridinarekin egiten dituen loturak alderatuz gero, lotura distantziak antzekoak direla ikus daiteke.³⁰ Bestalde, kobreen arteko distantzia 5,237 Å-koa da. Gainera, koordinazio urak hidrogeno loturak egiten ditu zitratoa eta nitratoarekin, non hurrengo irudian ikus daitezke.



11. irudia: Dimeroan sortzen diren hidrogeno loturak

Azkenik, 2,2'-bipiridina kelatoak osatzeko duen joerak eta gainera, metalarekin koordinatu ez diren azido zitrikoaren gainontzeko karboxiloak protonatuta egoteak, MOFa ez osatzea eragin dute. Izan ere, ezin izan baita hiru dimentsioetara hedatu.

5.1.1.c. Analisi elementalaren bidezko ikerketa

Analisi elementalaren egin da, lortutako kristalaren karbono, nitrogeno eta hidrogeno portzentajea jakiteko. Honela, baieztatu dezakegu 2,2'-bipiridina, azido zitrikoa zein metala daukagula. Hurrengo taulan, analisi elementalaren bidez lortutako emaitzak azaltzen dira.

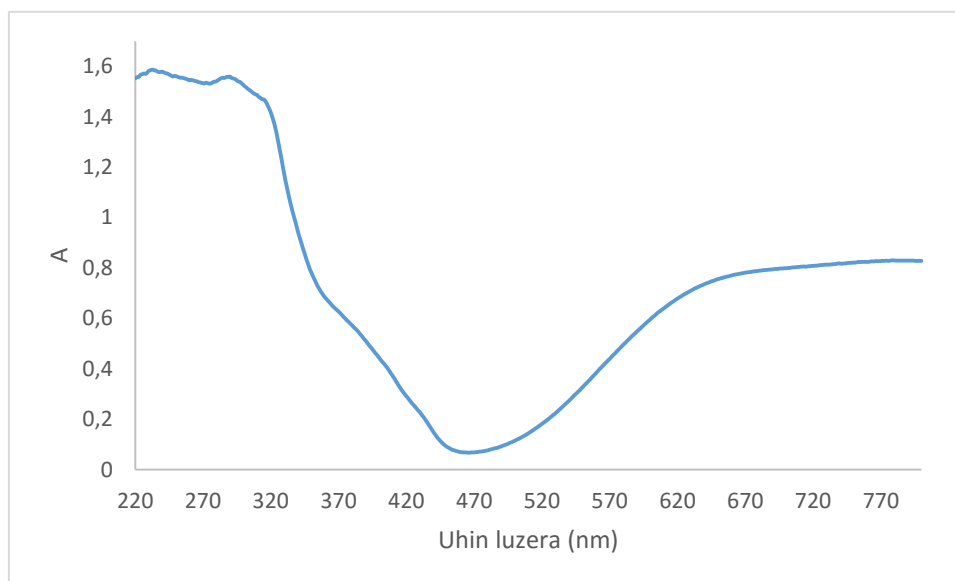
6. taula: Analisi elementalaren bidez lortutako emaitzak

	C %	H %	N %
ESPERIMENTALA	37,87	4,26	11,50
	36,54	4,37	13,62
$[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37,76	3,76	8,26

Karbonoaren ehunekoa, X izpien bidez ondorioztatutako egituraren konposizioaren antzekoa den arren, hidrogeno eta nitrogeno portzentajeak ez dira antzekoak. Ez-purutasunak egon daitezkeela kontuan hartuta eta 2,2'-bipy eta $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ia 1:1-eko proportzioan daudela suposatuz, portzentajeak ia guztiz bat datoz. Gainera, 1. espektroa aztertuz, 1380 cm^{-1} inguruan nitratoaren banda ahul bat ikus daiteke. Beraz, seguruenik ezpurutasunak monokristal eran egongo dira; izan ere, begi bistaz lortutako monokristalak homogenoak zirela suposatu zen.

5.1.1.d. Ultramorea

Ultramore espektroa solidoan egin da. Espektroa aztertuz, ikus daiteke 600tik 800 nm-ko tarte zabala dagoela (d-d trantsizioari dagokiona) eta hau, Jahn Teller efektua dela eta izan daiteke. Bestalde, dimerok 350-400 nm inguruan piko bat eman ohi dute,³¹ eta hori, egindako espektroan ikus daiteke. Azkenik, 300-250 nm inguruan trantsizio kargak edota ligando barruko $\pi\text{-}\pi^*$ trantsizioak daudela ikus daitezke.



12. irudia: Ultramore- ikusikor espektroa

5.2. Daminozidarekin (Dam) egindako sintesiak

Daminozidarekin berriz, 48 proba egin diren. Horietatik, bi probetan lortu dira monokristalak. Beste kasuetan berriz, solidoak zein maklak lortu dira. Horiei infragorria egin zaienean, batzuk gatz metalikoa bakarrik zutela ikusi da, beste batzuetan berriz, ligandoa edota koligandoa egon daitekela ikusi da; hala nola, 2,2'-bipiridina edota 4,4'-bipiridina metalarik gabe. Hala ere, kasu hauetan ezin izan da ezer baieztatu; izan ere, monokristalak lortzen saiatu arren, ez dira lortu.

Lortu diren kristalak 26. eta 30. probei dagozkie. Hurrengo atalean, kristal horiek karakterizatzeko burutu diren frogak azaltzen dira.

5.2.1. 26. proba

Daminozida ligandotzat erabiliz, urea gehitu da desprotonazioa lortzeko asmoz (1:10 proportzioan), ura disolbatzaile moduan erabiliz. Metala, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, uretan disolbatu da ere. Koligandoaren kasuan, berriz, 4,4'-bipiridina etanolean disolbatu da. Erreaktibo guztiak disolbatuta daudenean, ligandoaren disoluzioa eta 4,4'-bipiridinarena batu dira hauspeakin ontzi batean eta azkenik, metalaren disoluzioa

gehitu da, erabili den estekiometria 1:1:1:10 da 10 urea izanik. Disoluzioa labera sartu da 60°C-tan 24 orduz, kristalizazio prozesua azkartzeko asmoz. Hauspeatu denez, iragazi egin da.

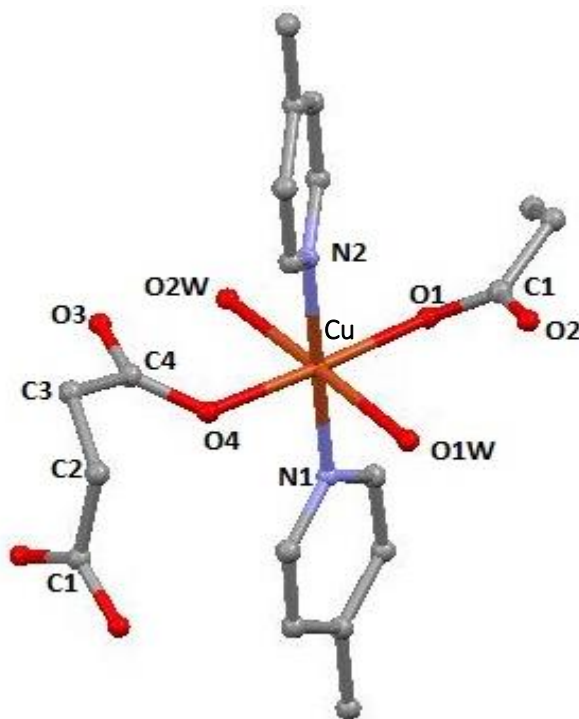
Iragazia labera sartu da 80°C-tan maklak sortu diren arte (aste bat behar izan da). Maklak orratz formakoak eta urdin kolorekoak izan dira. Iragazi egin da eta iragaziari makla isolatu bat gehitu zaio, honela, monokristalak lortzeko asmoz. Berrero ere labera sartu da, temperatura berean, eta aste oso bat egon ostean, iragazi eta giro tenperaturan utzi da kristalizatzen. Lurrundu denean, urdin koloreko monokristal bat lortu da koniko formarekin. Lortu diren monokristalei X izpien bidezko ikerketa egin zaie.

5.2.1.a. Monokristal X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa

Monokristalei X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa eginez, monokristalek 13. eta 14. irudian aurkezten den egitura dutela ikusi da. Daminozidarekin egin diren arren, ligandoa apurtu egin da sukzinatoa emanaz. Beraz, sukzinatoarekin, 4,4'-bipiridinarekin eta Cu^{2+} katioiarekin osatutako MOF bat da. Hurrengo taulan, aukeratutako distantzia zein angelu batzuk azaltzen dira.

7. taula: MOFaren distantzien eta angeluen laburpena

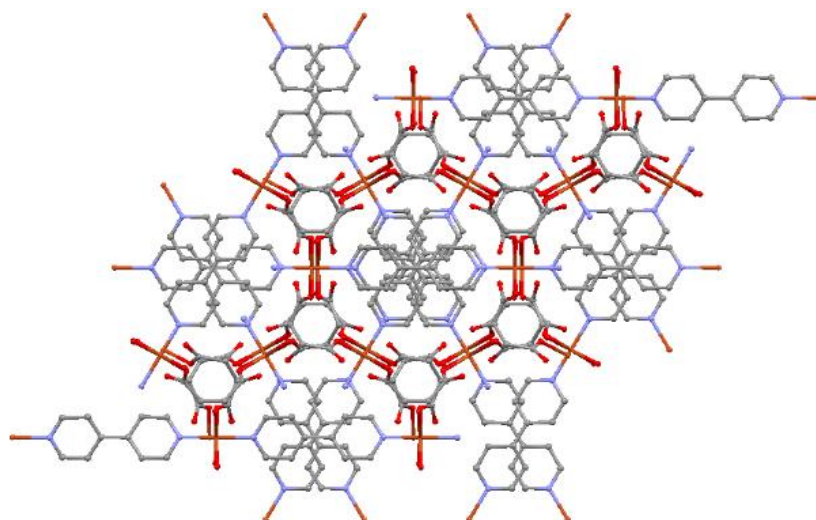
LOTURA	DISTANTZIA (Å)	LOTURA	ANGELUA (°)
Cu1-N1	1,996	N1-Cu1-O1	91,0
Cu1-N2	2,017	N1-Cu1-O2W	88,8
Cu1-O1	1,973	N1-Cu1-O1W	89,1
Cu1-O4	1,961	N1-Cu1-N2	179,8
Cu1-O1W	2,492	N1-Cu1-O4	91,9
Cu1-O2W	2,496	O1-Cu1-O2W	86,2
		O1-Cu1-O1W	93,8
		O1-Cu1-N2	88,8
		O1-Cu1-O4	177,1
		O2W-Cu1-O1W	178,0
		O2W-Cu1-N2	91,2
		O2W-Cu1-O4	94,3
		O1W-Cu1-N2	90,9
		O1W-Cu1-O4	85,9
		N2-Cu1-O4	88,3



13. irudia: Konplexuaren egitura molekularra. Kobrea, oxigenoa, nitrogenoa eta karbonoa kolore laranja, gorri, urdinez eta grisez daude. Hidrogenoak argitasunarengatik ez dira aipatzen

Egitura oktaedrikoa duen konplexua da, izan ere, trans posizioetan dauden ligandoek kobreakin osatzen duten angelua 180° -tik oso gertu daude, hau da, N1-Cu1-N2 eta O1-Cu1-O4 angeluak. Kobreak bi ur molekula dauzka lotuta eta hauek, trans posizioan daude. Bestalde, 2,2'-bipiridina bakoitza bi metalekin lotzen da eta sukzinato bakoitza berriz, beste bi metal ezberdinekin lotzen da. Sukzinatoak lotzen dituen kobreen arteko distantzia $7,024 \text{ \AA}$ -koa da, baina ez da distantziarik motzena, izan ere, $6,734 \text{ \AA}$ -koak ere aurki daitezke.

Sukzinatoaren zati alifatikoa aztertuz gero, ikus dezakegu sukzinatoak ez duela konformazio egonkorrena hartzen. Izan ere, C4-C3-C2-C1 karbonoen arteko tortsio angelua ez da 180° -koa, $68,42^\circ$ -koa baizik. Beraz, anti konformazioan egon beharrean gauche konformazioan daude. Kasu honetan, energia galtzen da, ez baita konformaziorik egonkorrena; hala ere, MOFa sortzen da. MOF hau dagoeneko lortuta dago.³² Hurrengo irudiko egitura du MOFak.



14. irudia: MOFaren egitura.

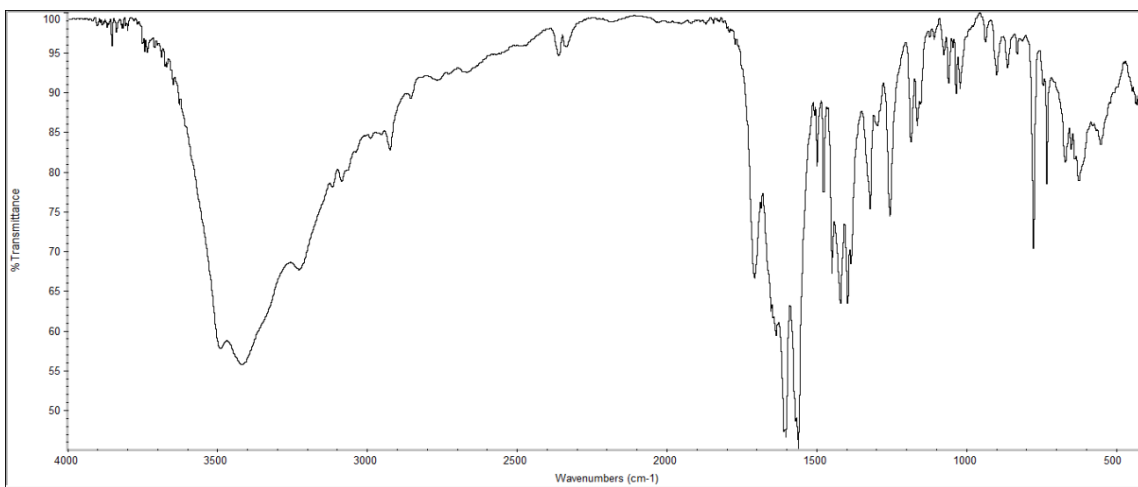
5.2.2. 30. proba

Daminozida eta $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ uretan disolbatu dira. Koligandoaren kasuan, berriz, 4,4'-bipiridina etanolean disolbatu da. Azido azetikoa hauspeakin ontzi batean jarri da. Erreaktibo guztiak disolbatu direnean, azido azetikoa dagoen hauspeakin ontzian batu dira. Azido azetikoa, kristalizazio prozesua mantsotzeko eta daminozida ez apurtzeko erabili da eta erreakzioa burutzeko erabilitako estekiometria 1:1:1:0,75 izan da, non, 0,75 azido azetikoari dagokion. Azkenik, giro tenperaturan utzi da kristalizatzen eta hiru egunetara urdin koloreko monokristalak sortu dira. Azido azetikoaz gain, HNO_3 probatu zen, non, azido azetikoa baino sendoagoa den. Azken honetan, kristalak lortu ez ziren arren, ez du esan nahi egitura lortu ez denik

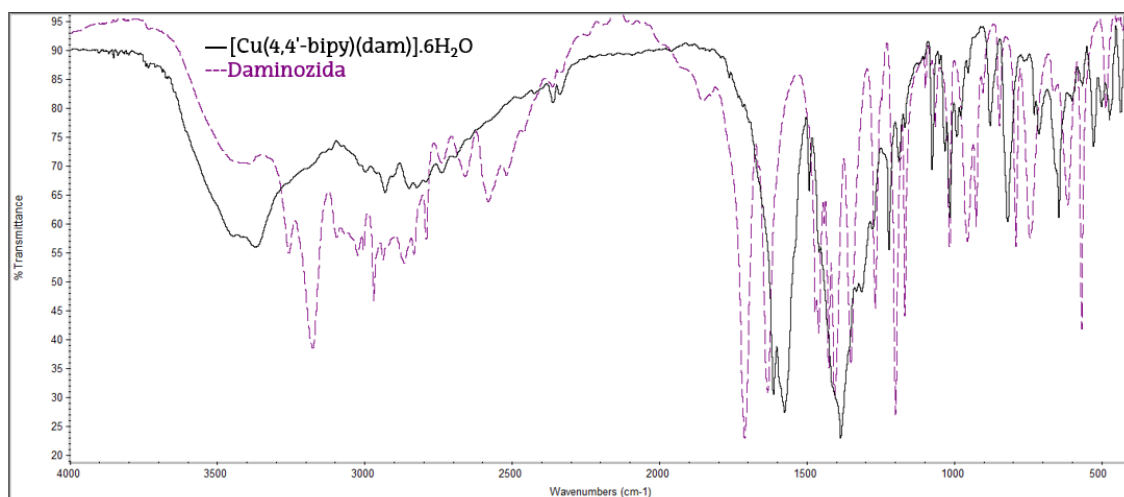
Lortu diren monokristalei froga ezberdinak egin zaizkie karakterizatzeko. Hala nola, infragorria, analisi elementala, X izpiak eta analisi termograbitmetrikoa (TGA).

5.2.2.a. Infragorria espektroskopiaren bidezko ikerketa

3. espektroari dagokionez, karboniloiei dagokien banda azter daiteke. 1600 cm^{-1} inguruan bi banda daudenez, esan daiteke karbonilo ez baliokideak direla. Daminozidaren espektroarekin alderatuz berriz (4. espektroa) ikus daiteke produktuaren karboniloen bandak eskuinera desplazatu direla eta ondorioz, metalarekin koordinatu dela esan daiteke.



3. espektroa: 30. probaren infragorri espektroa



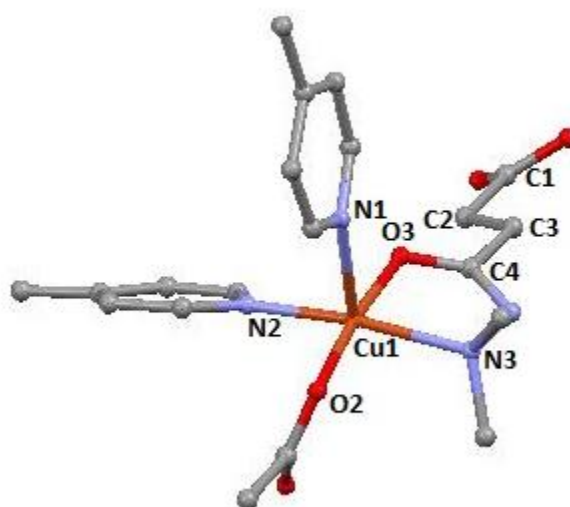
4. espektroa: 30. probaren eta daminozidaren infragorri espektroa

5.2.2.b. Monokristal X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa

Monokristalei X izpi difrakzioaren bidezko ikerketa eginez, monokristalek 15. irudian aurkezten den egitura dutela ikusi da. Daminozidarekin, 4,4'-bipiridinarekin eta Cu^{2+} katioiarekin osatutako MOF bat da. Hurrengo taulan, aukeratutako distantzia zein angelu batzuk azaltzen dira.

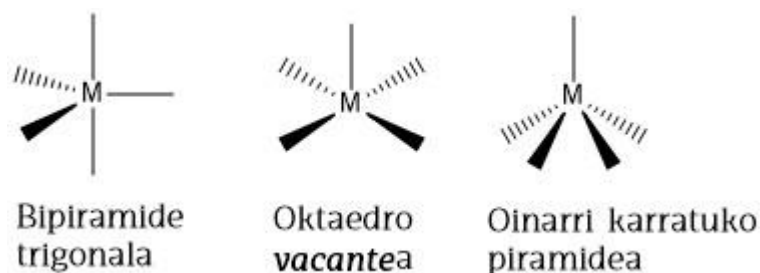
8. taula: Distantzien eta angeluen laburpena

LOTURA	DISTANTZIA (Å)	LOTURA	ANGELUA (°)
Cu1-O3	1,9591	O3-Cu1-N1	94,09
Cu1-N2	2,0297	N3-Cu1-N1	101,62
Cu1-N3	2,1053	O2-Cu1-N1	90,85
Cu1-O2	1,9167	N2-Cu1-N1	94,02
Cu1-N1	2,2483	N3-Cu1-O2	93,18
		N3-Cu1-O3	81,17
		O2-Cu1-N2	93,79
		O3-Cu1-N2	90,62
		O3-Cu1-O2	173,13
		N2-Cu1-N3	162,76



15. irudia: Konplexuaren egitura molekularra. Kobrea, oxigenoa, nitrogenoa eta karbonoa kolore laranja, gorri, urdinez eta grisez daude. Hidrogenoak argitasunarengatik ez dira aipatzen

15. irudiko egiturari erreparatuz, ikus daiteke koordinazio zenbakia bost duen konplexu bat dela. Koordinazio zenbaki horrekin eta egitura aztertuz, batez ere hiru egitura mota izan daitezke, bipiramide trigonala, oinarri karratuko piramidea eta oktaedro *vacantea*. Hiru aukera horietatik zein den jakiteko bi modu erabili dira.



16. irudia: Konplexuak eduki ditzaken geometria probablenak

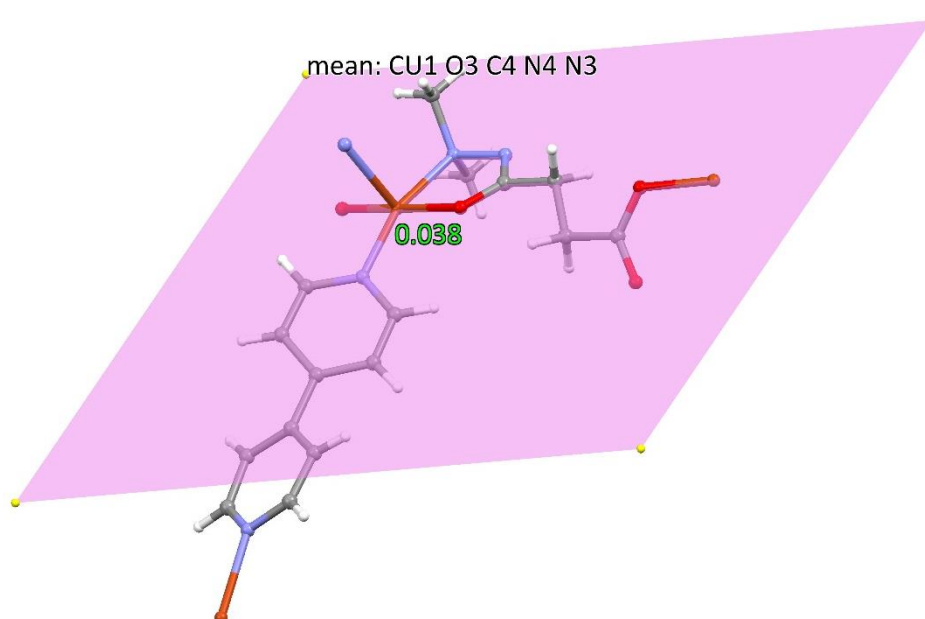
Alde batetik, τ parametroaren balioaren bidez jakingo dugu ea bipiramide trigonala den edota oinarri karratuko piramidea edo oktaedro *vacantea*. Parametro hau, konplexuen angeluekin zerikusia dauka. Hurrengo formularen bidez kalkula daiteke:

$$\tau = \frac{a_h - a_{h,n-1}}{60}$$

a_h angelu handienari dagokio eta $a_{h,n-1}$ berriz, hurrengo angelu handienari. Angelu hauek ezin dira edozein izan, kobrearekin lotura duten angeluak izan behar dira. Parametro honen balioa bat bada bipiramide trigonala izango da konplexuaren egitura. Zero bada, bi aukera daude; oinarri karratuko piramidea eta oktaedro *vacantea*.

$$\tau = \frac{a_h - a_{h,n-1}}{60} \rightarrow \tau = \frac{173,13 - 162,76}{60} \rightarrow \tau = 0,176$$

τ -ren balioa zerotik gertu dagoenez, kontsidera daiteke konplexuak ez duela bipiramide trigonalaren egitura. Beraz, bi aukera posible daude. Oktaedro *vacantea* bada, metala ligandoen plano berean egon behar da. Ligandoekin plano bat marraztuz gero metala plano berean dagoen edo ez ikus daiteke. Hona hemen planoaren irudia.



17. irudia: Ligandoekin marraztutako plano

17. irudiari aztertuz, ikus daiteke kobrea planotik nahiko gertu dagoela. Izan ere, kobrea eta planoaren arteko distantzia oso txikia da, 0,038 Å-koa baita. Beraz, modu honen arabera konplexuak oktaedro *vacantearen* egitura daukala esan daiteke.

Beste aldetik, SHAPE programaren bidez ebaluatu da konplexua; honela, zein egitura duen jakiteko asmoz. Programa hau, formako neurketa jarraituan dago oinarrituta (CShM).³³ Metodo honetan, egindako neurketa ezberdinak poliedro idealekin alderatzen dira, koordinazio zenbaki bat emanez. Programak aurkezten duen CShM zenbaki txikiena hartzen da, izan ere, CshM zenbaki txikiena duena geometria ideal horretara gehiago gerturatzen da. Bipiramide trigonala, oktaedro *vacantea* eta oinarriko karratuko piramideaz gain, programa honen bitartez geometria gehiago hartzen dira kontuan; pentagonoa eta Johnson bipiramide trigonala J12.

9. taula: Geometria taldeen izenak eta laburdurak

LABURDURAK	SIMETRIA TALDEA	GEOMETRIA
PP-5	D5h	Pentagonoa
vOC-5	C4v	Oktaedro vacantea
TBPY-5	D3h	Bipiramide trigonala
SPY-5	C4v	Oinarri karratuko piramidea
JTBPY-5	D3h	Johnson bipiramide trigonala J12

Geometria hauek kontuan hartuz, CShM zenbakirik txikiena zein den ikusi da, izan ere, aurretik esan bezala, zenbaki txikiena izateak geometria horretara gehiago hurbiltzea esan nahi du. Hurrengo taulak SHAPE programaren bidez lortu diren emaitzak laburtzen ditu.

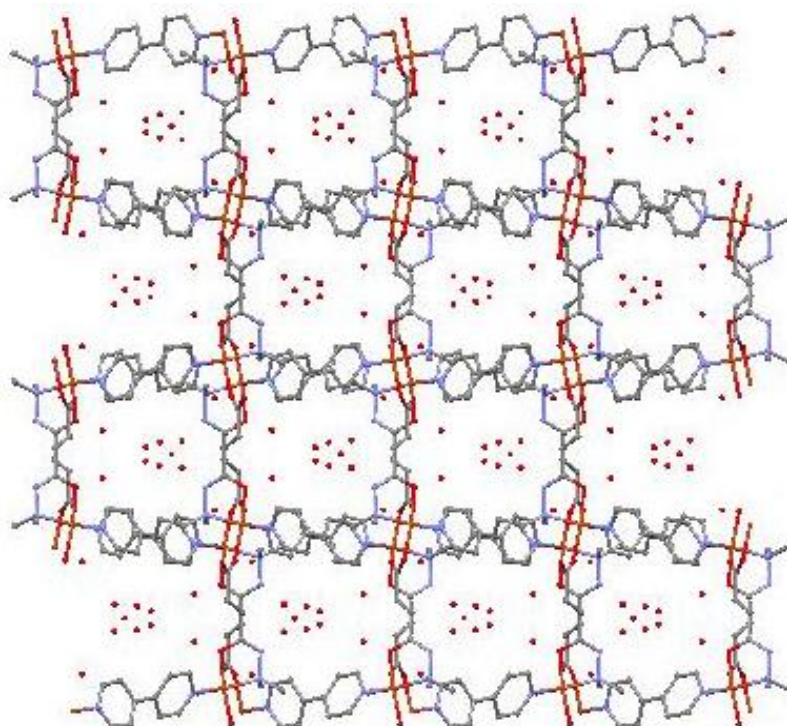
10. taula: SHAPE programaren bidez lortutako emaitzak

PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTBPY-5
30,114	1,2808	4,726	0,968	8,234

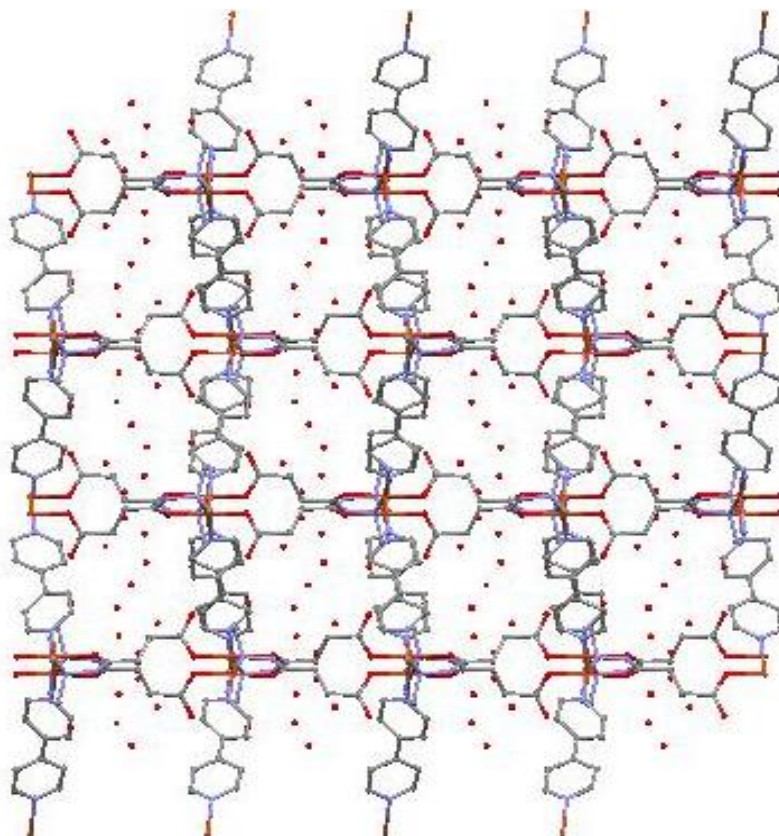
CShM zenbaki txikiena oinarri karratuko piramideari dagokio. Hala ere, oktaedro vacantearen CShM zenbakia nahiko antzekoa da. Beraz, esan daiteke konplexuaren geometria bien tarteko zerbait dela.

Ligandoari dagokionez, daminozida syn eran lotzen da metalarekin. Gainera, daminozidaren zati alifatikoa zein nitrogenoarekin lotuta dauden bi metiloak kenduta, gainontzekoa desprotonatuta dago. Daminozidaren N4 nitrogenoa desprotonatuta dagoenez, karga banatu egiten da kelatoan; honela, kelato hori ia laua izanik. Kelato horretako atomoek, hau da, Cu, O3, C4, N4 eta N3, barne hartzen dituen marraztutako planoarekiko atomoek duten distantziarik handia 0,050 Å-koa da. Bestalde, daminozidaren zati alkilikoa (sukzinatoarena ez bezala) anti konformazioan kokatzen da, izan ere, C4-C3-C2-C1 karbonoen arteko tortsio angelua 179,51°-koa baita.

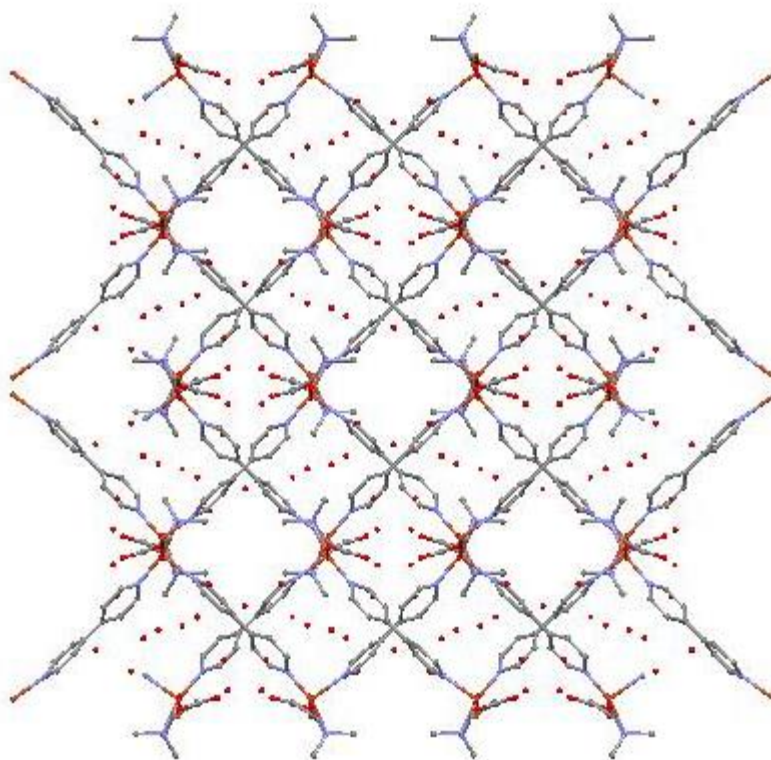
MOFari erreparatuz, kobreak daminozidarekin kateak osatzen ditu eta kate hauek, 4,4'-bipiridinak elkarlotzen ditu; hau da, espaziatzaile lana egiten du. Honela hiru dimentsiotako egitura lortu da. Egitura honetan kobreen arteko distantzia bi dira. Alde batetik, daminozidaren bidez lotzen direnak, non hauek 8,652 Å-koak diren. Beste aldetik, 4,4'-bipiridinak lotzen dituen kobreen artekoak 11,304 Å-koak direla. Hurrengo irudiek MOFaren egitura aurkezten dute ardatz ezberdinetatik begiratuz.



18. irudia: MOFaren egitura a ardatzetik ikusita

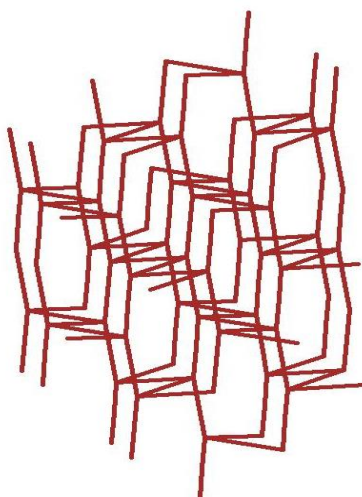


19. irudia: MOFaren egitura b ardatzetik ikusita



20. irudia: MOFaren egitura c ardatzetik ikusita

Aurreko irudietan ikus daitekeen moduan, kanaletan ur molekularak daude. Bestalde, topologia TOPOS softwarekin aztertu da. Bi sare berdinean ikus daitezke, bata bestearen barruan. Hurrengo irudiak, sare horren era sinplifikatua aurkezten du.



21. irudia: Sare sinplifikatua

Sarean tetraedro distortsionatuak daude. Beraz, sareak diamantearean egitura dauka, $\{6^6\}$ sinboloarekin.

5.2.2.c. Analisi elementalaren bidezko ikerketa

Analisi elementala egin da, lortutako kristalaren karbono, nitrogenu eta hidrogeno portzentajea jakiteko. Honela, baieztatu dezakegu 4,4'-bipiridina, daminozida zein metala daukagula. Hurrengo taulan, analisi elementalaren bidez lortutako emaitzak azaltzen dira.

11. taula: Analisi elementalaren bidez lortutako emaitzak

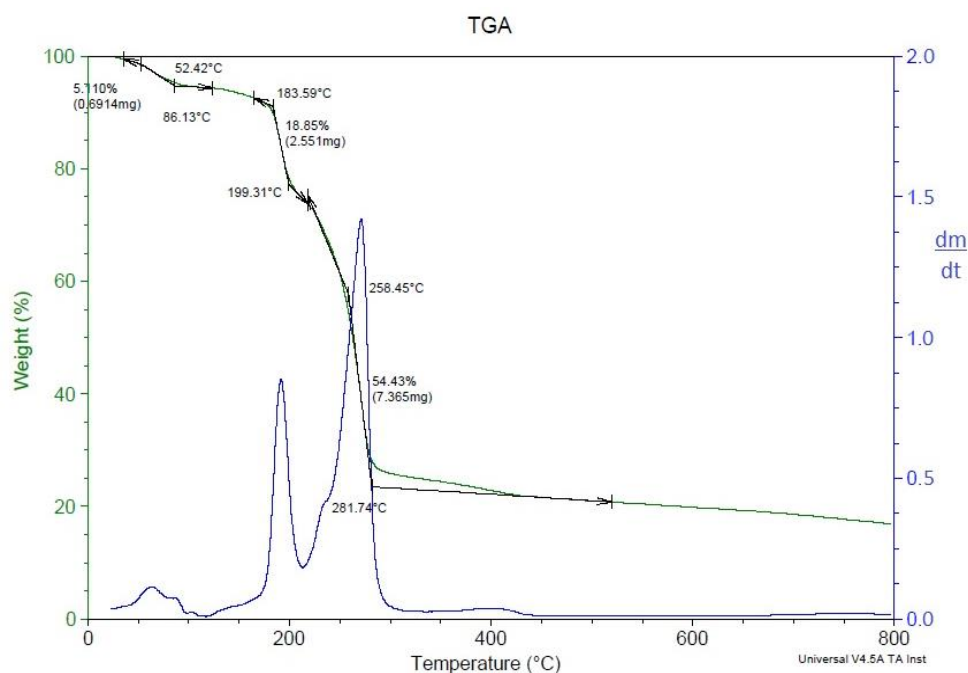
	C %	H %	N %
ESPERIMENTALA	37,16	4,42	13,92
	37,55	4,77	13,79
$[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})].6\text{H}_2\text{O}$	39,54	6,22	11,53

Portzentajeak X izpien bidez ondorioztatutako egiturekin alderatuz gero, %2ko aldea dagoela ikus daiteke. Ez purutasunak egon daitezkeela

kontuan hartuta eta 4,4'-bipy eta $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ia 1:1-eko proportzioan daudela suposatuz, portzentajeak ia guztiz bat datoz. Gainera, 3. espektroa aztertuz, 1380 cm^{-1} inguruan banda sendo bat ikus daiteke, non nitratoaren presentzia ziurtatzen duen. Beraz, seguruenik ezpurutasunak monokristal eran egongo dira; izan ere, begi bistaz lortutako monokristalak homogenoak zirela suposatu da.

5.2.2.d. Analisi termograbitrikoa (TGA)

Kristalei analisi termograbitrikoa egin zaie. Honela, temperatura igo ahala masa nola aldatzen den jakin dezakegu temperatura tarte bakoitzean ematen diren egitura aldaketak ondorioztatzeko. Analisi hau egiteko 13.5310 mg lagin erabili dira. Hurrengo irudian lortutako grafikoa aurkezten da.



22. irudia: Analisi termograbitrikoaren bidez lortutako emaitzak

Grafika aztertuz, 0 eta 199.31°C bitarte %22 masa inguru galdu da. Kontuan hartuz, sei ur molekula daudela kobre bakoitzeko esan dezakegu ehuneko hori urari dagokiola eta beraz, temperatura tarte horretan barruko zein kanpoko ura galdu dela. Gero, 281.74°C -tara

heldu arte, zati organikoak galtzen dira, kobre oxidoa emateko, seguruenik, hau da, CuO edota Cu₂O.

6. ONDORIOAK

Erreakzioak biobateragarriak diren ligando eta metalekin jarri dira. Gehienak IG bidez karakterizatu dira, eta gehienetan material berriak sortu dira ligando eta metalen artean. Hiru kasuetan kristalak lortu direnez, estrukturalki ere karakterizatu izan dira material berri hauek.

1. $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kasuan, 2,2'-bipiridinak kelatoak osatzeko daukan joera ikusi da. Ondorioz, dimero bat lortu da 3D-tako egituraren ordean. Hala ere, azido zitrikoaren karboxilo bat desprotonatu gabe dagoenez, hiru dimentsiotako egitura sortzea oraindik posible izango litzateke. Bestalde, 4,4'-bipiridina isomeroarentzat, ez dira kristalak lortu nahiz eta erreakzio berdinak planteatu diren.
2. Kristalizazio prozesua mantsoago izateak dakartzan ondorioa aztertu da $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sintetizatzerako orduan. Izan ere, DMFa gehitu ostean, produktu berdina lortu arren, monokristal txikiagoak eta ugariagoak lortu dira.
3. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kasuan, daminozida apurtu egin da sukzinatoa sortuz. Apurtze hori, pHaren eraginagatik zela ondorioztatu da; urea erabili ordean, azido azetikoaren erabili denean ligandoa ez baita apurtu eta honela, $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lortu da. Bestalde, azido azetikoaz gain beste azido batekin ere burutu zen erreakzioa. Kasu honetan, HNO_3 izan zen non, azido azetikoaren baino sendoagoa den. Azken honetan, kristalak lortu ez ziren arren, ez du esan nahi egitura lortu ez denik. Horrenbestez, ikus daiteke besteak beste pHaren aldaketek garrantzia dutela, ez baitira produktu berak lortu pHak aldatzean. Gainera, sintesia pH azidoan burutu den arren, daminozida desprotonatu dela ikusi da.

4. 2,2'-bipiridina eta 4,4'-bipiridina isomeroek, konplexua osatzeko orduan daukaten joeren arteko ezberdintasun bat aztertu da. Izan ere, 2,2'-bipiridinak kelatoak osatzeko joera du eta 4,4'-bipiridinak berriz, ez dauka joera hori. Hori dela eta, 4,4'-bipiridinak dimeroa sortzea ahalbidetu ordez, MOFak sortzea ahalbidetu duela ikusi da.
5. [Cu(4,4'-bipy)(dam)].6H₂O kasuan, SHAPE softwarea erabili da metalaren inguruaren geometria ikertzeko asmoz. MOF honen topologiari dagokionez, TOPOS softwarearen bidez ikertu da.

CONCLUSIONS

Reactions have been put with biocompatible ligands and metals. Most of them have been characterized by IR, and in many cases, it has been reached new materials between metals and ligands. Due to the fact that in the three cases crystals have been obtained, the characterization of this structures have been made.

1. In the case of $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, it has been observed the behaviour of 2,2'-bipyridine while creating chelates. Consequently, instead of a 3D structure, a dimer has been got. Conversely, one carboxyl group of citric acid is not deprotonated, so still it could obtain a 3D structure. On the other hand, in spite of reactions that have been raised, it has not been reached any crystal for 4,4'-bipyridine isomer.
2. It has been observed the consequences of slow crystallization in the synthesis of $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_3\text{zit})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Thus, it has been seen after adding DMF, it has been achieved the same product, smaller and more populated crystals have been reached.
3. In the case of $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, daminozide has been broken and become in succinate. It is thought that this break is due to the pH; when acetic acid is used instead of urea, the ligand do not broke, in this way, $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is reached. In that way, as well as treating it with acetic acid, it has been treated with another acid. It has been used HNO_3 which is stronger than acetic acid. In the use of the last one, despite of crystals have been not reached, it does not mean that structures have been not got. Therefore, it can be seen that pH changes have an important function, in fact that there have not been reached the same products. Whereas the synthesis has been done in acidic pH, it is seen that daminozide has been deprotonated.

4. It has been observed one difference in the behaviour of 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine isomers while creating complexes. Just as 2,2'-bipyridine is used to create chelates, 4,4'-bipyridine does not have this behaviour. Having said this, instead of 4,4'-bipyridine lets to create the dimer, lets to create a MOF.
5. In case of $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{dam})].6\text{H}_2\text{O}$ MOF, SHAPE software has been used to determinate the coordination sphere of the metallic centre. TOPOS software has been employed to analyse the topology of this MOF.

7. BIBLIOGRAFIA

- ¹ A. J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, **1964**
- ² Y. Shibata, *Journal of the College of Science*, Imperial University of Tokyo, **1916**, 37, 2-31
- ³ J. C. Jr Bailar, *Preparative Inorg. Reactions*, **1964**, 1, 1
- ⁴ O. M. Yaghi, H. Li, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 10401-10402
- ⁵ M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41, 1782-1789
- ⁶ M. Eddaoudi, B. D Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, **2001**, 34, 319-330
- ⁷ A. J. Calahorro (2013), Síntesis, caracterización y propiedades de nuevos materiales basados en polímeros de coordinación multidimensionales. Tesis doctoral, Universidad de Granada, Granada
- ⁸ J. Garcia (2012), Química de coordinación catiónica y aniónica de nuevos poliazareceptores politópicos. Tesis doctoral, Universitat de València, Paterna
- ⁹ T. J Kinnunen, M. Haukka, E. Pesonen, T. A. Pakkanen, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 655, 31-38
- ¹⁰ S. T. Meek, J. A. Greathouse M. D. Allendorf, *Advanced materials*, **2011**, 23, 249-267
- ¹¹ B. Nepal, S. Das, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 7224-7227
- ¹² N. J. Hinks, A. C. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 129, 330-334

- ¹³ P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*, 5974-5978
- ¹⁴ Z. Guo, P. J. Sadler, *Angewandte Chemie International Edition*, **1999**, *38*, 1512-1531
- ¹⁵ J. Ramalho, R.C. Semelka, M. Ramalho, R.H. Nunes, M. AlObaidy, M. Castillo, *American Journal of Neuroradiology*, **2015**, *37*, doi:10.3174/ajnr.A4615
- ¹⁶ J. A. Meyer, D. M. Spence, *Metallomics*, **2009**, *1*, 32-41
- ¹⁷ D. E. Fenton, *Biocoordination Chemistry*, Oxford science publications, **1993**
- ¹⁸ N. Abbaspour, R. Hurrell, R. Kelishadi, *Medknow Publications & Media Pvt Ltd*, **2013**, *19*, 164-174
- ¹⁹ R. de Paza, M. Canalesa, F. Hernández, *Med. Clin.*, **2006**, *127*, 100-103
- ²⁰ S. Roy, A. Chakraborty, T. K. Maji, *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, *273-274*, 139-164
- ²¹ F. Dimiza, S. Fountoulaki, A. N. Papadopoulos, C. A. Kontogiorgis, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, *Dalton Trans., The Royal Society of Chemistry*, **2011**, *40*, 8555-8568
- ²² R. Moll, S. Derry, R.A. Moore, H. J. McQuay. *Cochrane Database of Systematic*, **2011**, CD007553
- ²³ T. Sugino, S. Aoyagi, T. Shirai, Y. Kajimoto, O. Kajimoto, *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, **2007**, *41*, 224-230
- ²⁴ C. H. Huang, A. T. Stone, *Environmental Science and Technology*, **2003**, *37*, 1829-1837

- ²⁵ S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J. M. Grenèche, C. Serre, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4526-4528
- ²⁶ P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 1232-1268
- ²⁷ N. Stock, S. Biswas, *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 933-969
- ²⁸ L. C. Bichara, H. E. Lanús, E. G. Ferrer, M. B. Gramajo, S. A. Brandán, *Advances in Physical Chemistry*, **2011**, 347072
- ²⁹ G. Zhang, G. Yang, J. S. Ma, *American Chemical Society*, **2005**, *6*, 375-381
- ³⁰ J. A. Rusanova, O. V. Nesterova, R. I. Zubatyuk, O. V. Kozachuk, *Acta Crystallographica Section E*, **2013**, *69*, 212-213
- ³¹ N. S. Hush, R. J. M. Hobbs; *Progr. Inorg. Chem.*, **1968**, *10*, 259
- ³² Y. Q. Zheng, Z. P. Kong; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, *629*, 1469-1471
- ³³ M. A. Palacios (2010), Compuestos de coordinación multidimensionales homo- y heterometálicos con ligandos polidentados derivados de carboxi- y cianoazinas. Estudio magneto-estructural y teórico. Tesis doctoral, Universidad de Granada, Granada.