

MÉTODOS NO CONVENCIONALES PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS. UNA APROXIMACIÓN ECONÓMICA, MEDIOAMBIENTALMENTE AMIGABLE Y ESCALABLE



MÓNICA LANCHAS GONZÁLEZ

TESIS DOCTORAL



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

MÉTODOS NO CONVENCIONALES PARA LA PREPARACIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS, UNA APROXIMACIÓN ECONÓMICA, MEDIOAMBIENTALMENTE AMIGABLE Y ESCALABLE

MÓNICA LANCHAS GONZÁLEZ

TESIS DOCTORAL

Leioa, julio de 2015

A lo largo de esta etapa de mi vida he adquirido muchos conocimientos, además de conocer mis límites como persona, aprender de mis errores y seguir hacia delante con fuerza para lograr mis metas. Sin embargo, el final de esta etapa no hubiera podido culminarse con mi tesis doctoral, sin las personas que me ha acompañado estos años. Su apoyo, su cariño y sobre todo, su fe en mi han hecho que continúe hacia delante y que no tire la toalla. Por ello, en estas pocas líneas me gustaría darles las gracias, aunque ya poco a poco, en el transcurso del día a día se las he ido dando. Son tantas personas a las que les debo el poder estar aquí que no sé por dónde empezar y por si acaso se me olvide alguien, quiero dar las gracias a todos los que han estado a mi alrededor ayudándome, apoyándome, aguantándome, etc... ¡¡GRACIAS!!

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis directores de tesis Dr. Garikoitz Beobide Pacheco y el Dr. Oscar Castillo García del departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU. Además, de ser unos directores increíbles que han sabido como guiarme y enseñarme, tanto en los momentos más dulces como en los duros de mi vida, son unas personas extraordinarias, con una vitalidad incombustible que les hace cada día crearse nuevos retos y emocionarse con su trabajo, transmitiéndola a lo que les rodea. Por ello, son investigadores y personas dignas de imitar y grandes ejemplos de lo que debe ser un director. Espero llevarme de ellos, una ínfima parte de sus conocimientos y sobre todo su amistad.

También me gustaría agradecer al profesor Antonio Luque por esos cafés tan amenos que nos ha dado y su simpatía que amenizaban el día a día, al profesor Pascual Román, porque fue el que me metió el gusanillo de la tesis en mi cabeza.

A todo el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU deseo también agradecerles y sobre todo a su gran elenco de investigadores en formación y post-doctorales porque siempre están disponibles cuando les he pedido algo, por esas bromas y esas risas que me levantan el ánimo.

Me gustaría continuar agradeciendo a la técnico de este departamento Maricarmen Aguinaga por su simpatía y su dedicación. A Pedro, mi bedel favorito, porque siempre ha estado pendiente de mí, aunque últimamente le tengo abandonado. A Jorge, Benan, Iratxe, Rosa, a mi Celia por esos abrazotes que me daban y me dan mucha fuerza para continuar y a Teo por ser como es y tratarme como me trata. No puedo olvidarme de mi Pilarica y mi Yolandita que me han dado esos consejos de oro que me han venido muy bien. A Mariluz y Evangelina por esas tardes que nos entreteníamos cortando trajes al famoseo y que espero seguir haciendo. A mi mami Rosa, eres muy especial para mí. A J. por preocuparse de mí y ayudarme a plasmar la idea de portada que tenía en mi cabeza y aguantarme al hacerla. A Aitor Larrañaga por todas las medidas que me ha realizado y por estar siempre dispuesto a echarme una mano.

Como no agradecer a ese grupo del Departamento de Química Orgánica con el que tantas veces he ido a comer, Txelu, Nuria, Uxue, José Ramón (el asturiano), Marisa y

sobre todo a Efraím que me han animado, apoyado aunque sea del "*lado oscuro*" y espero conservar durante muchos años esta amistad.

En estos cinco años, he trabajado muy duro pero sin el apoyo de mis compañeros de grupo no se hubiera hecho tan liviano y tan ameno. Muchas gracias chicos, sois realmente especiales y espero teneros cerca muchos años (Dani, mi compañero de batallas e impresionante persona y trabajador; Jintha, una persona a la que merece la pena conocer y mantenerla en tu vida; Sonia y Javi increíbles investigadores y como personas aún más; a mi niña Sandra, que aunque no estés, hemos pasado muy buenos ratos con el microondas; a mi italiano favorito, Fabio, por amenizarme y mimarme estos últimos meses).

A la hora de realizar un tesis doctoral es muy importante rodearte de gente "no tóxica" que te ayude avanzar, a instruirte tanto como investigadora como persona y a levantarte cuando te caes. Es cierto que se pasan muchas horas en el lugar de trabajo, pero no hay que olvidar que fuera de él también hay gente que te ayuda a seguir este camino. Por ello, quisiera agradecer a mi niña Lore, por esas cenas de *Chino-Vino* tan maravillosas, gratificantes e instructivas y por su amistad sin límites, y a Idoia, no tengo palabras para expresar toda la gratitud que siento por ti. Os quiero y espero que esta amistad dure muchos años. También agradecer a mis amigos porque siempre hay un hueco para tomar esas cervecitas o irnos por ahí o esas llamadas interminables (Erika, José, Txutxo, Iñoko, Carlos, Ainara, Raquel (mi hermana, una gran compañera de camino), Edelmiro, mi prima Sonia y su furgo, Iñaki, Esti, Maitane, Gipson, Juanpi, Marisa (mi italiana), Lourdes, Patri, Alberto, David,...).

Mi familia, incluida la política (en especial a Celsa, Pili, Santi, Ester, Josu, y mi cuñada Jaione) por estar ahí en mis malos momentos, por aguantarme, por quererme tanto y siempre responder cuando os he necesitado, GRACIAS. A las personas que más me gustaría agradecer son a mis padres que no solo les debo mi vida, mi educación sino también el poder estar hoy escribiendo esto y terminar mi tesis. También quiero hacer mención especial a mis aïtites políticos, Ramón y Ester, que aunque la vida les ha tratado mal, me han defendido siempre y su apoyo hacia mí es infinito. A todos ellos os dedico esta tesis.

Como me voy a olvidar, de la razón por la que me levanto toda las mañanas, por la que intento todos los días esforzarme al máximo para ser mejor profesional y persona, mi hija Eneritz, lo más valioso que tengo y de la que más alegría y animo he recibido para poder continuar.

No me gustaría terminar, sin dedicar esta tesis y agradecerle todo lo que soy, a mi compañero de hazañas y mi mejor amigo, a Urko. Empezaste este camino conmigo y por razones de la vida no hemos podido terminarlo juntos, aunque no ha pasado ni un día sin que no notara tu apoyo. Muchas gracias por todo, por formar parte de mi vida, me has enseñado muchas cosas y te debo mucho. Te quiero y gracias porque sin ti esta tesis nunca podría haberse empezado.

A mis padres
A mi hermana, Raquel
A mi hija Eneritz
A Urko

En homenaje a Urko

*Largo y escabroso es el camino que
del infierno conduce a la Luz*

John Milton, "El Paraiso Perdido"

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MOFs: definición, descripción y diseño	3
1.2. Propiedades y aplicaciones potenciales	7
1.3. Métodos de síntesis de MOFs	14
1.3.1. Síntesis solvotermal mediante calentamiento convencional	14
1.3.2. Síntesis solvotermal mediante calentamiento por microondas	15
1.3.3. Síntesis de MOFs mediante sonoquímica	16
1.3.4. Síntesis de MOFs mediante mecanoquímica	16
1.3.5. Síntesis de MOFs mediante electroquímica	17
1.3.6. Otros métodos de síntesis	18
1.4. MOFs comerciales	19
1.5. Motivación y objeto de trabajo	21
2. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE DISOLVENTE MEDIANTE CALENTAMIENTO CONVENCIONAL	23
2.1. Introducción	25
2.2. MOFs metal/azolato	26
2.2.1. Sistema Zn ^{II} /imidazolato	28
2.2.2. Sistema Zn ^{II} /bencimidazolato	37
2.2.3. Sistema Co ^{II} /bencimidazolato	38
2.2.4. Sistema M ^{II} /2-metilimidazolato (M ^{II} : Zn, Co)	43
2.3. Efecto plantilla en MOFs metal/azolato	55
2.4. MOFs metal/carboxilato	66
2.5. MBioFs metal/carboxilato/azolato	73
2.6. MOFs metal/carboxilato/bipiridina	87

3. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE DISOLVENTE ASISTIDA POR MICROONDAS	91
3.1. Introducción	93
3.2. Sistema Zn ^{II} /imidazolato	98
3.3. Sistema M ^{II} /imidazolato/plantilla (M ^{II} : Zn, Co)	104
3.4. Sistema M ^{II} /2-metilimidazolato (M ^{II} : Zn, Co)	113
3.5. Sistema Cu ^{II} /trimesato	120
3.6. Sistema M ^{II} /adeninato/monocarboxilato (M ^{II} : Zn, Co, Ni)	125
4. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN: CALENTAMIENTO EN HORNO VS MICROONDAS	139
4.1. Introducción	141
4.2. Sistema M ^{II} /2-metilimidazolato (M ^{II} : Zn, Co)	144
4.3. Sistema Cu ^{II} /trimesato	151
4.4. Sistema M ^{II} /adeninato/monocarboxilato (M ^{II} : Zn, Co, Ni)	155
5. MEJORA DE LA CAPACIDAD ADSORTIVA DEL ZIF-67 MEDIANTE EL EMPLEO DE MOLÉCULAS PLANTILLA	163
5.1. Introducción	165
5.2. Síntesis y caracterización química	169
5.2.1. Síntesis y homogeneidad de las muestras	169
5.2.2. Caracterización química	171
5.3. Propiedades de adsorción	174
6. MATERIALES MESOPOROSOS BASADOS EN MOFs	181
6.1. Introducción	183
6.1.1. Geles, xerogeles y aerogeles	184
6.1.2. Aerogeles de MOFs (aeroMOFs)	186
6.2. Aerogeles y xerogeles ZIF-8 y ZIF-67: aeroZIFs y xeroZIFs	187
6.2.1. Síntesis de aerogel y xerogel de Zn:mImi (aeroZIF8 y xeroZIF8)	187
6.2.2. Síntesis de aerogel y xerogel de Co:mImi (aeroZIF67 y xeroZIF67)	189
6.2.3. Caracterización de los aerogeles y xerogeles de ZIF-8 y ZIF-67	190

6.3. Aerogeles y xerogeles híbridos de MOFs: MOF@SiO ₂ y MOF@Al ₂ O ₃	199
6.3.1. Síntesis de los geles cerámicos	199
6.3.1.1. Síntesis del gel de sílice	199
6.3.1.2. Síntesis del gel de alúmina	199
6.3.2. Incorporación de los MOFs en los geles cerámicos	200
6.3.3. Caracterización de los aerogeles y xerogeles híbridos	204
7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO	221
7.1. Conclusiones	223
7.2. Perspectivas de futuro	226
8. BIBLIOGRAFÍA	227
8.1. Introducción	229
8.2. Referencias	229
8.2.1. Publicaciones científicas	229
8.2.2. Libros	252
8.2.3. Páginas Web y Software	253
ANEXOS	255
A.1. Reactivos	257
A.2. Codificación de las muestras presentadas en esta memoria	259
A.3. Técnicas instrumentales	267
A.4. Fundamento e interpretación de las medidas de adsorción	272
A.5. Publicaciones resultantes de este trabajo de investigación	280

1. INTRODUCCIÓN

- 1.1. MOFs: definición, descripción y diseño
- 1.2. Propiedades y aplicaciones potenciales
- 1.3. Métodos de síntesis de MOFs
- 1.4. MOFs comerciales
- 1.5. Motivación y objeto del trabajo

1.1. MOFs: definición, descripción y diseño

En la última década del siglo XX, se puso de relieve una nueva clase de material cristalino poroso con un esqueleto híbrido, formado por la unión de iones o clústeres metálicos a través de ligandos orgánicos puente.¹ Estos compuestos se denominaron polímeros de coordinación porosos (PCPs), aunque más tarde fueron identificados con el nombre de esqueletos metal-orgánicos (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs).

Sin embargo, a lo largo de los últimos años una gran multitud de trabajos han empleado los dos términos anteriores así como otros tales como materiales híbridos inorgánico-orgánicos, zeolitas orgánicas, estructuras abiertas, etc., para referirse a polímeros de coordinación (1D, 2D, 3D) indistintamente de si se tratan de estructuras compactas o abiertas.²

La IUPAC, viendo la gran variedad de denominaciones empleadas para los MOFs y el gran auge de estos materiales, ha recomendado las siguientes definiciones³:

"Un compuesto de coordinación es cualquier compuesto que contiene una entidad de coordinación. Una entidad de coordinación es un ion o molécula neutra, la cual está compuesta por un átomo central, por lo general, un metal, al que se le une un grupo de átomos, llamados ligandos".

"Polímero de coordinación es un compuesto de coordinación que se extiende en 1, 2 ó 3 dimensiones a través de enlaces de coordinación".

"Metal-Organic Framework (MOF) es un polímero de coordinación (o alternativamente red de coordinación) con un esqueleto abierto que dispone de huecos potencialmente accesibles".

Teniendo en cuenta las anteriores definiciones, hay que hacer hincapié en que todos los MOFs son polímeros de coordinación, pero no todos los polímeros de coordinación son MOFs.

Una vez mostradas las diferencias entre polímero de coordinación y MOFs, la correcta selección del ión o clúster metálico, de los ligandos a utilizar, de las propiedades

¹ (a) Horike, S. y Kitagawa, S.: *Metal-Organic Frameworks*. Capítulo 1, 3. Editorial Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Editor Farrusseng D. **2011**. Weinheim, Alemania; (b) Lee, Y. R. y col.: *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667.

² Rowsell, J. L.C. y Yaghi, O. M.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 3.

³ Batten, S. R. y col.: *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.

de coordinación de ambos, así como las condiciones de síntesis son factores a tener en cuenta en el diseño de los MOFs, y por tanto de sus propiedades físicas y químicas.⁴

La gran variedad de moléculas orgánicas que se pueden emplear como ligandos en la construcción de compuestos poliméricos (generalmente con átomos de oxígeno y nitrógeno dadores), en combinación con los centros metálicos, hace que el número de posibles estructuras sea prácticamente infinito. Y es por ello, que con el fin de ayudar en el proceso de predicción y racionalización del polímero de coordinación se adoptó el concepto de química modular, donde la estructura se concibe como la combinación de nodos y conectores. Los conectores se asocian a los ligandos puente y los nodos pueden hacer referencia tanto a centros metálicos aislados como a clústeres. Cuando se habla de clúster metálico nos referimos a la unión de varios iones metálicos con los grupos funcionales del ligando empleado, formando de esta manera entidades que aparecen con cierta reiteración y que se denominan unidades de construcción secundarias (*Secondary Building Units*, SBU). A modo de ejemplo en la Figura 1.1 se muestran algunos ejemplos de las SBU de MOFs tan conocidos como el MOF-5, HKUST-1 y PCN-222, junto con la geometría de coordinación del centro metálico, y el tipo de ligando o conector utilizado (di, tri, tetratópico, etc.). Dentro de la gran variedad de ligandos existentes, los ligandos rígidos con un modo de coordinación preferente permiten un mayor control sobre la estructura cristalina final, dando lugar a esqueletos tridimensionales porosos.⁵

Una de las características más destacables de los MOFs es la capacidad de controlar el tamaño y características de la red mediante la funcionalización de los ligandos. Un ejemplo paradigmático es el estudio realizado por el grupo de Yaghi⁶ sobre compuestos tridimensionales porosos constituidos por clústeres tetraédricos Zn_4O unidos por puentes rígidos dicarboxílicos (Figura 1.2a). Todos ellos presentan la misma SBU y red cúbica en la que el tamaño de los poros se controla mediante la apropiada sustitución de los ligandos puente 1,4-bencenodicarboxilato por tetrahidropirenos, pirenos o terfenilos. Otro ejemplo ilustrativo del diseño reticular se ofrece en la Figura 1.2b donde se mantiene la misma SBU (Zn_4O) pero se varía el ligando conector (un puente ditópico se sustituye por uno tritópico). Así, se intuye fácilmente que variando el tipo de SBU y/o puente pueden regularse las características topológicas de la red de coordinación, el tamaño y geometría de poro, el volumen y área de poro, la química del poro y por ende, la funcionalidad del material (Figura 1.2a-e).

⁴(a) Guillerm, V. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141; (b) Lu, W. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561; (c) Furukawa, H. y col.: *Science* **2013**, *341*, 974.

⁵ Liu, Y. y col.: *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4112.

⁶ (a) Li, H. y col.: *Nature* **1999**, *402*, 276; (b) Eddaoudi, M. y col.: *Science* **2002**, *295*, 469; (c) Rosi, N. L. y col.: *Science* **2003**, *300*, 1127.

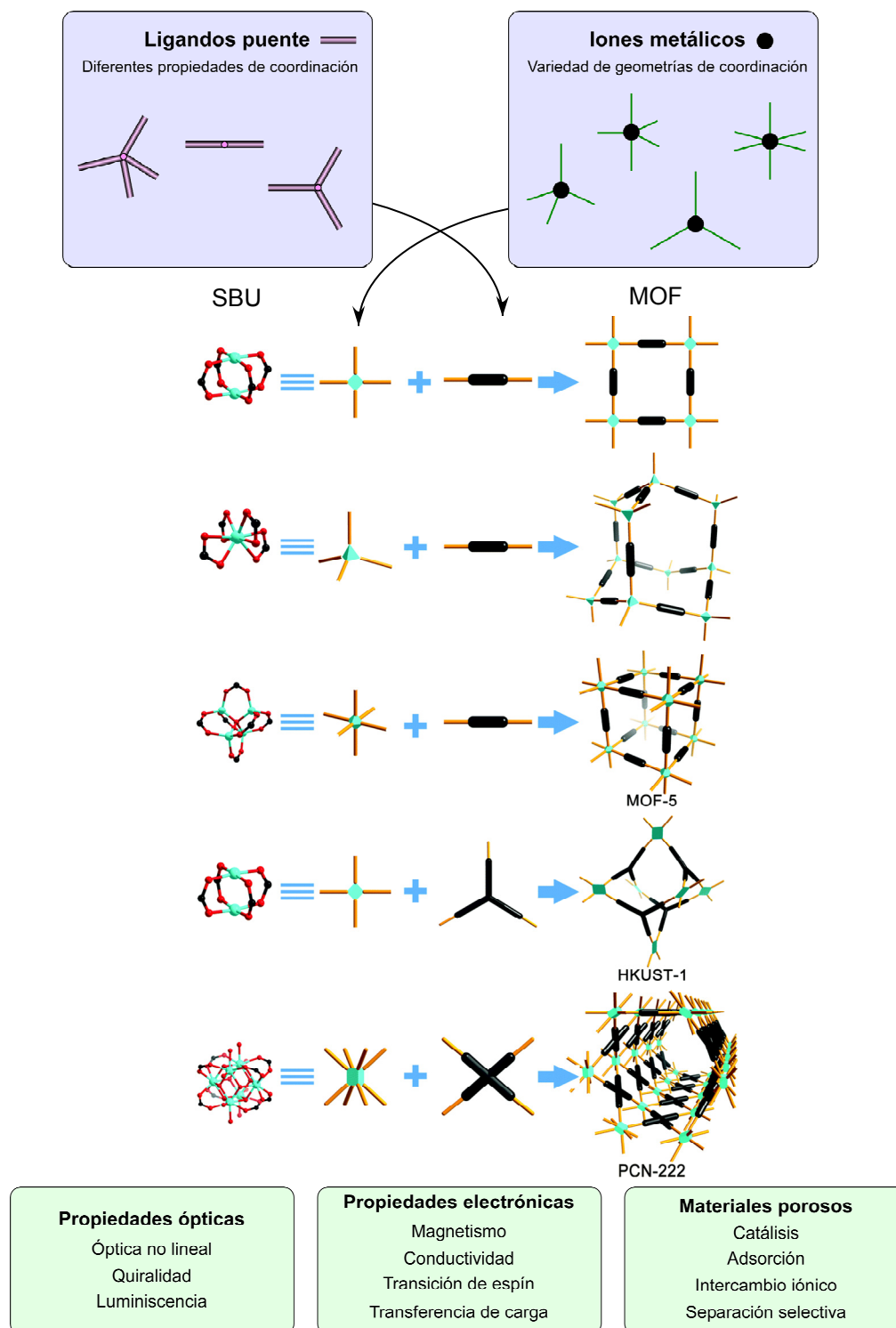


Figura 1.1. Diferentes ejemplos de combinación de SBUs y conectores puente, junto con algunas de sus aplicaciones.

Adicionalmente, pueden incorporarse grupos funcionales tales como $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$ o $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ al esqueleto 3D que se orientan hacia el interior de los poros variando sus propiedades.

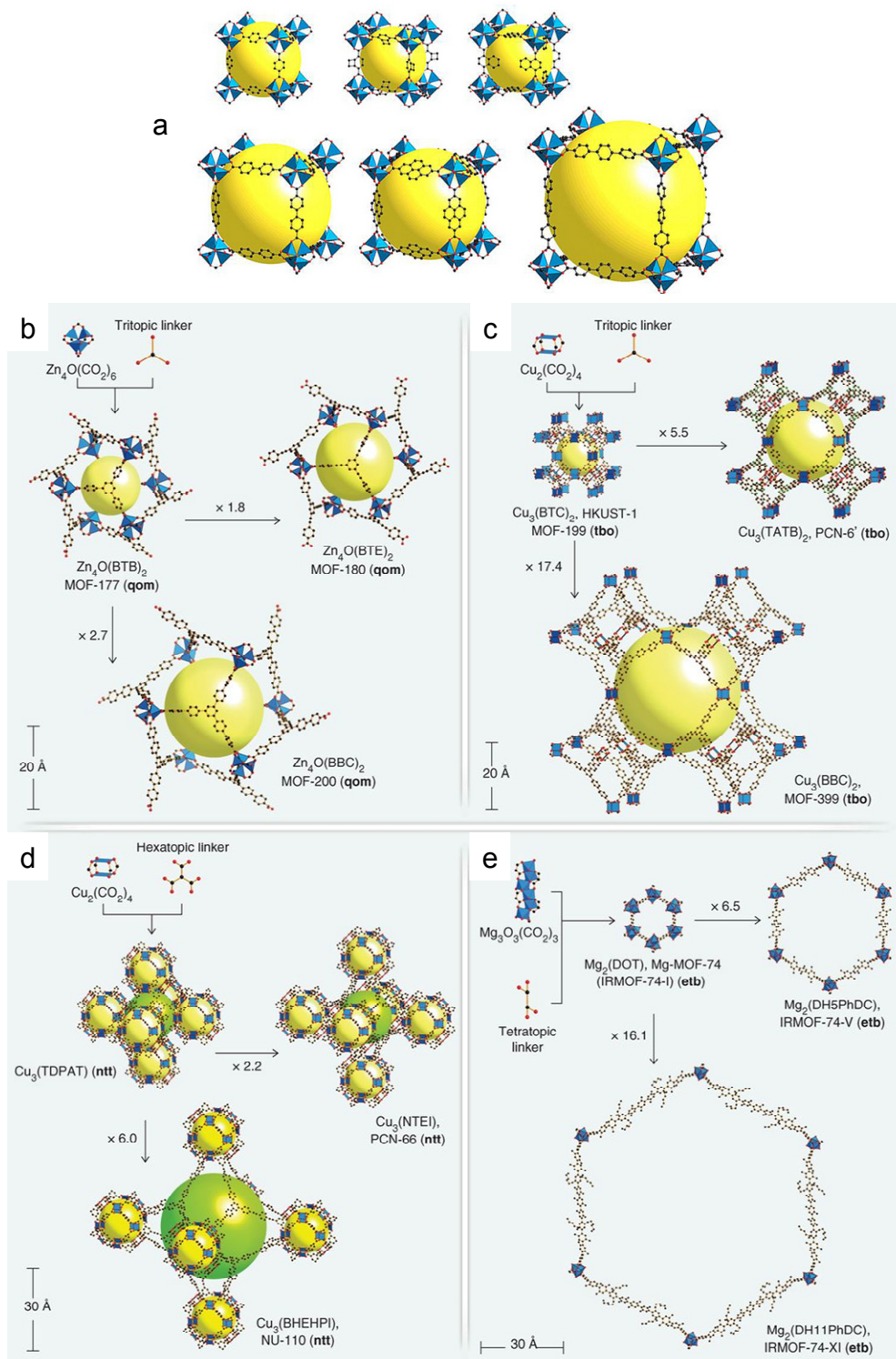


Figura 1.2. Funcionalización y variación del tamaño de poro mediante la modificación del ligando puente sobre la misma topología de red. Las figuras han sido tomadas de las referencias 4c y 6b.

Una vez descritas las características estructurales de los MOFs y su diseño, es importante recordar que los materiales porosos se pueden clasificar en función del

tamaño de sus poros según el criterio oficialmente adoptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC⁷ (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Clasificación de los poros en función del tamaño.

Clasificación del poro	Intervalo de diámetro de poro (nm)
Microporo	< 2
Mesoporo	2-50
Macroporo	> 50

Para realizar esta clasificación, se tienen en cuenta las peculiaridades de los mecanismos de adsorción en cada intervalo de poro y que tienen su reflejo en el aspecto de las isotermas de adsorción. Siempre hay que considerar que los límites entre una región y otra son valores aproximados ya que hay otros parámetros que afectan al comportamiento de las isotermas, como son la geometría del poro, la naturaleza del material poroso y las características de la molécula que se adsorbe (tamaño, polaridad, etc.). La mayoría de los materiales porosos están compuestos por un entramado de poros de los tres tipos que se han comentado en la tabla anterior, pero a la hora de referirse a un material como micro-, meso- o macroporoso, uno se basa en el tipo de poro que predomina.

1.2. Propiedades y aplicaciones potenciales

Las propiedades de este tipo de materiales vienen ligadas a su estructura tridimensional, la cual depende del ligando conector, del ión metálico utilizado y de su forma de coordinarse. En estos últimos años, la investigación de los MOFs encaminada a diferentes aplicaciones tecnológicas ha experimentado un gran auge.⁸

La baja densidad, el elevado valor de área superficial y la porosidad permanente que presentan los MOFs, unido a la facilidad para funcionalizarlos, hace a este tipo de materiales idóneos para el almacenamiento de gases de forma segura y eficaz (H₂, CH₄, CO₂, etc.) y separación de gases.^{4c,9} En los últimos años, está adquiriendo una gran importancia la investigación en el área de almacenamiento de gases. Sin embargo, todo este desarrollo es muy reciente. A modo de ejemplo, hay que señalar que el primer estudio de MOFs (MOF-5) para la adsorción de hidrógeno^{6c} fue publicado en el año 2003. En la Figura 1.3, se observa el incremento de publicaciones relacionadas con el almacenamiento de gases en MOFs experimentado en los últimos años.

⁷ Everett, D.H.: *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 578.

⁸ Zhou, H.C. y Kitagawa, S.: *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5415.

⁹ (a) Li, J. R. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477; (b) Li, J. R. y col.: *Coord. Chem. Rev.* **2011** 255, 1791; (c) Zhang, Z. y col.: *Chem. Commun.* **2013**, 49, 653; (d) He, Y. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5657.

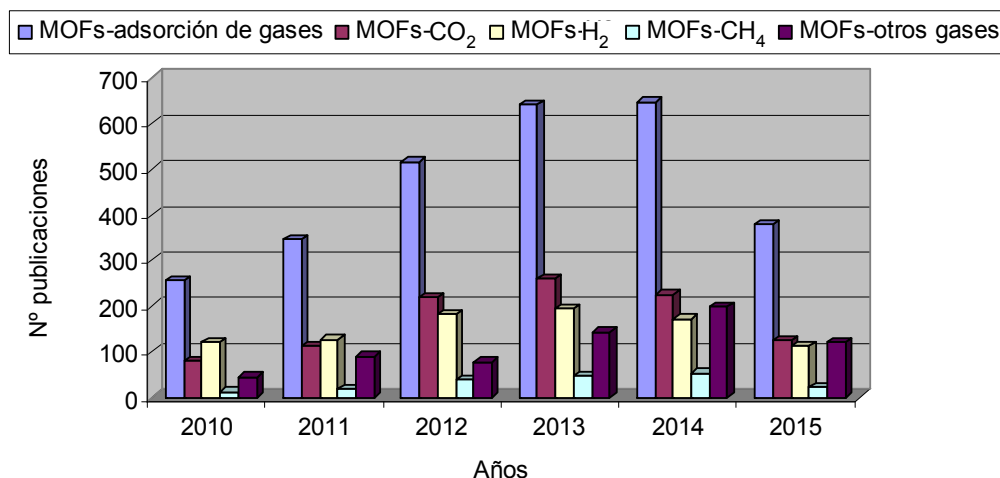


Figura 1.3. Evolución en los últimos años de las publicaciones sobre MOFs en el área de adsorción de gases (Scifinder, 15/05/2015).

Muchas de estas investigaciones se centran en sintetizar MOFs cada vez más eficientes para la adsorción de hidrógeno y metano, los cuales son importantes debido a su utilización como combustible y a la necesidad de almacenar grandes cantidades de estos gases de forma segura en el menor espacio posible y sin aplicar altas presiones. Algunos de estos materiales ya están siendo empleados por casas automovilísticas en algunos prototipos de coche. En concreto, Mercedes Benz ha incorporado depósitos provistos con MOFs para la adsorción de hidrógeno en el modelo *F125*, el cual también incorpora pilas de combustible.¹⁰ Por otro lado, bajo el mecenazgo de BASF se han desarrollado depósitos basados en MOFs para su uso en prototipos de vehículos impulsados por metano o gas natural.¹¹

Sin embargo, la mayoría de las investigaciones en adsorción de gases radica en la síntesis de MOFs que tengan gran afinidad por la adsorción de CO₂. Este interés es debido a la problemática medioambiental existente en el planeta y a la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En 1998, se publica el primer estudio de adsorción de CO₂ sobre MOFs (MOF-2)¹² y desde entonces son muchos los MOFs que se han diseñado para dicho fin (MOF-177, MOF-200, Mg-MOF-74, MIL-101(Cr), etc.)^{4c}.

El uso de MOFs también juega un papel importante en medicina. En concreto, una de las aplicaciones biomédicas más destacables radica en el almacenamiento de óxido

¹⁰ Mercedes Benz, modelo F125: <http://www.mercedesbenz.com/autos/mercedes-benz/concept-vehicles/mercedes-benz-f125-research-vehicle-technology/> (acceso 25/05/2015).

¹¹ Página de BASF: <http://www.basf.com/group/corporate/us/en/news-and-media-relations/news-releases/news-releases-usa/P-13-452> (acceso 25/05/2015).

¹² Li, H. y col: *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.

nitroso (NO).¹³ Este gas juega un papel fundamental en varios procesos biológicos del sistema neuronal, vascular, inmunológico, y como neurotransmisor y neuromodulador del sistema nervioso.¹⁴ Por ello, es interesante en aplicaciones antibacterianas y antitrombóticas el estudio *in vitro* e *in vivo* de la liberación de NO desde un material de almacenamiento.¹⁵ Se han estudiado zeolitas y polímeros como materiales que puedan almacenar NO y que vayan liberándolo posteriormente, pero como resultado, en muchas ocasiones, se han obtenido productos secundarios cancerígenos e inflamatorios, lo que limita su aplicabilidad.¹⁵ Por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales que puedan almacenar de manera eficiente y suministrar cantidades significativas de NO en sitios específicos del cuerpo humano tiene una importancia vital. Para ello, ese material debe exhibir alta afinidad de adsorción de NO, pero la interacción entre el material de almacenamiento y el gas no debe ser extremadamente alta para que se produzca la liberación de NO cuando se necesite. Un ejemplo de MOF que ha demostrado almacenar NO y liberarlo en una cantidad suficiente para la eliminación de agregados plaquetarios, es el HKUST-1.¹⁶

En el campo de la medicina hay otros retos, como es la investigación de materiales no tóxicos para almacenamiento de medicamentos y su posterior liberación en el interior del cuerpo humano en la dosis adecuada. Las interesantes propiedades físicas y químicas de los MOFs los hacen candidatos prometedores para ello. Es decir, gracias a que se pueden funcionalizar y ajustar el tamaño de poro, los MOFs son materiales óptimos para esta aplicación médica. Existen estudios *in vitro*, por ejemplo, donde se han sintetizado los MOFs MIL-100 y MIL-101, con una estructura definida y un ordenamiento de los poros, capaces de permitir la liberación continuada de ibuprofeno.¹⁷ Las pruebas *in vitro* de MOFs como transportadores y liberadores de fármacos fueron satisfactorias, pero cuando se prueba *in vivo* deben cumplir ciertos requisitos adicionales: tamaño de partícula nanométrico y no ser tóxicos. A este respecto, hay algunos estudios de MOFs de hierro(III) no tóxicos que transportan y liberan medicamentos antitumorales y para el tratamiento del sida como busulfán, trifosfato de azidotimidina, doxorubicina o cidofovir, etc. (Tabla 1.2).¹⁸

¹³ Keskin, S. y Kizilel, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799.

¹⁴ Boës, A. K. y col.: *Top. Catal.* **2009**, *52*, 35.

¹⁵ McKinlay, A. C. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10440.

¹⁶ Xiao, B. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203.

¹⁷ Horcajada, P. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.

¹⁸ Horcajada, P. y col.: *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172.

Tabla 1.2. Diferentes MOFs de Fe³⁺ transportadores y liberadores de fármacos.¹³

MOFs		MIL-89	MIL-88A	MIL-100	MIL-53	MIL-101_NH ₂
Ligando ^a		H ₂ Muc	H ₂ Fum	H ₃ Btc	H ₂ Bdc	H ₂ aminoBdc
Tamaño de poro (Å)		11	6	25	8,6	29
Tamaño de partícula (nm)		50–100	150	200	350	120
Carga antitumoral (%)	Busulfán Doxorrubicina	9,8	8,0	25,5 9,1	14,3	
Carga antiviral (%)	Cidofovir Trifosfato de azidotimidina	14	2,6 0,60	16,1 21,2	41,9 0,24	42,0
Carga de analgésico (%)	Ibuprofeno			33	22	

^a: H₂Muc: ácido mucónico; H₂Fum: ácido fumárico; H₃Btc: ácido trimésico; H₂Bdc: ácido tereftálico; H₂aminoBdc: ácido aminotereftálico.

Por otro lado, la mayoría de los ligandos orgánicos que usan los MOFs están constituidos por anillos aromáticos o por dobles enlaces, los cuales son susceptibles de excitación al irradiarlos con un haz de luz. Cuando estos materiales se desexcitan producen emisiones ópticas o fotoluminiscencia. El empleo de ciertos metales como los lantánidos contribuye también a la fotoluminiscencia de estos materiales. Teniendo en cuenta la gran cantidad de combinaciones de ligandos orgánicos con metales, el control del tamaño de poro, forma, composición química, unido a la porosidad permanente intrínseca de los MOFs, pueden diseñarse materiales que adsorban moléculas huésped capaces de variar las propiedades luminiscentes del MOF, lo que les proporciona una funcionalidad como detector.¹⁹ En la Tabla 1.3 se muestran algunos ejemplos de MOFs luminiscentes, junto a su aplicación como sensor o detector. Así mismo, es conveniente reseñar que la luminiscencia no es la única propiedad que se puede utilizar para generar detectores, existen otras propiedades físicas medibles como por ejemplo el magnetismo²⁰ y la conductividad eléctrica.²¹

¹⁹ Hu, Z. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815.

²⁰ (a) Verdaguer, M. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115; (b) Yakhmi, J. V. *Macromol. Symp.* **2004**, *212*, 141; (c) Kurmoo, M.: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353; (d) Coronado, E. y Mínguez Espallargas, G.: *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525; (e) Liu, Y. y col.: *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3505.

²¹ (a) Allendorf, M.D. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330; (b) Férey, G. y col.: *Angew. Chem. Int., Ed.* **2007**, *46*, 3259; (c) Lu, G. y Hupp, J. T.: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832; (d) Hu, Z. y col.: *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4204; (e) Wu, Z.-F. y col.: *J. Mater. Chem. A.* **2014**, *2*, 6426; (g) Robertson, N y Cronin, L.: *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 93; (h) Zhan, W.-W. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926.

Tabla 1.3. Ejemplos de MOFs luminescentes, con sus longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) y de emisión (λ_{em}) y sus aplicaciones.¹⁹

MOF ^a	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	Aplicación	Ref
{Li ₃ [Li(DMF) ₂](Cpma) ₂ ·4DMF·H ₂ O Mg(Dhbdc)}	345	430	Sensor de explosivos	22a
	365	~500	Sensor de NH ₃	22b
[Al(OH)(Ndc)(DMF) _{1,5} (H ₂ O)]·nG	350	~390, 400,	Sensor de moléculas pequeñas	22c
		525		
[Cu ₄ I ₄ Cu ₃ (L ³) ₃]	370	556	Emisor termocrómico	22d
[Zn ₃ (Tib)(Btc) ₂ (H ₂ O) ₆]·2H ₂ O	277	354	Sensor de compuestos nitroaromáticos	22e
[Zn(Bpe)(Bdc)]·4(H ₂ O)	325	470	Sensor de agua	22e
Zn ₂ (Tcpe)	350	~500	Sensor de NH ₃	22f
Riboflavin@[AgL ²⁵] _n ·nH ₂ O	300	537	Sensor de melanina y acetoguanamina	22b
		435, 495,		
Tb-Tca	350	540, 582, 615	Sensor de salicilaldehído	22g

^a: DMF: dimetilformamida; Cpma: bis(4-carboxifenil)-*N*-metilaminato; Dhbdc: 2,5-dihidroxibenceno-1,4-dicarboxilato; Ndc: 2,6-naftalenodicarboxilato; G: molécula huésped; L³: 3-(4-piridil)-5-(2,4-dimetilfenil)pirazolato; Tib: 1,3,5-tris(1-imidazolil)benzeno; Btc: trimesato; Bpe: 1,2-bis(4-piridil)etano; bdc: tereftalato; H₄Tcpe: tetrakis(4-carboxifenil)etileno; L²⁵: 4-cianobenzoato; Tca: tricarbóxitrifetilaminolato.


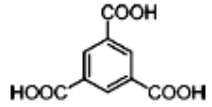
En los últimos años, los MOFs han suscitado un gran interés en el área de la catálisis. Gracias al gran desarrollo de la ingeniería cristalina, se pueden diseñar este tipo de materiales de acuerdo a las demandas existentes para la catálisis de reacciones orgánicas (tamaño de poro, morfología y funcionalización de la superficie del MOF).²³ En este aspecto, ya son numerosos los ejemplos de reacciones catalizadas por estos materiales (Tabla 1.4), que a diferencia de las habitualmente utilizadas zeolitas, que se suelen limitar a actuar como catalizadores ácidos, abarcan más tipos de reacciones. Esta capacidad catalítica se modula mediante la adecuada elección de los nodos metálicos, la funcionalidad de los ligandos orgánicos, la topología y características de la red de canales. De hecho, es casi infinita la posibilidad de funcionalizar estos materiales tanto durante la síntesis inicial del mismo (por ejemplo, variando los ligandos) o con posterioridad, para incluir nuevos grupos funcionales o anclar complejos metálicos con reconocida actividad catalítica.²⁴

²² (a) Kim, T. K. y col.: *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 589; (b) Shustova, N. B. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13326; (c) Feng, P. L. y col.: *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8869; (d) Zhan, S. Z. y col.: *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10217; (e) Wang, H. y col.: *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 982; (f) Wang, C. C. y col.: *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9232; (g) Wu, P. y col.: *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2788.

²³ Chughtai, A. H. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2015**, advance article, DOI: 10.1039/c4cs00395k.

²⁴ (a) Lee, J. Y. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450; (b) Wang Z. y Cohen, S. M.: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315; (c) García-García, P. y col.: *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 2979; (d) Genna, D. T. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10586; (e) Dhakshinamoorthy, A. y col.: *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 247; (f) Dhakshinamoorthy, A. y García, H.: *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5750.

Tabla 1.4. Ejemplos de MOFs empleados como catalizadores.²⁵

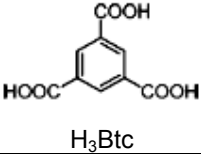
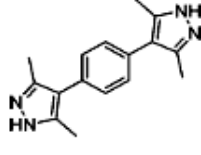
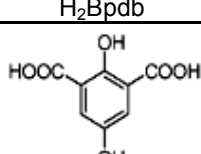
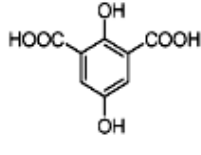
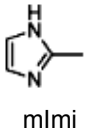
MOF	Ligando ^a	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)	Metal activo	Reacción de catálisis	Referencia
MIL-101(Cr)		4100	29–34	Cr ³⁺	Cianosilación de aldehidos Oxidación de hidrocarburos Oxidación de sulfuros	26a 26b,c 26d
MIL-53(Al)		1140	7,3–7,7	Al ³⁺	Reducción de enlaces múltiples carbono-carbono	26e, f
MIL-47(V)	H ₂ Bdc	930	10,5–11	V ⁴⁺	Oxidación de hidrocarburos	26g, h
UIO-66		891	6,8–10	Zr ⁴⁺	Reacción de condensación aldólica Ciclación del citronenal	26i 26j, k
MIL-100(Fe)		2320	25–29	Fe ³⁺	Bencilación Friedel-Crafts Apertura de anillos epóxidos Condensación Claisen Schmidt	26l 26m 26n
MIL-100(Sc)	H ₃ Btc	1000–1400	25–30	Sc ³⁺	Reacción de adición de Michael Formación de ketimina y aldimina	26o 26o

^a:H₂Bdc; ácido tereftálico; H₃Btc: ácido trimésico.

²⁵ Liu, J. y col.: *Chem. Soc.Rev.* **2014**, 43, 6011.

²⁶ (a) Henschel, A. y col.: *Chem. Commun.* **2008**, 4192; (b) Kim, J. y col.: *Chem. Commun.* **2009**, 3904; (c) Maksimchuk, N. V. y col.: *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2943; (d) Hwang, Y. K. y col.: *Appl. Catal. A.* **2009**, 358, 249; (e) Loiseau, T. y col.: *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1373; (f) Dhakshinamoorthy, A. y col.: *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2271; (g) Leus, K. y col.: *Chem. Commun.* 2010, 46, 5085; (h) Leus, K. y col.: *J. Catal.* **2012**, 285, 196; (i) Vermoortel, F. y col.: *Chem. Commun.* 2011, 47, 1521; (j) Vermoortel, F. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 4887; (k) Vermoortel, F. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11465; (l) Horcajada, P. y col.: *Chem. Commun.* **2007**, 2820. (m) Dhakshinamoorthy, A. y col.: *Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, 711; (n) Dhakshinamoorthy, A. y col.: *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6476; (o) Mitchell, L. y col.: *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 606.

Tabla 1.4. (Continuación). Ejemplos de MOFs empleados como catalizadores.²⁵

MOF	Ligando ^a	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)	Metal activo	Reacción de catálisis	Ref
HKUST-1	 H ₃ Btc	692	4,6–9	Cu ²⁺	Cianosilación de aldehidos Isomerización de derivados de terpenos Ciclopropanación de olefinas	27a, 26g, h 27b 27c
MFU-1	 H ₂ Bpdb	1485	18,1	Co ²⁺	Oxidación de hidrocarburos	27d, e
MFU-2	 H ₂ Bpdb	1477	18,6	Co ²⁺		
Co-MOF-74	 H ₂ dhbdc	1327	11–12	Co ²⁺	Cicloadición de CO ₂ y epóxidos	27f, g
ZIF-8	 mImi	1173	11,6	Zn ²⁺	Cicloadición de CO ₂ y epóxidos	27h, i

^a: H₃Btc: ácido trimésico; H₂Bpdb: 1,4-bis(3,5-dimetil-1H-pirazol-4-il)benceno ; H₂dhbdc: ácido 2,5-Dihidroxiisofáltico; mImi: 2-metilimidazol.

²⁷ (a) Barthelet, K. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 281; (b) Alaerts, L. y col.: *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353; (c) Corma, A. y col.: *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9789; (d) Tonigold, M. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7546 (e) Tonigold, M. y col.: *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 8671; (f) Dietzel, P. D. C. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354; (g) Cho, H. Y. y col.: *Catal. Today* **2012**, *185*, 35; (h) Park, K. S. y col.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2006**, *103*, 10186; (i) Miralda, C. M. y col.: *ACS Catal.* **2012**, *2*, 180.

Con este recorrido sobre algunas de las aplicaciones de los MOFs, aunque quedan muchas otras, tales como su aplicación en pilas de combustible, supercondensadores²⁸, etc., sin duda alguna, se adivina un futuro muy prometedor a estos materiales.

1.3. Métodos de síntesis de MOFs

A la hora de sintetizar MOFs existen diferentes técnicas, como se puede ver en la bibliografía existente. A continuación, se detallan brevemente las técnicas de síntesis de MOFs más relevantes^{1b}:

1.3.1. Síntesis solvotermal mediante calentamiento convencional

La síntesis solvotermal (o hidrotermal en el caso de emplear agua como disolvente) ha demostrado ser un método eficaz para la obtención de estructuras metal-orgánicas de alta dimensionalidad.²⁹ De hecho, a día de hoy, se trata de la ruta de síntesis más extendida para la obtención de este tipo de materiales. Normalmente se trabaja con temperaturas entre 100-250 °C, empleando la presión autogenerada en el reactor. En estas condiciones las propiedades del disolvente varían (reducción de la viscosidad, incremento de su constante de disociación,...) aumentando la solubilidad de los reactivos, lo que permite emplear un gran número de precursores tanto orgánicos como inorgánicos.

De forma general, la síntesis solvotermal se lleva a cabo añadiendo los reactivos junto con el disolvente elegido a un reactor de teflón (politetrafluoroetileno, PTFE), aunque también se emplean otros recipientes herméticos. La mezcla se agita unos minutos para homogenizarla y este reactor se introduce en una carcasa metálica con cierre de rosca que posee una válvula de seguridad en caso de sobrepresión, y se calienta en una estufa durante un tiempo variable (Figura 1.4). Con objeto de optimizar las condiciones de síntesis se suelen variar las proporciones de los reactivos, la sal metálica, el volumen de disolvente, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y las rampas de calentamiento y enfriamiento del reactor.

El efecto entrópico de las altas temperaturas favorece una mayor conectividad entre los centros metálicos, dando acceso a las estructuras 3D de los MOFs.

²⁸ (a) Chaikittisilp, W. y col.: *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7259; (b) Lee, D. Y. y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, 153, 163.

²⁹ (a) Hagrman, P. J. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2638; (b) Lu, J. Y.: *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 327; (c) Zubieta, J.: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier Ltd, **2004**, 1, 697.

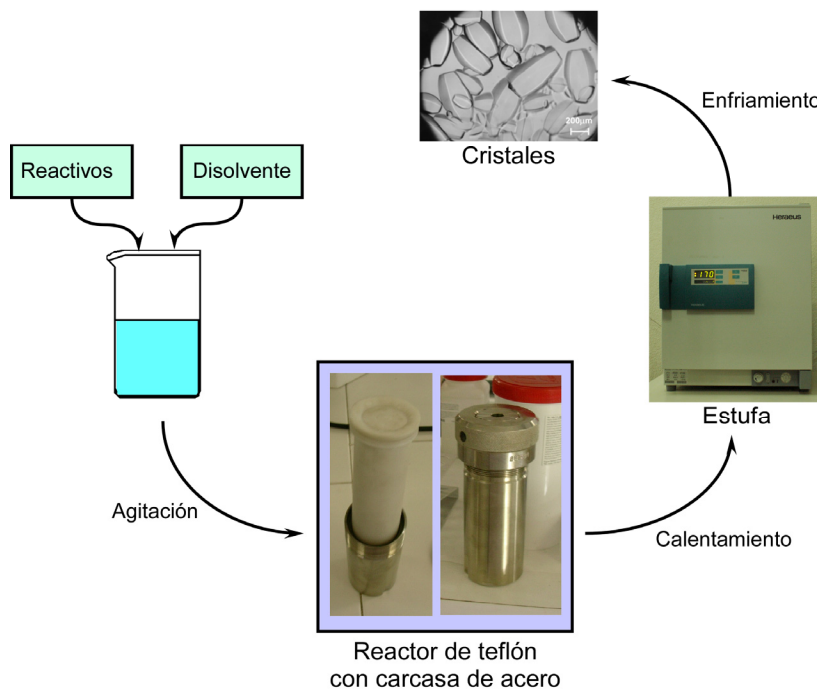


Figura 1.4. Esquema del procedimiento empleado en la síntesis solvotermal.

1.3.2. Síntesis solvotermal mediante calentamiento por microondas

Este método de síntesis utiliza el mismo principio que el comentado anteriormente para la síntesis solvotermal mediante calentamiento convencional. En la síntesis convencional (horno), el calentamiento del reactor con la mezcla de reactivos ocurre mediante convección y conducción desde el exterior del reactor hacia su interior. Mientras que en el calentamiento asistido por microondas (Figura 1.5) se debe a la interacción del campo eléctrico de la radiación microondas con el momento dipolar de las moléculas en el medio de reacción, produciendo un calentamiento desde el interior hacia el exterior.



Figura 1.5. Horno microondas para solvotermal y reactores utilizados.

1.3.3. Síntesis de MOFs mediante sonoquímica

La sonoquímica es una rama de la química que estudia la capacidad del transporte de la energía a través de las ondas sonoras con el fin de estimular y acelerar reacciones químicas. Es una técnica que se conoce desde hace muchos años, pero como método de síntesis se empezó a aplicar hace un par de décadas promovido por la necesidad de sostenibilidad medioambiental, es decir, la búsqueda de métodos de síntesis que contaminen menos y respeten más el medioambiente. Sin embargo, no es hasta 2008, cuando se emplea por primera vez este método para la síntesis de MOFs, en concreto el MOF-5. Es por ello, que existen pocos trabajos que relacionan la síntesis sonoquímica como método de síntesis de MOFs.

En el procedimiento (Figura 1.6 abajo), en la mezcla de reacción, la cual tiene lugar en un reactor o recipiente (preferiblemente de vidrio Pyrex), se introduce la punta sónica, la cual posee una potencia de salida ajustable. En el transcurso de la reacción, la cavitación acústica generada por las ondas ultrasónicas da lugar a la formación, crecimiento y colapso implosivo de las burbujas generadas en la disolución de reacción, lo que produce localmente altas temperaturas (~ 5000 K) y presiones (~ 1000 bar), así como una velocidad de calentamiento y enfriamiento extremadamente rápidas (>1000 K/s).

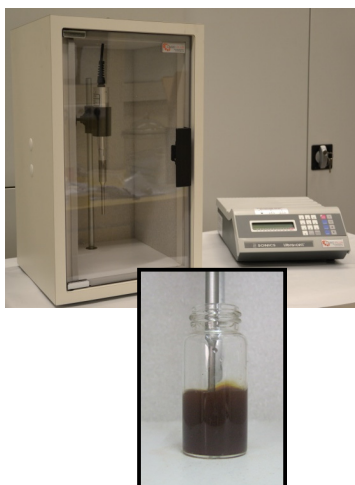


Figura 1.6. Equipo agitador ultrasónico, modelo Sonic Vibra cell (arriba); Imagen del proceso del proceso de sonicación (abajo).

1.3.4. Síntesis de MOFs mediante mecanoquímica

El fundamento de la síntesis mecanoquímica se basa en las transformaciones químicas inducidas por acciones mecánicas, tales como compresión, esfuerzo cortante, o por fricción³⁰. Esa acción mecánica genera un aumento constante de la superficie de

³⁰ Takacs, L.: *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7649.

contacto entre los granos de los reactivos en cuestión, desprendiéndose calor. Es decir, se producen “puntos calientes”, en los que la presión y la temperatura se asemejan a las condiciones solvotermales. Generalmente, para realizar la síntesis mecanoquímica se utiliza un molino de bolas de alta energía (Figura 1.7).

Este método de síntesis se puede utilizar con o sin disolvente. La función del disolvente se la de lubricante y/o co-ayudante de la molienda (disipar calor y mejorar la molienda).



Figura 1.7. Molino de bolas planetario modelo PULVERISETTE 7 classic line, FRITSCH.

1.3.5. Síntesis de MOFs mediante electroquímica

La síntesis electroquímica de MOFs utiliza los iones metálicos suministrados continuamente a través de un ánodo metálico (en vez de una sal metálica), los cuales reaccionan con las moléculas de ligando disueltas en el medio de reacción junto con una sal conductora. La deposición del metal sobre el cátodo se evita mediante el empleo de disolventes próticos, generando en este proceso H_2 como subproducto^{1b} (Figura 1.8).

Este método de síntesis para MOFs se publicó por primera vez en 2005 por investigadores de la compañía química BASF. Fruto de ese trabajo, se implementó una línea de producción en dicha compañía.³¹

³¹ (a) Stock, N. y Biswas, S.: *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933; (b) Joaristi, A. M. y col.: *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 3489; (c) Mueller, U. y col.: *Mater. Chem.* **2006**, 16, 626; (d) Richter, I. y col.: PCT Patent, **2007**, 131955.

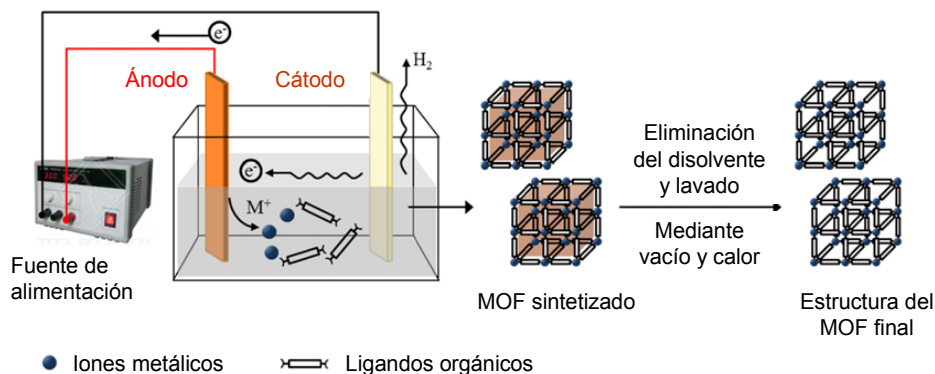


Figura 1.8. Esquema de síntesis electroquímica.

1.3.6. Otros métodos de síntesis

Un método de síntesis menos conocido consiste en la utilización de líquidos iónicos (*Ionic Liquid Solvent*, ILS) como medio de reacción. El ILS, además de actuar como disolvente, también puede desempeñar el papel de agente director de la estructura.³² El interés por este método se debe a la reciclabilidad del ILS, a su alta estabilidad térmica, a su presión de vapor nula y a sus excelentes propiedades de solvatación.

Otro método de síntesis de MOFs más novedoso, se basa en técnicas de microfluídica, donde el ligando orgánico y el metal se disuelven en un medio polar, para generar microgotas de dicha disolución que son difundidas en un medio apolar (aceite) que es sometido a altas temperaturas (Figura 1.9).³³

³² Morris, R. E.: *Chem. Commun.* **2009**, 2990.

³³ Faustini, M. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14619.

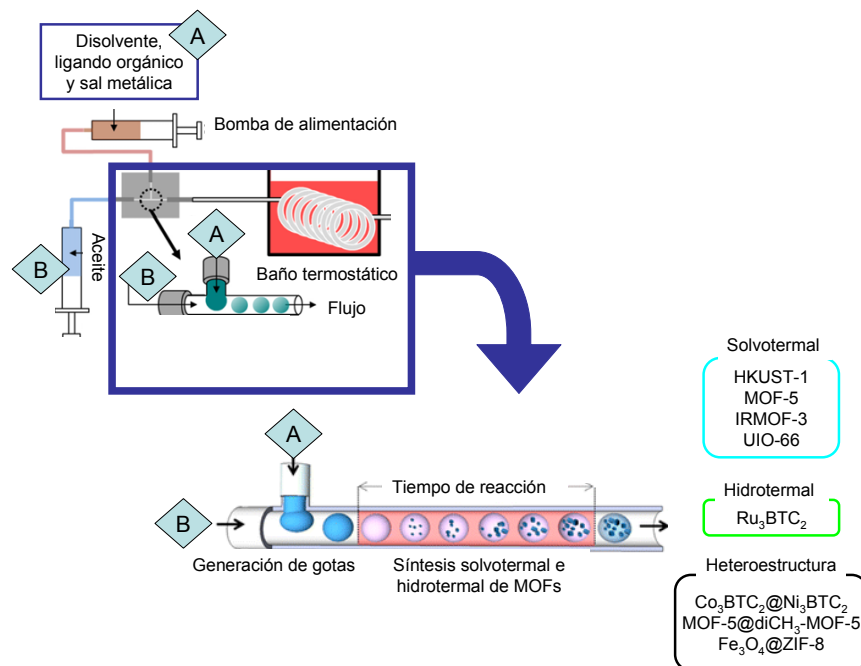


Figura 1.9. Esquema de síntesis de MOFs mediante sistema de microfluidos.

El último método que se citará es el *Dry-gel Conversion* (DGC). Este método ha demostrado ser adecuado para la síntesis de zeolitas y de membranas de zeolitas, donde un gel seco de aluminosilicato al entrar en contacto con vapores de agua y aminas volátiles se transforma en una zeolita cristalina. Dependiendo si la amina es o no volátil se tienen dos tipos de DGC, el método de transporte en fase vapor (VPT) y cristalización asistida por vapor (SAC), respectivamente.

Las principales ventajas del método DGC radican en el pequeño volumen que se requiere y en el alto rendimiento que se obtiene. Recientemente, se ha extrapolado este método a la síntesis de MOFs, como es el caso del ZIF-8 y ZIF-67, donde se parte de los acetatos del respectivo metal y 2-metilimidazol, y del MIL-100(Fe), en el que se emplean hierro metálico y ácido trimésico.³⁴

1.4. MOFs comerciales

Debido al interés académico e industrial que suscitan los MOFs, a día de hoy existen en el mercado diversos productores y proveedores que comercializan estos productos y que son pequeñas compañías tipo *startups* y grandes multinacionales. La Tabla 1.5 recoge la carta de MOFs de tres compañías diferentes.

³⁴ Ahmed, I. y col.: *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5878.

Tabla 1.5. Listado de MOFs comercializados por Sigma-Aldrich y por MOF Technologies.

Sigma-Aldrich ³⁵			
Nombre comercial	MOF^a	Precio_{10g} (€)	S_{BET} (m²·g⁻¹)
Basosiv™ M050	Formiato de Magnesio ([Mg(OOCH) ₂])	105	400–600
Basolite®Z1200	ZIF-8 ([Zn(2-mlmi) ₂])	293	1300–1800
Basolite®F300	MIL-100(Fe) ([Fe ₃ O(Btc) ₂ Cl])	107	1300–1600
Basolite® A100	MIL-53 ([Al(OH)(Bdc)])	271	1100–1500
Basolite® C 300	HKUST-1 ([Cu ₃ (Btc) ₂])	110	1500–2100
MOF Technologies ³⁶			
MOF^a	Precio_{10g} (€)	S_{BET} (m²·g⁻¹)	
ZIF-8 ([Zn(2-mlmi)₂])	ND	1650–1800	
ZIF-67 ([Co(2-mlmi)₂])	ND	1500–1800	
HKUST-1 ([Cu₃(BTC)₂])	ND	1500–1600	
[Al(fumarato)(OH)]	ND	900–1000	
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN ³⁷			
MOF^a	Precio_{10g} (€)	S_{BET} (m²·g⁻¹)	
MOF-5 ([Zn₄O(Bdc)₃])	ND	2000–2500	
CPO-27 ([Ni₂(Dhtp)(H₂O)₂])	ND	500–800	
HKUST-1 ([Cu₃(Btc)₂])	112	1200–1600	
[Zn₂(BDC)₂(Dabco)]	ND	1100–1400	
MIL-53 ([Al(OH)(Bdc)])	ND	ND	
MIL-101 ([Cr₃OF(H₂O)₂(Bdc)₃])	ND	2600–3100	
MIL-101(Fe)-NH₂ ([Fe₃O(H₂O)₂Cl(NH₂-Bdc)₃])	ND	1800–2200	
DUT-4 ([Al(OH)(Ndc)])	ND	1100–1300	
DUT-5 ([Al(OH)(Bpdc)])	ND	1300–1500	
DUT-6 ([Zn₄O(Btb)_{4/3}(Ndc)])	ND	3600–4200	
DUT-8 ([Ni₂(Ndc)₂(Dabco)])	ND	2000–2300	
DUT-9 ([Ni₅O₂(Btb)₂(DMF)₄(H₂O)₄])	ND	3000–3400	
MOF-Spheres ([Fe₃O(Btc)₂NO₃])	ND	800–1300	
FeBTC-Xerogel ([Fe₃O(Btc)₂NO₃])	ND	700–1000	
ZIF-8 ([Zn(2-mlmi)₂])	ND	1000–1200	

^a: 2-mlmi: 2-metilimidazolato; Btc: trimesato; Bdc: tereftalato; Dhtp: 2,5-dihidroxitereftalato; Dabco: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; NDC: 2,6-naftaleno dicarboxilato; Bpdc: bifenil-4,4'-dicarboxilato; Btb: benceno-1,3,5-tribenzoato; DMF: dimetilformamida.

³⁵ Catálogo de MOFs de Sigma-Aldrich; <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html> (acceso 25/05/2015).

³⁶ Catálogo de productos de MOF Technologies; <http://www.moftechnologies.com/order.html> (acceso 25/05/2015).

³⁷ Catálogo de MOFs del Centro de Materiales de la Universidad de Dresden; http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials_center/adsorbentien_engl.shtml#mofs (acceso 25/05/2015).

1.5. Motivación y objeto del trabajo

Pese a la fascinación que suscitan la versatilidad estructural, la posibilidad de incorporar múltiples funciones en un único material y los valores de área superficial récord que ostentan estos materiales, existen una serie de inconvenientes que limitan su explotación comercial. Entre estos inconvenientes se pueden destacar aquellos relacionados con el proceso de síntesis y con los bloques de construcción o reactivos empleados. En relación a la síntesis, el uso de disolventes tóxicos, de reactores y técnicas complejas difíciles de implementar a gran escala, o las peores características del producto final que normalmente ofrecen las rutas sintéticas más verdes, hacen que el desarrollo de nuevas alternativas sintéticas sea perentorio para el nivel actual de desarrollo de las tecnologías basadas en los MOFs. En este sentido, se implementará nuevos métodos de síntesis en los que se produzca una minimización de residuos, que no se utilicen reactivos costosos ni disolventes tóxicos, que no requieran de una tecnología compleja y/o cara, y que sean fácilmente escalables.

Asimismo, se trata de desarrollar nuevos métodos de síntesis que permitan modificar las características porosas de MOFs previamente conocidos y basados en ligandos baratos mediante la incorporación de micro- o mesoporosidad adicional dependiendo de la finalidad que se quiere lograr. Así, el aumento de la microporosidad permitirá rivalizar con los MOFs que ostentan los mayores valores de área superficial, volumen y tamaño de poro, pero que requieren de ligandos extendidos complejos, no comerciales y de difícil síntesis. Por otro lado, la presencia de mesoporos permite aumentar la velocidad de difusión de los adsorbatos en el interior del material, característica muy deseable en procesos de catálisis y de almacenamiento y separación de gases.

2. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE DISOLVENTE MEDIANTE CALENTAMIENTO CONVENCIONAL

2.1. Introducción

2.2. MOFs metal/azolato

2.2.1. Sistema Zn^{II}/imidazolato

2.2.2. Sistema Zn^{II}/bencimidazolato

2.2.3. Sistema Co^{II}/bencimidazolato

2.2.4. Sistema M^{II}/2-metilimidazolato (M^{II}: Zn, Co)

2.3. Efecto plantilla en MOFs metal/azolato

2.4. MOFs metal/carboxilato

2.5. MBioFs metal/carboxilato/azolato

2.6. MOFs metal/carboxilato/bipiridina

2.1. Introducción

En el capítulo anterior ya se puso de relevancia los potenciales usos de los MOFs en diferentes áreas y el interés que suscitan dentro de la industria. Sin embargo, pese a todo el vertiginoso desarrollo que ha tenido lugar en las dos últimas décadas, la síntesis de estos materiales sigue siendo en la mayor parte de los casos complicada, perjudicial para el medio ambiente y costosa. Como se ha mencionado en la introducción de esta memoria, la ruta de síntesis de MOFs más común suele requerir el uso de disolventes amídicos bajo condiciones solvotermales (elevada presión y temperatura), lo que conlleva el uso de reactores específicos y equipo sofisticado, además de que el propio disolvente experimenta una descomposición parcial que dificulta su reutilización. Inherente a esta ruta de síntesis, la activación del material resultante, se ve dificultada por la presencia de las moléculas voluminosas del disolvente amídico en su interior. Este hecho implica la utilización de temperaturas relativamente elevadas para su eliminación, con el consiguiente riesgo de colapso de la estructura porosa, o el empleo de etapas intermedias donde se intercambian las moléculas de disolvente del interior de los canales por otras más pequeñas y volátiles que permitan unas condiciones de activación más suaves.

Una vez analizadas las anteriores dificultades, se estudió la función del disolvente en estas síntesis. Resulta obvio que el disolvente se encarga principalmente de asegurar la movilidad de los reactivos y permitir de esta manera el contacto íntimo entre ellos y la reacción que da lugar al compuesto final. También es cierto que en algunos casos las moléculas de disolvente ejercen un efecto plantilla que aumenta la diversidad estructural de estos sistemas. Sin embargo, si nos centramos en su función principal cabe pensar si es realmente necesaria la presencia del disolvente para asegurar la movilidad de los reactivos. En el caso de que uno o varios reactivos estén en estado líquido, se cumpliría con el requisito de movilidad y no haría falta el uso de disolvente. De hecho, la síntesis en ausencia de disolvente está bien asentada dentro de la química orgánica¹ pero resulta prácticamente desconocida dentro del ámbito de la química de coordinación. La síntesis bajo este planteamiento significaría un innegable avance sobre la ruta de síntesis convencional:

- Se reducirían los costes de producción, al no ser necesario el disolvente. Esto implica simultáneamente una mejora del impacto ambiental que viene implícito en la producción de estos materiales. Además, disminuiría las medidas de seguridad al reducir el riesgo de emisión a la atmósfera y de sobrepresión y/o explosión.

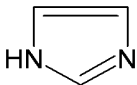
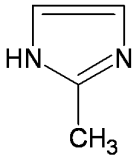
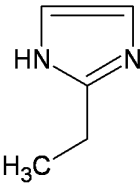
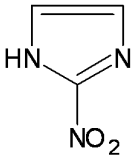
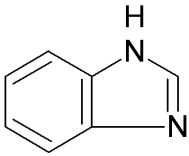
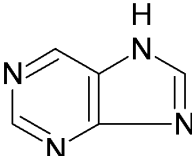
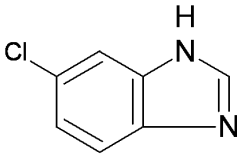
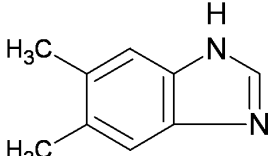
¹ (a) Tanaka, K. y Toda, F.: *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025; (b) Lidström, P. y col.: *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9225; (c) Doble, M. y Kruthiventi, A. K.: *Green Chemistry and Engineering*, Ed. Academic Press, Elsevier. Burlington, **2007**.

- Mejoraría el rendimiento de la reacción, al disminuir la posibilidad de reacciones secundarias debido al menor número de moléculas/iones diferentes presentes en el medio de reacción.
- Simplificaría el proceso de activación, al no haber moléculas de disolvente en el interior de los canales. Además, si se utilizan cantidades estequiométricas de los reactivos y los subproductos son volátiles, estos canales se encontrarían virtualmente vacíos.

2.2. MOFs metal/azolato

Aplicando la reflexión señalada en la introducción se seleccionó uno de los sistemas paradigmáticos dentro del área de los MOFs: los ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*). Dentro de esta familia, los ligandos imidazólicos suelen caracterizarse por presentar temperaturas de fusión relativamente bajas (Tabla 2.1), tratándose así de un sistema ideal sobre el que comprobar la bondad de nuestras ideas sobre la síntesis en ausencia de disolvente.

Tabla 2.1. Ligandos imidazólicos comúnmente utilizados en la obtención de ZIFs.

<i>Imidazol</i>	<i>2-metilimidazol</i>	<i>2-etilimidazol</i>	<i>2-nitroimidazol</i>
$C_3H_4N_2$ Pm: 68,08 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 89–91 °C T _{ebullición} : 256 °C Precio _{100 g} : 52,40 €	$C_4H_6N_2$ Pm: 82,10 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 142–143 °C T _{ebullición} : 267–268 °C Precio _{100 g} : 35,10 €	$C_5H_8N_2$ Pm: 96,13 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 78–81 °C T _{ebullición} : 268 °C Precio _{100 g} : 41,50 €	$C_3H_3N_3O_2$ Pm: 113,07 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 287 °C T _{ebullición} : ND Precio _{250 g} : 133,50 €
			
<i>Bencimidazol</i>	<i>Purina</i>	<i>5-clorobencimidazol</i>	<i>5,6-Dimetilbencimidazol</i>
$C_7H_6N_2$ Pm: 118,14 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 169–171 °C T _{ebullición} : 360 °C Precio _{100 g} : 42,50 €	$C_5H_4N_4$ Pm: 82,10 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 214–217 °C T _{ebullición} : ND Precio _{1 g} : 184,50 €	$C_7H_5ClN_2$ Pm: 152,58 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 118–122 °C T _{ebullición} : ND Precio _{5 g} : 107,00 €	$C_9H_{10}N_2$ Pm: 146,19 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 202–205 °C T _{ebullición} : ND Precio _{25 g} : 38,70 €
			

Otro punto a tener en cuenta es que estos ligandos imidazólicos deben ser desprotonados previamente para formar el diazolato que actúa como puente. Esto

requiere de una correcta selección de la fuente del metal. Dependiendo de esta elección las posibles reacciones son:

- Redox: $M + 2HL \rightarrow ML_2 + H_2$ 2.1
- Ácido-base: $MO + 2HL \rightarrow ML_2 + H_2O$ 2.2
- $M(OH)_2 + 2HL \rightarrow ML_2 + 2H_2O$ 2.3
- $M(OOCCH_3)_2 + 2HL \rightarrow ML_2 + 2CH_3COOH$ 2.4
- $M(NO_3)_2 + 2HL \rightarrow ML_2 + 2HNO_3 \rightarrow ML_2 + H_2O + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ 2.5
- $MCl_2 + 2HL \rightarrow ML_2 + 2HCl$ 2.6

De las diferentes alternativas, la que parece más interesante, y sobre la que nos hemos centrado, por lo barato del material de partida y la bondad del subproducto generado, es la utilización de los óxidos o hidróxidos de los metales de transición.

Todos los compuestos que se presentan en este apartado están sintetizados mediante calentamiento convencional (horno), en ausencia de disolvente (*solvent-free*) y un ligero tratamiento previo que consiste en la molienda de los reactivos implicados en un mortero de ágata, aumentando así, su superficie de contacto y mejorando la homogeneidad de la mezcla de reacción. En la Figura 2.1 se describe el procedimiento general de síntesis mediante calentamiento convencional.

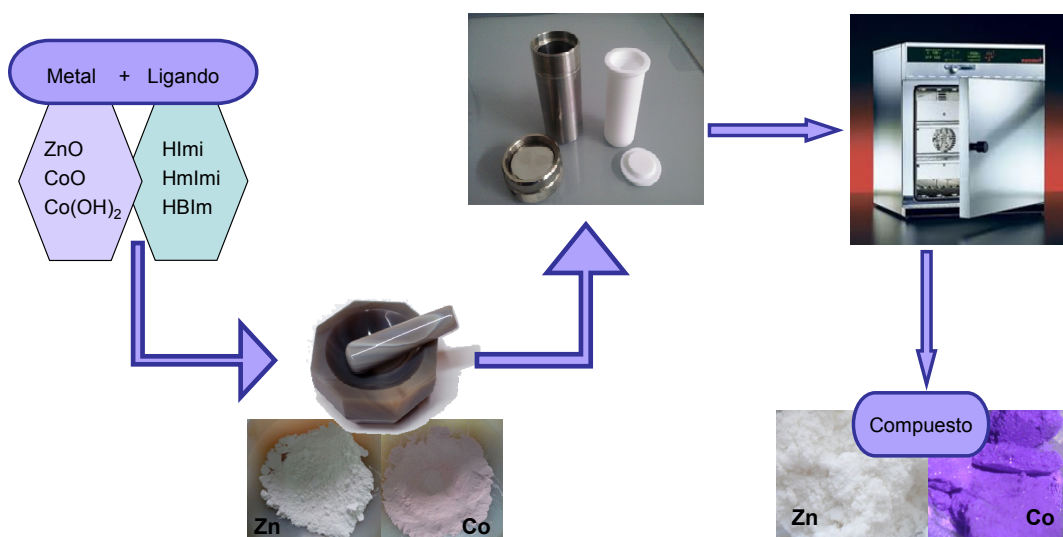


Figura 2.1. Esquema general de la ruta de síntesis, en ausencia de disolvente, mediante calentamiento convencional. (HImi: imidazol; mImi: 2-metilimidazol; HBIm: bencimidazol)

2.2.1. Sistema Zn^{II}/imidazolato

El primer sistema seleccionado para nuestro estudio fue el Zn^{II}/imidazolato, debido a la baja temperatura de fusión que presenta el imidazol (HImi; T_{fusión}: 89–91 °C). Dentro de este sistema se puede encontrar un amplio abanico de estructuras que tienen en común el hallarse formadas por unidades tetraédricas [Zn(Imi)₄], las cuales se unen entre sí a través de los ligandos puente imidazolato para generar estructuras extendidas, normalmente 3D, con topologías comparables, a las zeolitas (de ahí el acrónimo ZIFs, *zeolitic imidazole frameworks*). En la Tabla 2.2 se listan las diferentes estructuras depositadas en la Base de Datos Estructural de Cambridge² (*Cambridge Structural Database*, CSD; versión 5.36 de noviembre de 2014) para el sistema Zn^{II}/imidazolato.

² Allen, F.H.: *Acta Crystallogr.* **2002**, 58, 380.

Tabla 2.2. Estructuras registradas en la base de datos CSD para el sistema Zn^{II}/imidazolato.

Código CSD	Fórmula	Volumen libre ^a (% [Å ³])
KUMXEW ^{3a}	[Zn ₄ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₇ (C ₃ H ₃ N ₂)(C ₃ H ₄ N ₂) _n]	1,9 [34,9]
IMIDZB07 ^{3b}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	7,6 [511,5]
IMIDZB09 ^{3a}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	7,7 [514,4]
EQOCOC ^{3c}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(H ₂ O)	9,0 [608,0]
IMIDZB06 ^{3b}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	11,7 [770,0]
IMIDZB05 ^{3b}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	12,1 [812,9]
IMIDZB03 ^{3b}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	12,1 [829,0]
IMIDZB04 ^{3b}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	12,2 [830,8]
IMIDZB08 ^{3d}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	12,4 [853,4]
IMIDZB02 ^{3b}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	12,9 [885,1]
IMIDZB01 ^{3e}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	12,3 [920,1]
IMIDZB ^{3f}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	16,7 [1144,7]
VEJYUV03 ^{3g}	[Zn ₈ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₁₆] _n ·4n(C ₃ H ₇ NO)	19,6 [644,3]
VEJYUV05 ^{3g}	[Zn ₈ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₁₆] _n ·4n(C ₃ H ₇ NO)	20,5 [686,3]
VEJYUV04 ^{3g}	[Zn ₈ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₁₆] _n ·4n(C ₃ H ₇ NO)	21,1 [732,7]
VEJYUF07 ^{3g}	[Zn ₈ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₁₆] _n ·4n(C ₃ H ₇ NO)	22,5 [823,5]
VEJYUV06 ^{3g}	[Zn ₄ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₈] _n ·2n(C ₃ H ₇ NO)	23,8 [890,5]
VEJYEP ^{3h}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(C ₄ H ₉ NO)	33,9 [743,5]
KEVLEE ³ⁱ	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(C ₅ H ₅ N)	34,2 [1409,4]
VEFYUF ^{3h}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(C ₃ H ₇ NO)	34,3 [1489,8]
VEJYUF02 ^{3g}	[Zn ₂ (μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₄] _n ·n(C ₃ H ₇ NO)	34,6 [1471,3]
GITTEJ ^{3j}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·2,24n(C ₃ H ₇ NO)	35,1 [1549,7]
VEJYEP01 ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(C ₄ H ₉ NO)	35,9 [790,8]
VEJYUF01 ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(C ₃ H ₇ NO)	36,4 [1592,5]
HIFWAV ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(C ₅ H ₁₁ NO)	40,7 [2363,2]
HICGEG ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·2n(C ₅ H ₁₁ NO)	50,1 [6767,0]
VEJYIT ^{3h}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·3n(C ₃ H ₇ NO)	55,4 [3164,0]
VEJYIT01 ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·3n(C ₃ H ₇ NO)	56,1 [3225,5]
HIFVOI ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·2n(H ₂ O)	57,3 [3552,4]
VEJYOZ ^{3h}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·6n(H ₂ O)	57,7 [3477,3]
IMIDZB10 ³ⁱ	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	59,4 [2829,9]
HIFVUO01 ³ⁱ	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	59,4 [2833,1]
HIFVUO ^{3k}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n	60,6 [3919,7]
EQOCO01 ^{3h}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·n(H ₂ O)	61,0 [4231,4]
VEJZIU ^{3h}	[Zn(μ-C ₃ H ₃ N ₂) ₂] _n ·1,38n(H ₂ O)	63,9 [90,7]

^a Volumen libre por celda unidad calculado por el programa PLATON⁴ a partir de las coordenadas atómicas de la estructura cristalina una vez eliminadas las moléculas de solvatación. El tanto por ciento hace referencia al volumen libre con respecto al total.

La versatilidad estructural que presenta este sistema, es debida a las condiciones de síntesis empleadas (pH, temperatura, presión...) y, sobre todo, al efecto plantilla ejercido por las moléculas de disolvente u otras moléculas añadidas intencionadamente al medio de reacción. Entre los compuestos de la Tabla 2.2, llaman la atención las estructuras *IMIDZB-IMDZB09*, que a diferencia del resto, son bastante compactas sin presencia de porosidad significativa (Figura 2.2).

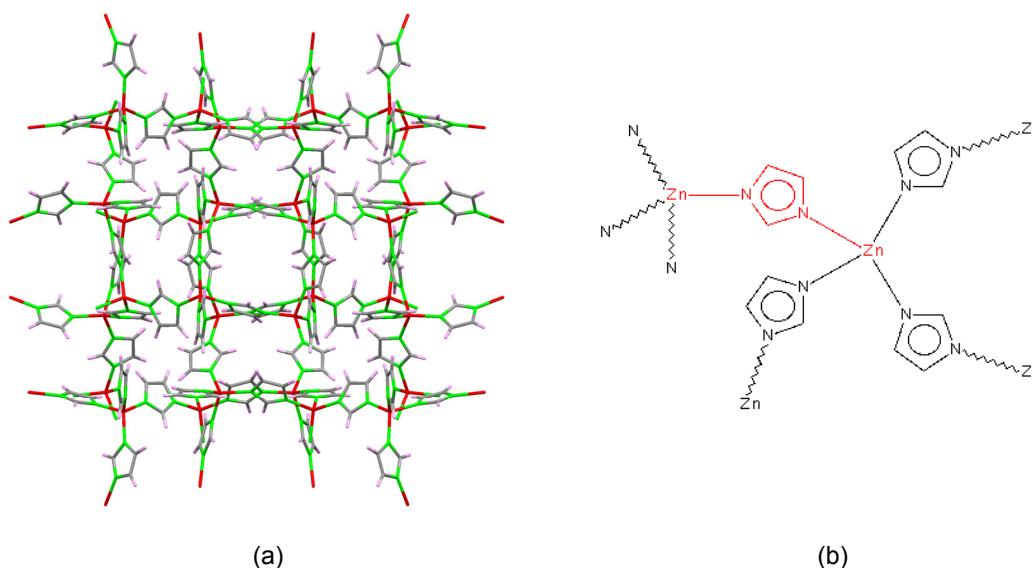


Figura 2.2. (a) Proyección de la estructura *IMIDZB02^{3b}* a lo largo de eje cristalográfico *c*; (b) Unión entre entidades $[Zn(imidazole)_4]$ a través de los ligandos imidazolato en el sistema $Zn^{II}/imidazolato$. El código de color en la imagen es: metal rojo, carbono gris, nitrógeno verde e hidrógeno rosa.

Este hecho es interesante ya que normalmente las estructuras compactas se ven favorecidas sobre las no compactas. En consecuencia, se debe ser consciente de que en la síntesis en ausencia de disolvente lo más lógico es la obtención de este tipo de estructuras. Asimismo, la estructura más compacta de todas, *KUMXEW^{3a}*, muestra la presencia simultánea de imidazolato e imidazol (Figura 2.3). Con todo lo anteriormente descrito y el hecho de la presencia de imidazol e imidazolato en esta última estructura, hace pensar que también sea factible que la estructura obtenida mediante este método

³ (a) Martins, G. A. V. y col.: *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1758; (b) Spencer, E.C. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4022; (c) Yun-Qi, T. y col.: *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5673; (d) Schubert, D. M. y col.: *Main. Group. Chem.* **2008**, 7, 311; (e) Huang, X. y col.: *Acta Scient. Nat. Univ. Sunyatseni.* **1998**, 37, 55; (f) Lehnert, R. y Seel. F.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 187; (g) Bennett, T. D. y col.: *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7983; (h) Park, K. S. y col.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 10186; (i) Schroder, C. A. y col.: *CrystEngComm* **2013**, 15, 4036; (j) Banerjee, R. y col.: *Science* **2008**, 319, 939; (k) Tian, Y. Q. y col.: *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4146; (l) Karagiari, O. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18790.

⁴ Spek, A. L.: *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.

de síntesis sea *KUMXEW*, siempre y cuando las condiciones de síntesis no permitan la reacción completa entre el ZnO y el imidazol.

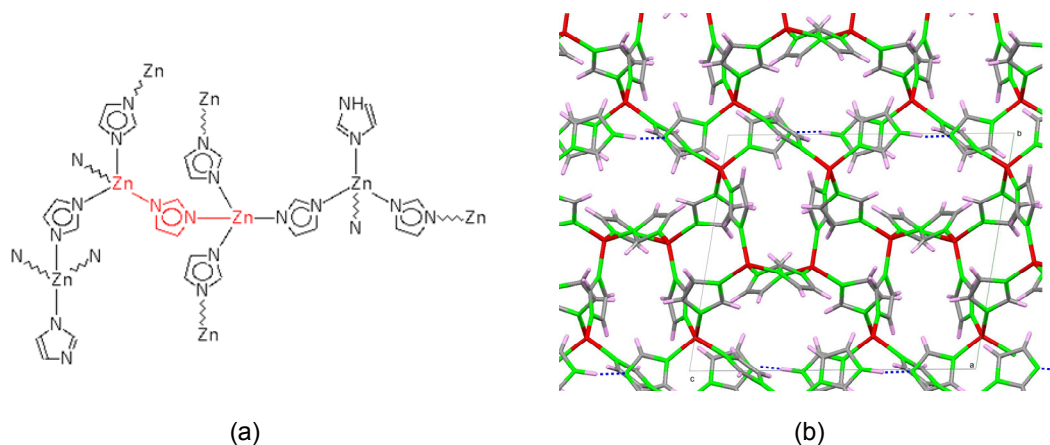
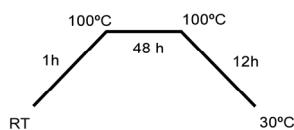
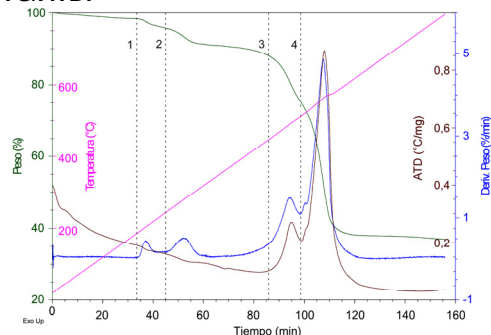


Figura 2.3. (a) Unión entre entidades $[Zn(Imi)_4]$ y $[Zn(Imi)_3(HImi)]$ a través de los ligandos imidazolato en la estructura *KUMXEW*. (b) Proyección de la estructura *KUMXEW* a lo largo del eje cristalográfico *b*.

A continuación, se detalla el procedimiento de síntesis de los compuestos del sistema Zn^{II} /imidazolato. Se muelen 0,3320 g (4 mmol) de ZnO y 0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol, en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. Tras ello, se traslada la mezcla a un reactor de PTFE de 45 mL con carcasa metálica. Este reactor puede ser sustituido por una cápsula de vidrio sellada térmicamente. Posteriormente, se calienta en un horno de convección siguiendo un programa de calentamiento. Se probaron diferentes programas de calentamiento, destacando dos de ellos: **A**, que alcanza los 100 °C, y **B** que llega hasta los 160 °C. Los detalles de ambos programas de calentamiento se muestran en las Fichas 1 y 2. Los productos obtenidos se lavan con etanol para la eliminación de los reactivos solubles que todavía queden sin reaccionar, se filtran a vacío y se dejan secar a temperatura ambiente. Es de reseñar, que la insolubilidad del óxido de zinc en los disolventes habituales, hace inevitable su presencia en todas aquellas muestras cuyo rendimiento sea inferior al 100%. Por ello, la indexación de los patrones de difracción (ajuste de perfil) se ha realizado en base a los parámetros de celda y grupo espacial del ZIF y ZnO encontrados en la CSD y en la fichas PDF (*Powder Diffraction Files*), respectivamente. En general, de aquí en adelante el ajuste de los difractogramas de todos los compuestos que se sintetizen a partir de óxidos o hidróxidos de un metal, se considerarán también la contribución en el difractograma de la fuente del metal.

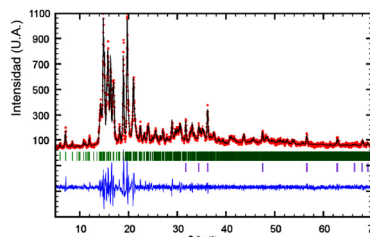
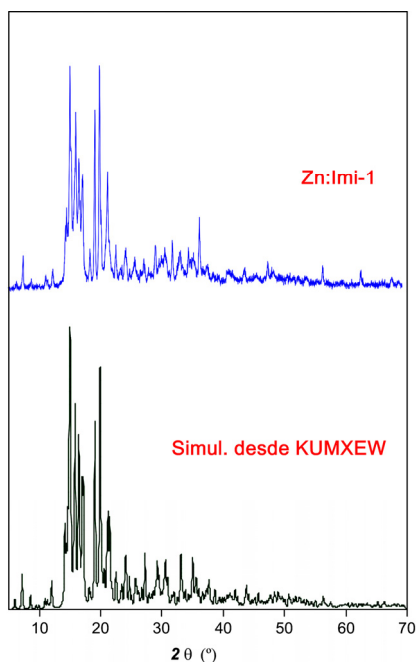
FICHA 1 Zn:Imi-1**Síntesis:** 0,3320 g (4 mmol) de ZnO

0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol

Fórmula: $[Zn_4(Imi)_8(Himi)]_n = C_{27}H_{28}N_{18}Zn_4$
(866,19 g·mol⁻¹)**Rendimiento:** 91,8% (basado en el metal)**Pureza:** 96,7% (para muestra activada)**Código CSD:** KUMXEW**Topología:** moc**Análisis elemental:** Cal (%): C 37,44; H 3,26; N 29,11; Zn 30,20. Exp (%): C 37,31; H 3,25; N 29,01; Zn 30,36.**FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹):** 3129d, 3114d [v (=CH)]; 1615d, 1497f, 1476f, 1400d, 1383m, 1321d, 1280d, 1241m, 1173m, 1103f [v (CN+CC), δ_{anillo}]; 1094mf, 1088mf, 1076f, 977d, 954f [δ_{ep} (CH)]; 840d, 831m, 768m, 755f, 670f [δ_{op} (CH)].**Calentamiento:****TG/ATD:**

Etapa	T _i (°C) ^a	T _f (°C) ^a	T _{pico} (°C) ^a	ΔH ^b
1	193	217	203	ENDO
2	269	300	279	ENDO
3	466	506	490	EXO
4	533	575	564	EXO

Etapa	Δm (%) ^a	Δm (Teor) ^a	Pérdida ^b	Residuo
1	4,15	---		
2	6,65	7,86	-HImi	
3	14,11	---		
4	37,12			
Res.	37,97	37,58		ZnO

Difracción de RX:

KUMXEW		Zn:Imi-1	
G. espacial	$P\bar{1}$		
a (Å)	9,816(4)	a (Å)	9,910(1)
b (Å)	13,132(5)	b (Å)	13,297(1)
c (Å)	14,900(7)	c (Å)	14,997(1)
α (°)	98,97(1)	α (°)	98,9(1)
β (°)	90,62(2)	β (°)	90,9(1)
γ (°)	108,30(1)	γ (°)	108,3(1)
V (Å³)	1797,60(13)	V (Å³)	1848,9(1)
T (K)	125(1)	R_f^c	3,54
		R_b^d	1,58
		R_p^e	10,1
		R_{wp}^f	13,3
		χ²	2,16

^a: T_i = temperatura inicial; T_f = temperatura final; T_{pico} = temperatura del pico ATD; Δm(%) = porcentaje de pérdida de masa de cada proceso; ΔH = tipo de proceso según el ATD; Δm_{teor}(%) = porcentaje de pérdida de masa calculado teóricamente; ^b: moléculas eliminadas por fórmula del compuesto y residuo final; ^c: R_f = Σ(|I_{obs} - I_{calc}|²) / Σ(I_{obs})²; ^d: R_b = Σ|I_{obs} - I_{calc}| / ΣI_{obs}; ^e: R_p = Σ|y_{obs} - y_{calc}| / Σy_{obs}; ^f: R_{wp} = [Σ(w)|y_{obs} - y_{calc}|² / Σ(w)(y_{obs})²]^{1/2}. El ajuste de perfil del difractograma se realizó a partir de las fases KUMXEW (verde) y ZnO (morado; código PDF 890511)

FICHA 2 | Zn:Imi-2

Síntesis: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO
0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol

Fórmula: $[\text{Zn}(\text{Imi})_2]_n = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Zn}$
(199,53 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 78,4% (basado en el metal)

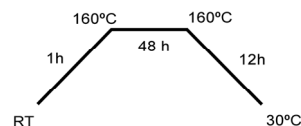
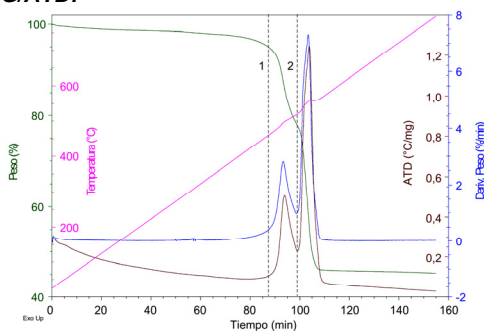
Pureza: 89,9% (para muestra activada)

Código CSD: IMDZB02

Topología: *zni*

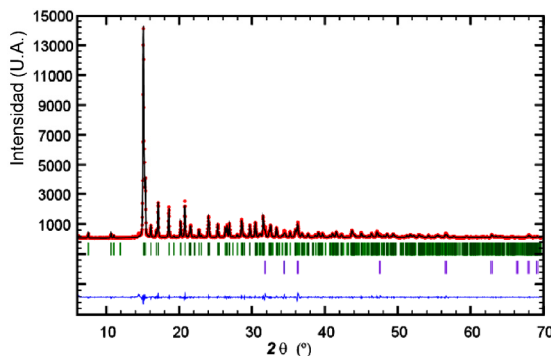
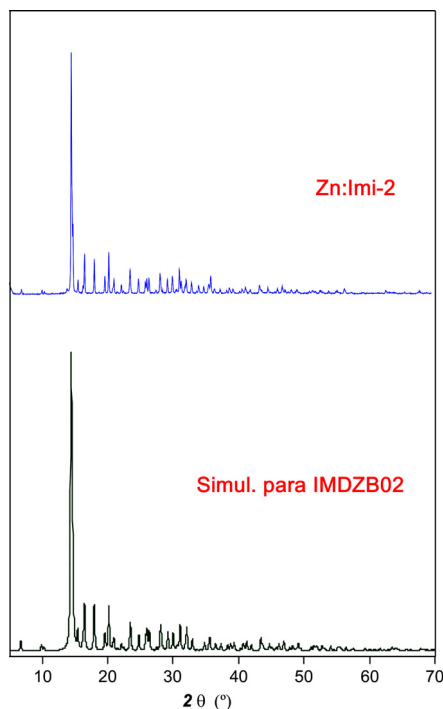
Análisis elemental: Cal (%): C 36,12; H 3,03; N 28,08; Zn 32,77. Exp (%): C 34,54; H 2,90; N 26,84; Zn 34,85.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3144m, 3132m, 3109m [$\nu(\text{=CH})$]; 1610d, 1493f, 1472 f, ,1401d, 1384d, 1321m, 1283d, 1240m, 1170m [$\nu(\text{C}+\text{CC})$, δ_{anillo}]; 1089mf, 980d, 953f [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 858d, 833m, 775m, 756f, 669f [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 647d, 475d [τ_{anillo} , $\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	416	508	495	EXO
2	526	558	557	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	21,28	---		
2	32,73			
Res.	45,99	40,79		ZnO

Difracción de RX:

IMDZB02		Zn:Imi-2	
G. espacial	<i>I4₁cd</i>		
a (Å)	23,5028(4)	a (Å)	23,4949(1)
c (Å)	12,4607(3)	c (Å)	12,4483(1)
V (Å³)	6883,1(2)	V (Å³)	6871,64(1)
T (K)	293	R_f	2,16
		R_b	1,61
		R_p	6,42
		R_{wp}	9,75
		χ²	2,87

Con el programa de calentamiento **A** (100 °C), se obtuvo el compuesto **Zn:Imi-1**, un sólido blanco con aspecto esponjoso y fórmula $[Zn_4(Im)_8(Him)]_n$ (Ficha 1), cuyo rendimiento fue del 91,8% (en base al metal). El difractograma de dicho compuesto coincide con el simulado a partir de la estructura del compuesto *KUMXEW* registrada en la CSD, cuya topología de red es *moc*. Dicha estructura se caracteriza por estar constituida por 4 iones Zn^{2+} cristalográficamente independientes, 8 ligandos imidazolatos cristalográficamente no equivalentes y un ligando imidazol. Todos los iones Zn^{2+} presentan un entorno de coordinación tetraédrico formado por los ligandos imidazolato/imidazol. Siete de los ocho ligandos imidazolato actúan como ligando puente, mientras que el octavo imidazolato es un ligando terminal que forma un enlace de hidrógeno $N-H \cdots N$ con el ligando imidazol coordinado a otro ion Zn^{2+} .

Este mismo compuesto se consiguió también utilizando otros programas de calentamiento análogos a los aquí presentados, pero variando la temperatura de la meseta, entre 70 y 90 °C. Aunque se obtuvo la misma fase que en el calentamiento **A**, los rendimientos fueron muy inferiores, razón por la que se destaca el programa en el que se alcanza 100 °C. El hecho de obtener mayor rendimiento con el calentamiento **A**, se puede correlacionar con la temperatura de fusión del imidazol (89-91 °C). Esta estructura se caracteriza, tal y como se ha comentado anteriormente, por la presencia de imidazol que no ha terminado de reaccionar con el ZnO junto al imidazolato, de manera que no todas las conexiones posibles entre los átomos de Zn se han completado. Por lo tanto, para desprotonar por completo el imidazol y satisfacer la estequiometría prevista será necesario aumentar la temperatura de reacción.

Con el programa de calentamiento **B** (160 °C), se consiguió el compuesto **Zn:Imi-2** con un rendimiento del 78,4%, el cual también muestra un aspecto esponjoso y de coloración blanco, pero su fórmula es $[Zn(Imi)_2]_n$ (Ficha 2). Este compuesto tiene la misma estructura que el compuesto *IMDZB02*, cuya topología de red es *zni*. En este compuesto a diferencia del obtenido con el programa de calentamiento **A**, todos los imidazoles se encuentran desprotonados y actúan como ligandos puente uniendo iones Zn^{2+} con geometría tetraédrica. La neutralidad de la estructura de coordinación hace que no se necesiten contraiones.

Viendo la gran diversidad de estructuras con el mismo sistema encontradas en la CSD y que al realizar la síntesis en ausencia de disolvente con distintos programas de calentamiento se obtienen dos estructuras diferentes, se decidió que, para completar el estudio de este sistema, hacer un seguimiento de la síntesis mediante termodiffractometría. Después de una molienda suave de los reactivos de partida, se coloca dicha mezcla homogénea en el porta-muestras de platino de un difractómetro de polvo con anticátodo de cobre CuK_{α} , equipado con una cámara de alta temperatura para medidas desde temperatura ambiente hasta 1600 °C. La recogida de intensidades se

realiza empleando un detector Vantec mono-dimensional de alta velocidad con apertura angular de 3°. El estudio se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 600 °C recogiendo datos de difracción cada 10 °C. En la Figura 2.4 se muestran los resultados obtenidos en dicho estudio.

Antes de evaluar los resultados obtenidos, es preciso especificar las reflexiones de cada uno de los dos compuestos obtenidos en el sistema Zn^{II}/imidazolato que no coinciden entre sí (Tabla 2.3). Dichas reflexiones se van a tomar como referencia a la hora de interpretar los termodifractogramas (Figura 2.4).

Tabla 2.3. Reflexiones tomadas como referencia de los compuestos Zn:Imi-1 y Zn:Imi-2.

2θ (°)	Reflexión	Compuesto
15,10	$(1\bar{2}1)$	Zn:Imi-1
15,31	(400)	Zn:Imi-2
18,40	$(0\bar{1}3)$	Zn:Imi-1
18,86	(312)	Zn:Imi-2
19,22	$(2\bar{1}1)$	Zn:Imi-1

Una vez definidas las reflexiones de referencia, se procede a interpretar los resultados. En el termodifractograma 2D se puede observar claramente tres zonas:

90 °C: corresponde a la formación del **Zn:Imi-1**. Aunque desde el principio se aprecia la existencia de trazas de este compuesto, no es hasta los 90 °C donde se hace evidente su presencia por el incremento de la intensidad de los picos. Este hecho está favorecido por la fusión del imidazol ($T_{\text{fusión}}$: 89–91 °C).

210 °C: el compuesto **Zn:Imi-1** desaparece para formar el compuesto **Zn:Imi-2**. El mayor aporte energético, debido a la temperatura, es suficiente para forzar la desprotonación de todos los imidazoles. En el termodifractograma se puede observar cómo las reflexiones del **Zn:Imi-1**, $(0\bar{1}3)$ y $(2\bar{1}1)$ van desapareciendo, y mientras aparece la reflexión (312) del **Zn:Imi-2**, a partir de 210 °C .

410 °C: se ve claramente la descomposición térmica del compuesto **Zn:Imi-2** a ZnO.

A lo largo de todo el proceso se observa que las reflexiones del ZnO se mantienen y se intensifican al final debido a la descomposición del compuesto. Esto es porque al realizar el experimento de termodifractometría, en abierto y con velocidades de calentamiento muy elevadas, no se reproducen las condiciones de síntesis óptimas descritas anteriormente y, por lo tanto, el rendimiento de la reacción es inferior.

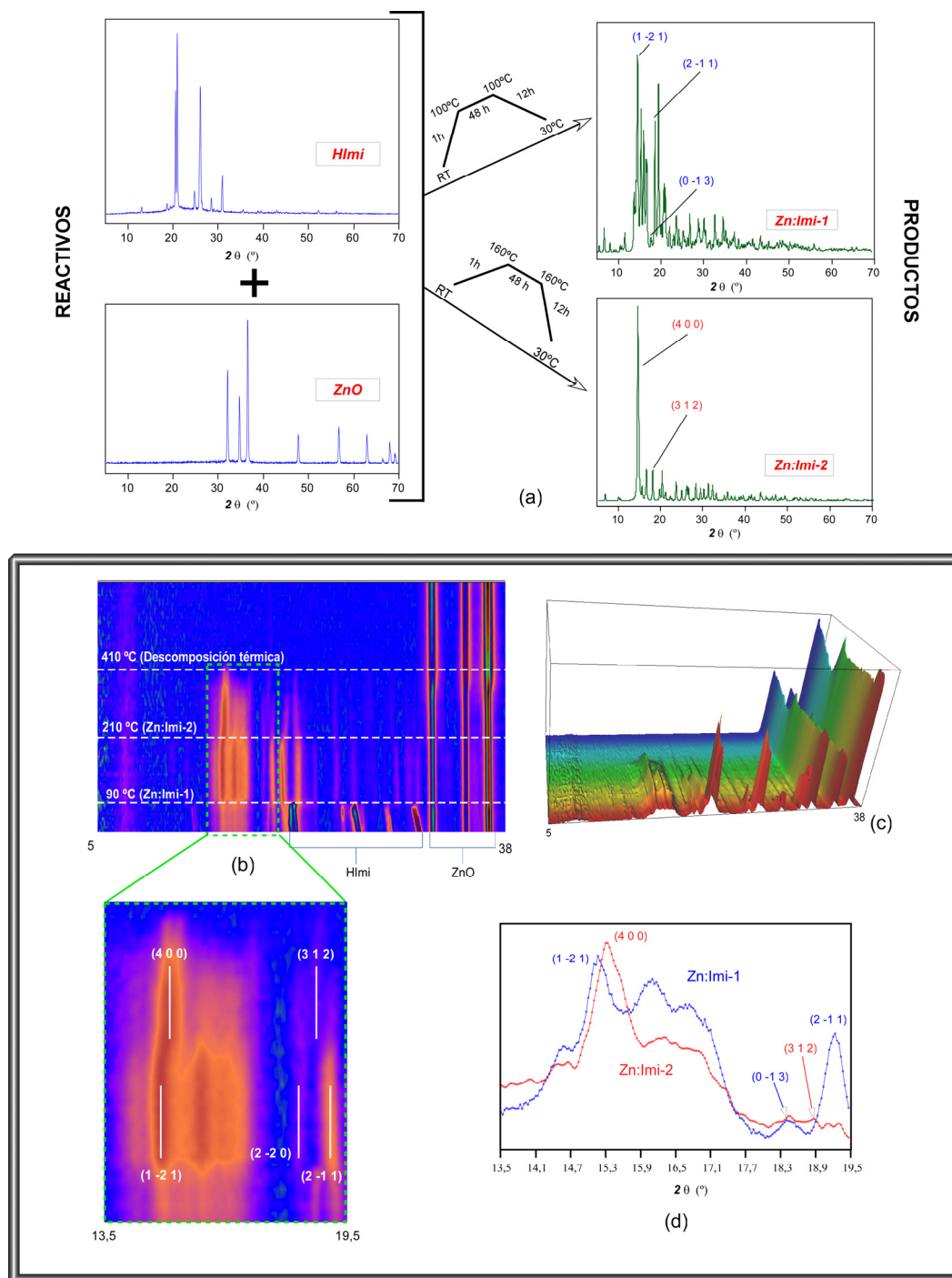


Figura 2.4. (a) Difractogramas de los reactivos utilizados en la síntesis del sistema Zn^{II} /imidazolato y de los compuestos obtenidos. (b) y (c) termodifractograma 2D y 3D de la evolución de la síntesis con la temperatura. (d) difractogramas a 90 y 210 °C mostrando las reflexiones de referencia para los compuestos Zn:Imi-1 y Zn:Imi-2.

2.2.2. Sistema Zn^{II}/bencimidazolato

Una vez comprobada la idoneidad de este método de síntesis partiendo de un ligando imidazólico con baja temperatura de fusión (89–91 °C), nos planteamos la viabilidad de esta ruta de síntesis para ligandos imidazólicos con mayor temperatura de fusión. Este es el caso del bencimidazol (HBim) cuya temperatura de fusión es 169–171 °C. La búsqueda en la base de datos CSD para el sistema Zn^{II}/bencimidazolato recoge un total de 5 registros diferentes que se muestran en la Tabla 2.4. De todas ellos, la estructura más compacta se corresponde a *KOLYAM* y *KOLYAM01* que está formada por capas [Zn(Bim)₂]_n apiladas (Figura 2.5).

Tabla 2.4. Estructuras depositadas en la base de datos CSD para el sistema Zn^{II}/bencimidazolato.

Código CSD	Fórmula	Volumen libre (% [Å ³])
KOLYAM ^{5a}	[Zn ₄ (μ-C ₇ H ₅ N ₂) ₈] _n	0 [0]
KOLYAM01 ^{5b}	[Zn ₄ (μ-C ₇ H ₅ N ₂) ₈] _n	0 [0]
AKUGES ^{5c}	[Zn(μ-C ₇ H ₅ N ₂) ₂] _n ·1,67n(H ₂ O)	18,3 [1256,4]
VEJZOA ^{3h}	[Zn ₂ (μ-C ₇ H ₅ N ₂) ₄] _n ·1,89n(H ₂ O)	46,1 [10966,8]
VELVIS ^{3h}	[Zn ₂ (μ-C ₇ H ₅ N ₂) ₄] _n ·4,48n(H ₂ O)	26,6 [1917,2]

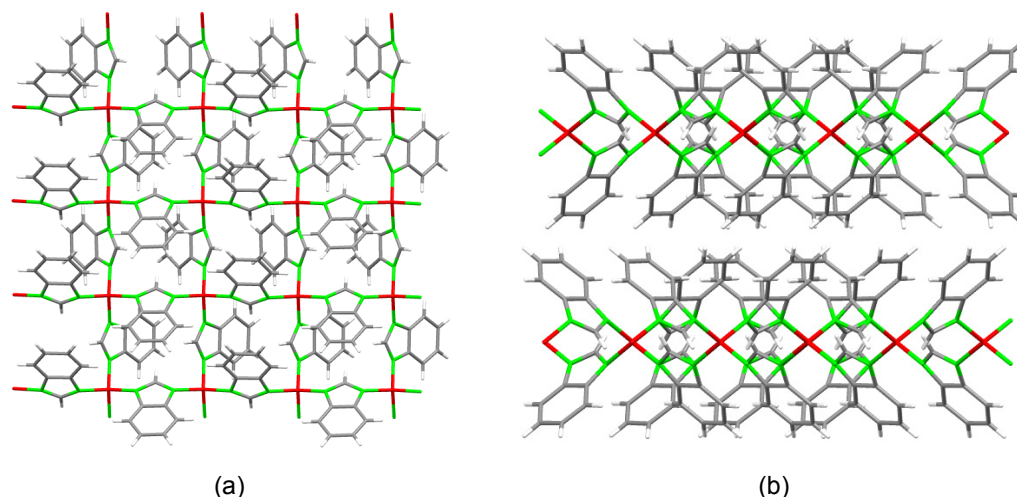


Figura 2.5 (a) Estructura bidimensional del compuesto *KOLYAM*. (b) Proyección a lo largo del eje cristalográfico a mostrando la estructura laminar.

La síntesis del sistema Zn^{II}/bencimidazolato se realizó de forma análoga a los sistemas anteriormente descritos. Se parte de 0,3320 g (4 mmol) de ZnO y 1,0126 g (8,4 mmol) de bencimidazol. Los reactivos se muelen en un mortero de ágata y se transfieren a un reactor de PTFE de 45 mL que se calienta a 180 °C. El resultado muestra un color marrón oscuro y desprende cierto olor a manzana que podría deberse a una

⁵ (a) Yang, Q.F. y col.: *CrystEngComm*. **2008**, *10*, 1531; (b) Zhang, Z. Q. y col.: *Chem. Res. Chin. Univ.* **2009**, *25*, 5; (c) Huang, X. y col.: *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1531.

descomposición parcial del bencimidazol. Es por ello, que se decide reducir la temperatura de síntesis hasta los 160 °C, obteniéndose un producto de color crema con un rendimiento del 98,2% correspondiente al compuesto $[\text{Zn}(\text{Bim})_2]_n$ (Ficha 3) (código CSD: *KOLYAM*^{5a}, topología: *sql*). De nuevo se obtiene el polimorfo más compacto de los existentes para este sistema. Este compuesto se caracteriza por tener en su estructura tres átomos de Zn y cuatro bencimidazolatos puente cristalográficamente independientes. Cada ión Zn^{2+} se coordina a cuatro nitrógenos de bencimidazolatos diferentes dando lugar a un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado. La red de coordinación se extiende en dos dimensiones para generar capas con una topología *sql*. En el edificio cristalino las capas se apilan a lo largo del eje *c*.

2.2.3. Sistema Co^{II} /bencimidazolato

En este caso, en vez de analizar el método usando diferentes ligandos, se ha analizado su viabilidad para otros centros metálicos, en concreto el cobalto(II), otro centro metálico típico para la obtención de ZIFs. En la base de datos CSD, se encuentra que para este sistema, Co^{II} /bencimidazolato, los registros se reducen a dos (Tabla 2.5). Curiosamente, ninguna de estos dos registros se corresponden con el polimorfo más compacto del sistema Zn^{II} /bencimidazolato, $[\text{Zn}(\text{Bim})_2]_n$ (código CSD: *KOLYAM*).

Tabla 2.5. Estructuras depositadas en la base de datos CSD para el sistema Co /bencimidazolato.

Código CSD	Fórmula	Volumen libre (% [Å^3])
VEJZEQ ^{3h}	$[\text{Co}_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_4]_n \cdot 4,48n(\text{H}_2\text{O})$	26,8 [1922,9]
VEJZUG ^{3h}	$[\text{Co}_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_4]_n \cdot 1,84n(\text{H}_2\text{O})$	47,2 [11219,7]

La síntesis del sistema Co^{II} /bencimidazol se realizó de forma análoga a los anteriores, pero evaluando como fuente de metal en la reacción, tanto el óxido de cobalto(II) (Ficha 4) como el hidróxido (Ficha 4'). Las cantidades empleadas fueron 0,2997 g (4 mmol) de CoO o 0,3910 g (4 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y 1,0126 g (8,4 mmol) de bencimidazol. En ambos casos, el producto obtenido es de un color morado intenso y no encuentra equivalente entre las estructuras halladas para Co^{II} , pero si coincide con el compuesto *KOLYAM*^{5a}. Por lo tanto, hasta donde sabemos ésta sería la primera vez que dicho compuesto es sintetizado.

Asimismo, se procedió a evaluar dos programas de calentamiento manteniendo la temperatura de consigna y variando la velocidad de calentamiento (Figura 2.6).

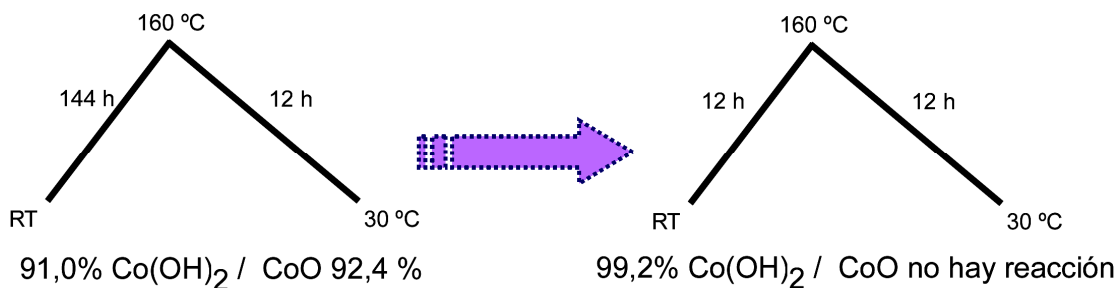


Figura 2.6 Comparación de la reactividad de Co(OH)₂ y CoO en función de la velocidad de calentamiento en la síntesis.

Las velocidades de calentamiento fueron de 1 °C·h⁻¹ ("lento") y 12 °C·h⁻¹ ("rápido"). Al utilizar el programa de calentamiento "lento", tanto el óxido como el hidróxido de cobalto(II) dan lugar a rendimientos muy elevados (> 90%) y comparables entre si. El rendimiento alcanzado en el programa "rápido" es de 99,2% permitiendo por lo tanto, además de una reducción del tiempo de reacción, un considerable ahorro energético. Sin embargo, partiendo del óxido de cobalto(II) no se aprecia reacción al emplear el programa de calentamiento "rápido". Este hecho indica un mayor carácter inerte del CoO.

FICHA 3 | **Zn:Bim**

Síntesis: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO
1,0126 g (8,4 mmol) de bencimidazol

Fórmula: $[\text{Zn}(\text{Bim})_2]_n = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Zn}$
(299,65 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 98,2% (basado en el metal)

Pureza: 99,5% (para muestra activada)

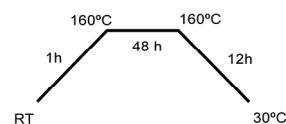
Código CSD: KOLYAM y KOLYAM01

Topología: *sql*

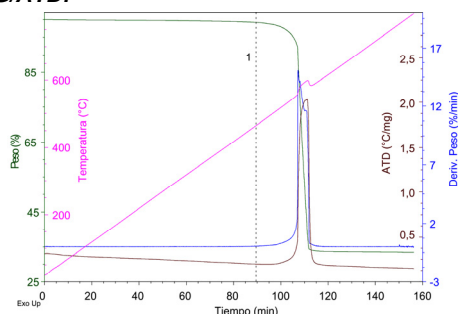
Análisis elemental: Cal (%): C 56,12; H 3,36; N 18,70; Zn 21,82. Exp (%): C 56,03; H 3,37; N 18,65; Zn 21,92.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3103d, 3076d, 3054md, 3044md, 3028d [$\nu(\text{=CH})$]; 1786m, 1611m, 1601m, 1585d, 1568d, 1508d, 1487m, 1481f, 1471mf, 1458f, 1437m, 1420d, 1412d, 1383m, 1363m, 1350m, 1302m, 1283f, 1263m, 1246mf, 1203m, 1186f, 1152m, 1153m [$\nu(\square(\text{CN}+\text{CC}))$, δ_{anillo}]; 1111m, 1003m, 944d, 927d, 908m [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 889m, 778m, 757f, 742mf, 647m, 553m [τ_{anillo}]; 472m, 458m, 439m, 425m [$\nu(\text{M-N})$]

Calentamiento:

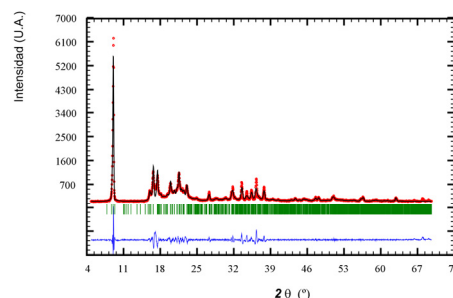
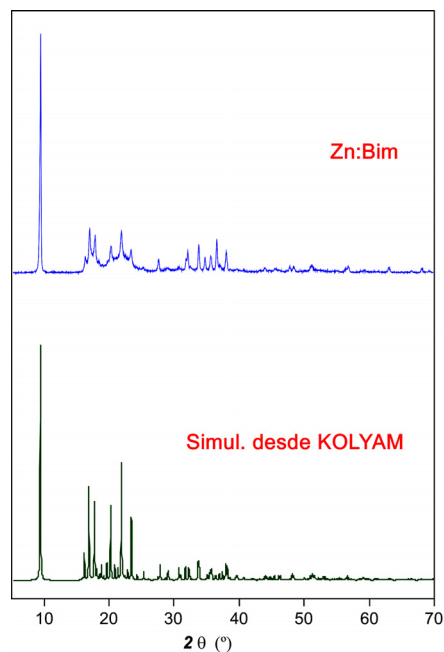


TG/ATD:



Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	513	601	596	EXO
Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	72,47			
Res.	27,53	27,16		ZnO

Difracción de RX:



KOLYAM		Zn:Bim	
G. espacial	C2/c		
a (Å)	16,106(3)	a (Å)	15,950(1)
b (Å)	16,126(3)	b (Å)	16,117(1)
c (Å)	19,511(4)	c (Å)	19,722(1)
β (°)	96,37(3)	β (°)	96,3(1)
V (Å ³)	5036,2(17)	V (Å ³)	5039,5(1)
T (K)	293	R_f	1,36
		R_b	1,47
		R_p	12,0
		R_{wp}	16,4
		χ^2	5,26

FICHA 4 | **Co:Bim**

Síntesis: 0,2997 g (4 mmol) de CoO
1,0126 g (8,4 mmol) de bencimidazol

Fórmula: $[\text{Co}(\text{Bim})_2]_n = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CoN}_4$
(293,19 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 92,4% (basado en el metal)

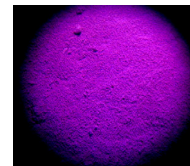
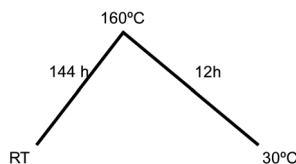
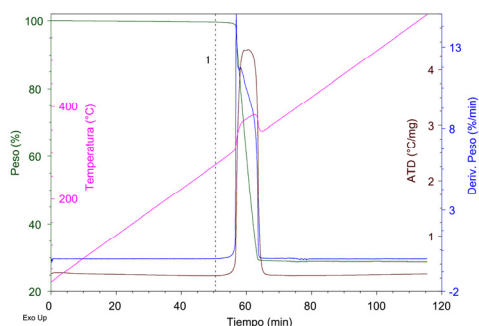
Pureza: 98,0% (para muestra activada)

Código CSD: KOLYAM y KOLYAM01

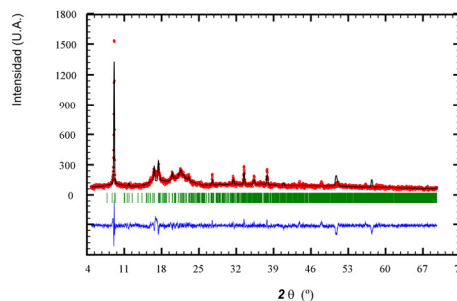
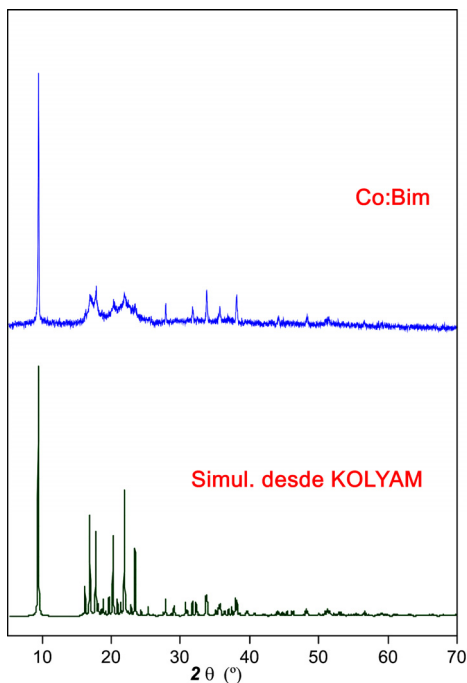
Topología: *sql*

Análisis elemental: Cal (%): C 57,35; H 3,44; Co 20,10; N 19,11. Exp (%): C 57,04; H 3,41; Co 20,39; N 18,99.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3098d, 3075d, 3053md, 3041d, 3026d [$\nu(\text{=CH})$]; 1775m, 1768d, 1740md, 1601m, 1481m, 1472f, 1459mf, 1384m, 1364m, 1348m, 1299m, 1275f, 1202m, 1182f, 1152m [$\nu(\text{CN+CC})$, δ_{anillo}]; 1110m, 1003m, 966d, 944d, 926d, 907f, 897m [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 885d, 854md, 777m, 755f, 741mf, 650m, 551m [τ_{anillo}]; 469m, 457m, 436m, 424m [$\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	287	373	395	EXO
Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	71,16			
Res.	28,84	27,38		Co ₃ O ₄

Difracción de RX:

KOLYAM		Co:Bim	
G. espacial	C2/c		
a (Å)	16,106(3)	a (Å)	16,103(1)
b (Å)	16,126(3)	b (Å)	16,132(1)
c (Å)	19,511(4)	c (Å)	19,423(1)
β (°)	96,37(3)	β (°)	96,4(1)
V (Å ³)	5036,2(17)	V (Å ³)	5014,3(1)
T (K)	293	R_f	69,6
		R_b	88,6
		R_p	10,5
		R_{wp}	15,0
		χ²	2,39

FICHA 4' | Co:Bim'

Síntesis: 0,3910 g (4 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$
1,0126 g (8,4 mmol) de bencimidazol

Fórmula: $[\text{Co}(\text{Bim})_2]_n = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{CoN}_4$
(293,19 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 99,2% (basado en el metal)

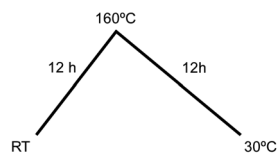
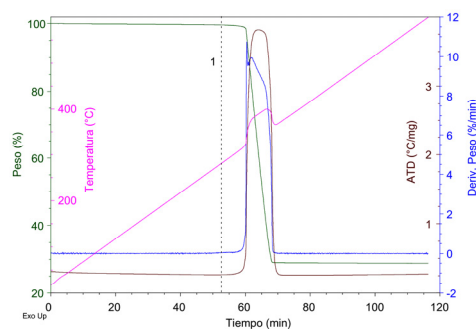
Pureza: 99,7% (para muestra activada)

Código CSD: KOLYAM y KOLYAM01

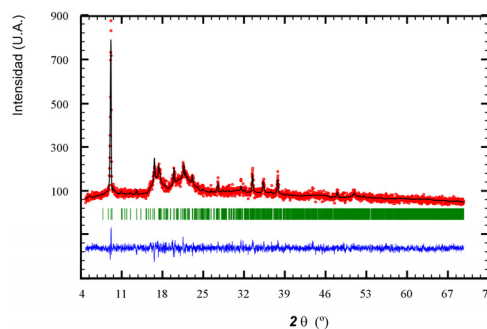
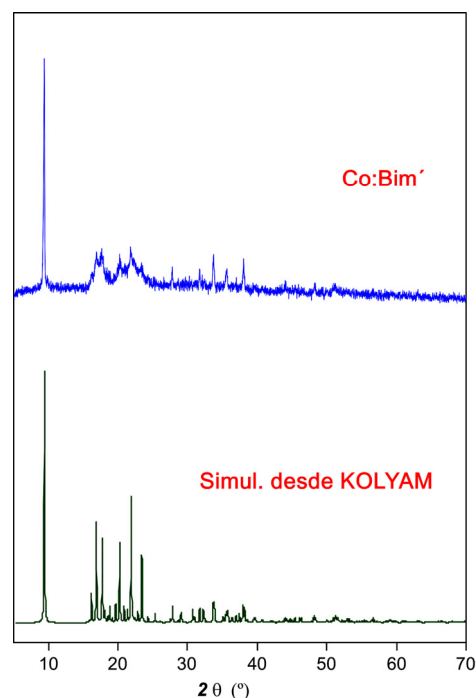
Topología: *sql*

Análisis elemental: Cal (%): C 57,35; H 3,44; Co 20,10; N 19,11. Exp (%): C 57,30; H 3,43; Co 20,15; N 19,10.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3098d, 3075d, 3054md, 3043d, 3026d [$\nu(\text{=CH})$]; 1775m, 1768d, 1739md, 1675md, 1481m, 1472mf, 1459mf, 1384m, 1364d, 1348m, 1299(m), 1278(f), 1240(mf), 1203(m), 1183f, 1153m [$\nu(\text{CN+CC})$, δ_{anillo}]; 1110d, 1003m, 967d, 944d, 926d, 907f, 897m [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 885d, 777m, 755f, 741mf, 650m, 551m [τ_{anillo}]; 469m, 457m, 436m, 424m [$\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	325	439	417	EXO
Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	71,95			
2	28,05	27,37		Co_3O_4

Difracción de RX:

KOLYAM		Co:Bim'	
G. espacial	$C2/c$		
a (Å)	16,106(3)	a (Å)	16,072(1)
b (Å)	16,126(3)	b (Å)	16,176(1)
c (Å)	19,511(4)	c (Å)	19,443(1)
β (°)	96,37(3)	β (°)	96,5 (1)
V (Å³)	5036,2(17)	V (Å³)	5022,6(1)
T (K)	293	R_f	10,3
		R_b	4,79
		R_p	8,83
		R_{wp}	11,6
		χ^2	1,25

2.2.4. Sistema M^{II}/2-metilimidazolato (M^{II}: Zn, Co)

A continuación, se procede a implementar este método de síntesis para los sistemas de Zn^{II}/2-metilimidazolato y Co^{II}/2-metilimidazolato. El 2-metilimidazol (HmImi) presenta una temperatura de fusión intermedia (142-143 °C) y un precio sensiblemente inferior al del resto de ligandos imidazólicos. Al analizar los registros encontrados en la CSD de estos sistemas (Tabla 2.6), pese a que se han publicado dos fases compactas (*OFERUN01*^{8a} y *OFERUN05*^{8b}, para el Zn²⁺) casi todas las rutas de síntesis conducen a la obtención de las fases *TUDHUW*^{8f} (ZIF-8, Zn²⁺) y *GITTO7*⁸ⁱ (ZIF-67, Co²⁺), que son fases porosas isoestructurales con topología sodalítica (*sod*), lo que suscitó un interés especial. De hecho, en el artículo donde se publica la estructura de la fase *OFERUN05* se cita que es obtenida únicamente al realizar la síntesis a temperatura ambiente, mientras que la fase *TUDHUW* se obtiene al emplear temperaturas mayores. Después de analizar los resultados encontrados en la bibliografía se deduce que al realizar la síntesis en ausencia de disolvente a temperaturas por encima de la ambiental el producto resultante parece ser poroso.

Existe un gran interés tecnológico en estos compuestos, en concreto en el ZIF-8 (Figura 2.7), que está siendo sintetizado a gran escala, entre otros, por la multinacional BASF y comercializado por Sigma-Aldrich bajo el nombre comercial de *Basolite® Z1200* (3125 € / 500 g; área superficial BET: 1300–1800 m²·g⁻¹). En la página web de Sigma-Aldrich⁶ se encuentra información sobre el compuesto ZIF-8, la cual indica que este material se utiliza para la separación de diferentes isómeros de parafina y alcanos, adsorción de H₂, etc. Asimismo, se han publicado diversos trabajos donde se resaltan sus aplicaciones en catálisis, almacenamiento de gases y separación de los mismos, pero también se han publicado trabajos donde se emplea como tamiz molecular sobre un semiconductor que permite construir un sensor en el que se recoge una señal fotoelectroquímica selectiva.⁷

⁶ Catálogo de MOFs de Sigma-Aldrich; <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html> (acceso 25/05/2015).

⁷ (a) Lu, G. y Hupp, J. T.: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832; (b) Kwon, H. T. y Jeong, H. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10763; (c) Bux, H. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000; (d) Li, Y.S. y col.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 548; (e) Tran, U. P. N. y col. *Catal.* **2011**, *1*, 120; (f) Zhao, X.J. y col.: *Sci. China. Chem.* **2014**, *57*, 141; (g) Cacho-Bailo, F. y col.: *J. Membrane Sci.* **2014**, *464*, 119; (h) Zhan, W. W. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926.

Tabla 2.6. Estructuras registradas en la base de datos CSD para el sistema M^{II}/2-metilimidazolato (M^{II}: Zn/Co).

Código CSD	Fórmula	Volumen libre (% [Å ³])
Zn		
OFERUN01 ^{8a}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	0 [0]
OFERUN05 ^{8b}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	0 [0]
FAWCEN ^{8c}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·8n(H ₂ O)	48,6 [2325,8]
FAWCEN01 ^{8c}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·8n(H ₂ O)	49,4 [2382,5]
FAWCEN02 ^{8c}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·8n(H ₂ O)	50,2 [2461,9]
OFERUN03 ^{8d}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	50,2 [2464,0]
FAWCEN03 ^{8c}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	50,1 [2464,6]
PEVFON ^{8e}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·0,67n(C ₈ H ₁₀)	50,3 [2469,9]
VELVOY ³ⁱ	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·3,33n(H ₂ O)	50,4 [2471,3]
TUDHUW ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·n(CH ₄ O)	50,7 [2483,3]
TUDKEJ ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·0,17n(CH ₄ O)	50,9 [2495,9]
SEFTOO ^{8g}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·0,4n(N ₂)	50,5 [2499,9]
SEFTUU ^{8g}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·7n(N ₂)	50,8 [2533,7]
KAMZUV ^{8d}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·n(N ₂)	50,8 [2543,4]
OFERUN04 ^{8b}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	50,9 [2523,1]
TUDJIM ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·1,92n(CH ₄ O)	51,1 [2498,9]
TUDJEI ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·1,75n(CH ₄ O)	51,2 [2545,2]
TUDJUY ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·2n(CH ₄ O)	51,4 [2543,5]
TUDKAF ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·1,58n(CH ₄ O)	51,6 [2577,6]
TUDJAE ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·1,33n(CH ₄ O)	51,6 [2578,5]
SEFVAC ^{8g}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·3,82n(N ₂)	51,8% [2600,3]
MECWEX ^{8h}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·12n(H ₂ O)	52,0% [2558,7]
TUDJOS ^{8f}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·3,42n(CH ₄ O)	52,4 [2607,8]
SEFVEG ^{8g}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·8,67n(N ₂)	52,9 [2656,5]
SEFVEG02 ^{8g}	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·8,67n(N ₂)	53,0 [2664,5]
OFERUN02 ⁸ⁱ	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	53,5 [2629,6]
EWIDUK ⁸ⁱ	[Zn(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·n(C ₄ H ₁₀ O)	53,5 [2645,5]
Co		
GITTOT ⁸ⁱ	[Co(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n ·4n(H ₂ O)	50,0 [2438,6]
GITTOT01 ^{3j}	[Co(μ-C ₄ H ₅ N ₂) ₂] _n	50,0 [2440,9]

⁸ (a) Shi, Q. y col.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 672; (b) Zhu, A. X. y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *157*, 42; (c) Morris, W. y col.: *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13307; (d) Fairen-Jimenez, D. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900; (e) Peralta, D. y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *173*, 1; (f) Moggach, S. A. y col.: *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 7087; (g) Zhang, J.-P. y col.: *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11395; (h) Huang, X.C. y col.: *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 1557; (i) Remi, J.C.S. y col.: *Chem. Sus. Chem.* **2011**, *4*, 1074.

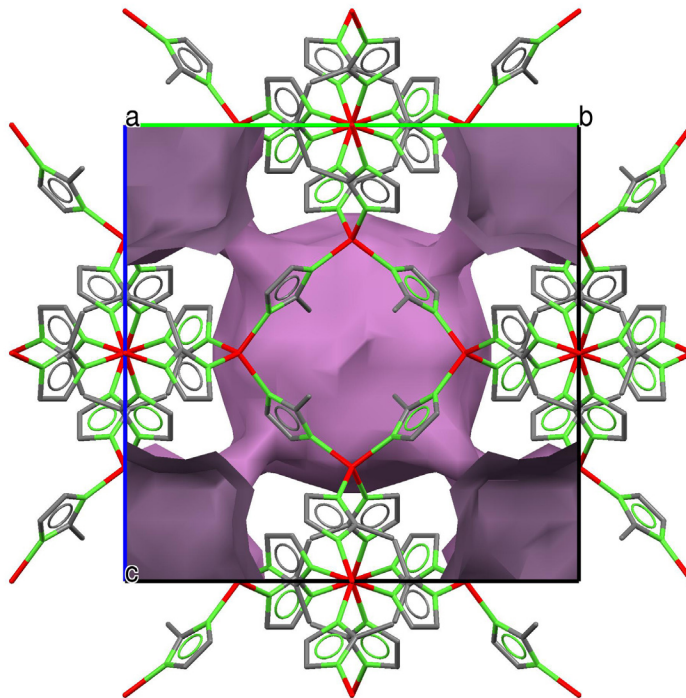


Figura 2.7. Estructura del ZIF-8 donde se resalta la superficie del poro.

Debido al amplio abanico de aplicaciones del sistema $Zn^{II}/Co^{II}/2$ -metilimidazolato (ZIF-8: $[Zn(mIm)_2]_n$; ZIF-67: $[Co(mIm)_2]_n$), otros autores han analizado diferentes rutas de síntesis para obtener estos materiales porosos (Tabla 2.7).

Por esta misma razón, es interesante probar en este sistema la síntesis en ausencia de disolvente y comparar el comportamiento adsorptivo con respecto al que proporciona el resto de alternativas de síntesis.

Tabla 2.7. Rutas sintéticas publicadas para la obtención del compuesto ZIF-8.

Método de síntesis	Disolvente ^a	T (°C)	Tiempo de síntesis	Rendimiento	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Observaciones
Solvothermal ³ⁱ (estufa + reactor)	DMF	140	24 h	25 %	1630	Exceso de ión metálico / Zn:mlmi 1:1
Tubo de difusión ^{8h}	MeOH / NH ₃ (conc.)	20	1 mes	70 %	1030	Hmlmi en MeOH Zn(OH) ₂ en NH ₃ conc
Solvothermal asistida por microondas ^{7c} (microondas + reactor)	MeOH	100	4 h	---	---	Crecimiento sobre soporte de TiO ₂
Síntesis asistida por vapor de agua ^{8a} (estufa + reactor)	Vapor de agua	120	24 h	53-63 %	1470	El vapor de agua actúa como disolvente
Síntesis a temperatura ambiente en medio acuoso ^{9a} (reactor abierto)	H ₂ O	22	5 min	80 %	1079	Exceso de ligando / Zn:mlmi 1:70
Ionothermal asistida por microondas ^{9b} (microondas)	Líquido iónico	140	8-9 h	---	471	Exceso de ligando / Zn:mlmi 1:4 8h agitando + 10-60 min microondas
Sonocristalización ^{9c} (ultrasonidos)	DMF	45	4-9 h	2,9-5,6 %	-	Zn:mlmi:DMF 0,25:1,25:0,68
Síntesis mediante micelas inversas ^{7f}	Brij C10 Ciclohexano H ₂ O	37	2 h	---	1478	Síntesis en una microemulsión tipo W/O

^a. Brij C10: Polietileno glicol hexadecil eter.

⁹ (a) Pan, Y. y col.: *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2071; (b) Yang, L. y Lu, H. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1040; (c) Seoane, B. y col.: *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14, 3103.

La síntesis del sistema $M^{II}/2$ -metilimidazolato se realizó de manera análoga a los casos anteriores, utilizándose las siguientes cantidades:

Zn:mlmi: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO + 0,6970 g (8,4 mmol) de Hmlmi. (Ficha 5)

Co:mlmi: 0,2997 g (4 mmol) de CoO + 0,6970 g (8,4 mmol) de Hmlmi. (Ficha 6)

Co:mlmi': 0,3910 g (4 mmol) de $Co(OH)_2$ + 0,6970 g (8,4 mmol) de Hmlmi. (Ficha 6')

Igual que en los demás casos los productos obtenidos se lavan con etanol para eliminar los reactivos solubles que todavía queden sin reaccionar. Finalmente, todos ellos se dejan secar a temperatura ambiente. De acuerdo con nuestras expectativas, los compuestos obtenidos fueron el ZIF-8 para el sistema $Zn^{II}/2$ -metilimidazolato y ZIF-67 para el $Co^{II}/2$ -metilimidazolato.

Un factor relevante a tener en cuenta para este tipo de sistemas es asegurar un elevado grado de cristalinidad debido a que la presencia de canales y poros en estos materiales está íntimamente ligada a su ordenamiento cristalino, y toda variación en la misma conlleva un cambio en su capacidad de adsorción. Considerando este aspecto, se ha procedido a optimizar la temperatura de consigna y la velocidad de calentamiento con objeto de analizar su influencia sobre la cristalinidad y el rendimiento del producto resultante.

Para la optimización de la temperatura (Figura 2.8), se repitió la misma síntesis a diferentes temperaturas (100–180 °C) con una subida de una hora seguido de una meseta de 48 horas y, finalmente, un enfriamiento de 12 horas hasta temperatura ambiente. Analizando los resultados se observa que los primeros picos del compuesto ZIF-8 comienzan a emerger a 100 °C, pero no es hasta 120 °C donde desaparecen los picos del ZnO. En las siguientes temperaturas se ve un aumento progresivo de las intensidades de los picos hasta llegar a 160 °C, donde se observa el máximo de intensidad registrada. A partir de aquí, 180 °C, se aprecia un descenso de las intensidades. Es por ello, que se consideró 160 °C como temperatura óptima, con un rendimiento del 99,7% en base al metal. Temperaturas inferiores disminuyen significativamente el rendimiento de la reacción, mientras que a temperaturas superiores se aprecia cierta pérdida de cristalinidad en las muestras, las cuales presentan una tonalidad marrón indicativa de un cierto grado de descomposición.

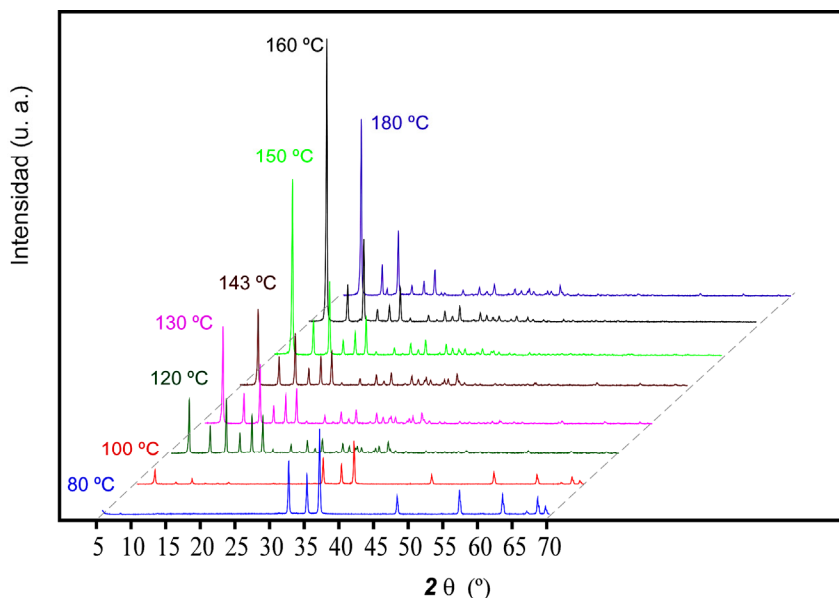


Figura 2.8. Difractogramas de los productos obtenidos en el sistema $Zn^{II}/2$ -metilimidazolato a diferentes temperaturas.

Una vez fijada la temperatura óptima de síntesis, se analizó la influencia de la velocidad de calentamiento en el rendimiento de la reacción del sistema $Zn^{II}/2$ -metilimidazolato. Se realizan 4 programas de calentamiento diferentes (Figura 2.9) y se calculan los rendimientos de los compuestos obtenidos mediante sendos termogramas.

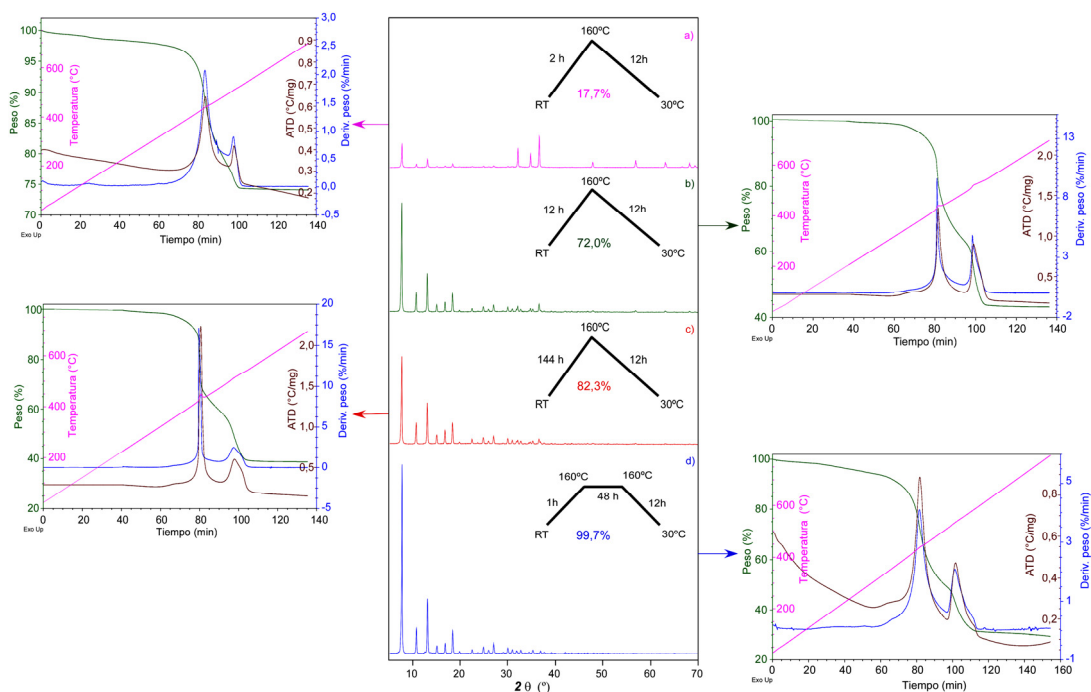


Figura 2.9. Difractogramas, termogramas y rendimientos de las muestras de ZIF-8 obtenidas con los diferentes programas de calentamiento.

Comparando los programas de calentamiento en los que sólo se varía la velocidad de calentamiento, se observa que a medida que se disminuye la velocidad de calentamiento se consigue mayor rendimiento. Pero no es hasta que se introduce una meseta de 48 horas, cuando se obtienen los mejores resultados. De todo esto se deduce que para obtener un elevado rendimiento, la síntesis requiere pasar tiempos relativamente largos a temperaturas cercanas a 160 °C. Sin embargo, no se observan diferencias significativas en la cristalinidad del producto cuando evaluamos la anchura del pico a media altura, lo cual resulta ser un factor de interés a la hora de reducir los tiempos de producción, dado que permite emplear calentamientos rápidos hasta la meseta.

Para el CoO y el Co(OH)₂ también se realizaron los mismos cuatro programas de calentamiento que para el ZnO (Figuras 2.10 y 2.11). Se puede observar que para tiempos de calentamiento largos se obtienen rendimientos de, 90,5% para CoO y de 75,5% para Co(OH)₂. Por otro lado, para calentamientos rápidos (12 h) se obtienen mejores resultados con el hidróxido, 88,1%, que con el óxido, 43,9%. De hecho, con el programa de 2 horas no se consigue que el óxido de cobalto(II) reaccione, pero con el hidróxido se consigue un rendimiento de 77,3%. Como se ha mencionado para el sistema Co^{II}/bencimidazolato, este comportamiento está motivado por el mayor carácter inerte del CoO. Al contrario que lo que ocurría en el sistema análogo de zinc, la imposición de una meseta de 48 horas no mejoró los resultados.

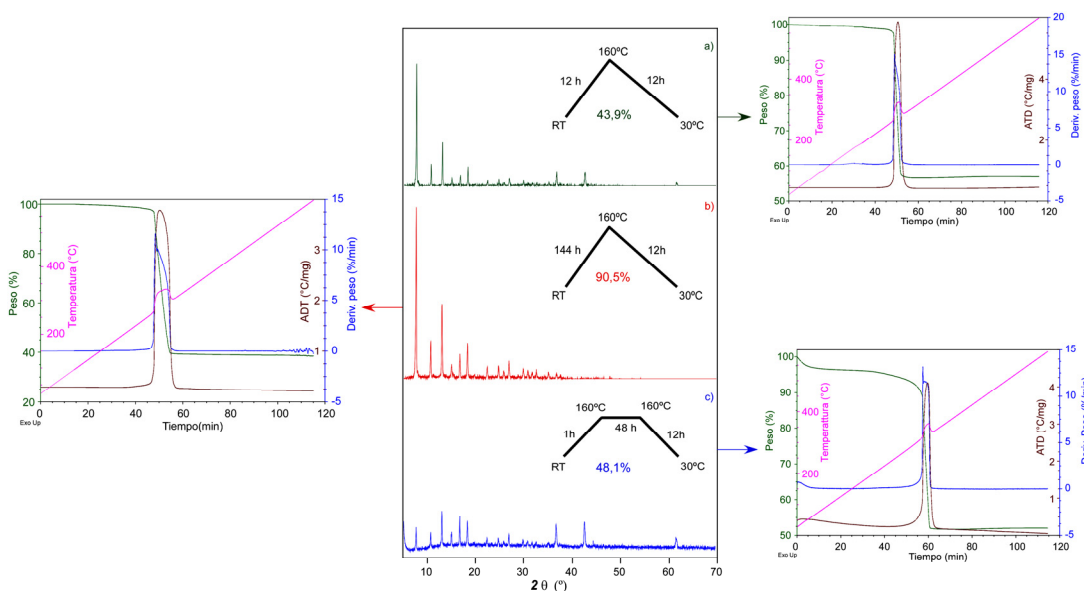


Figura 2.10. Difractogramas, termogramas y rendimientos de las muestras de ZIF-67 obtenidas con los diferentes programas de calentamiento y utilizando CoO como reactivo de partida.

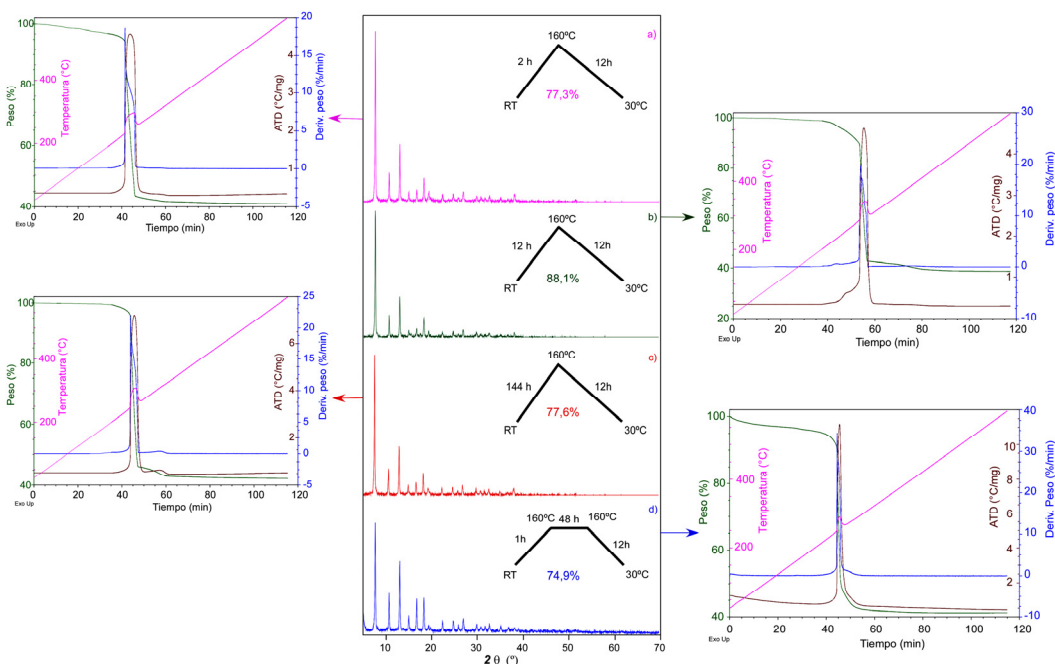


Figura 2.11. Difractogramas, termogramas y rendimientos de las muestras de ZIF-67 obtenidas con los diferentes programas de calentamiento y utilizando $\text{Co}(\text{OH})_2$ como reactivo de partida.

Como conclusión se puede decir que los mejores resultados se logran a partir de ZnO y $\text{Co}(\text{OH})_2$ cuando los programas de calentamiento son cortos. Sin embargo, al utilizar el CoO el rendimiento disminuye significativamente al aumentar la velocidad de calentamiento, al igual que sucedía en el sistema Co^{II} /bencimidazolato. Por otro lado, dado el presente interés comercial, se comprobó la escalabilidad de la síntesis de los compuestos ZIF-8 y ZIF-67 a 200 g de producto utilizando un matraz de Erlenmeyer y cerrando el sistema con un simple tapón de vidrio (Figura 2.12). La expansión observada al final de la reacción es consecuencia de la baja densidad y carácter poroso de los productos obtenidos. En términos de cristalinidad y rendimiento, los resultados son comparables a los obtenidos con cantidades más pequeñas para la misma rampa de calentamiento.

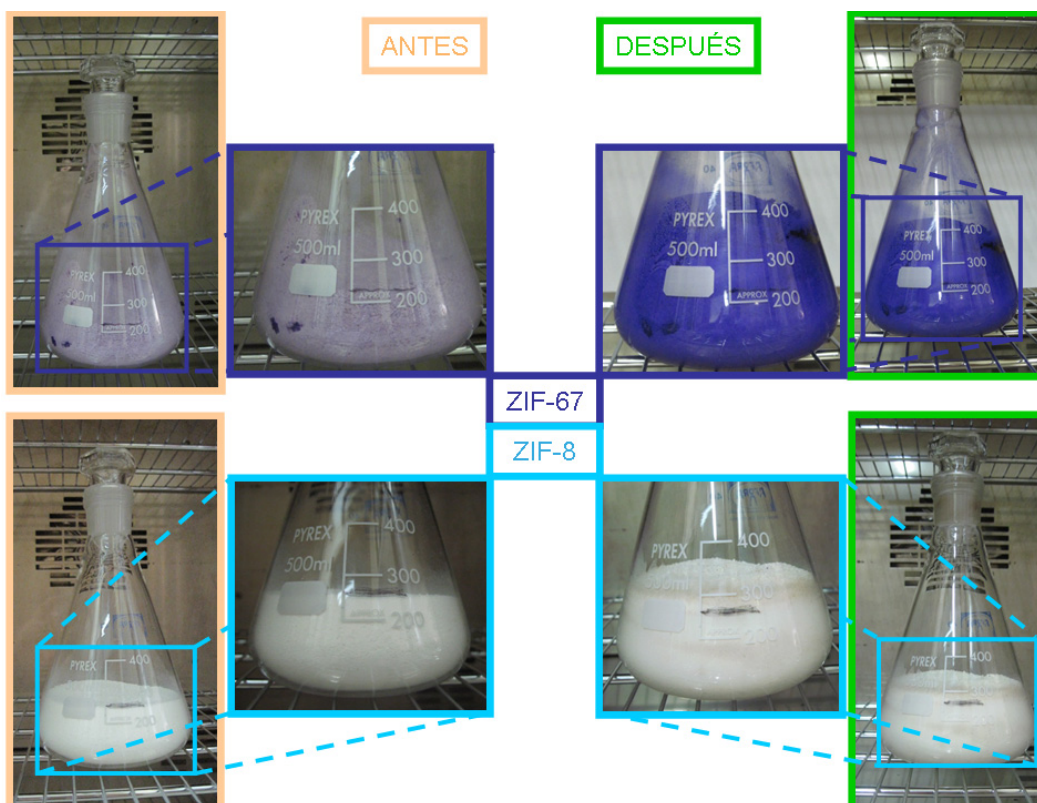


Figura 2.12. Síntesis a gran escala del ZIF-8 y ZIF-67, antes de reaccionar a la izquierda y después a la derecha. La marca negra horizontal indica la altura de llenado de la mezcla de reactivos.

FICHA 5 | **Zn:mlmi**

Síntesis: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO
0,6970 g (8,4 mmol) de 2-metilimidazol

Fórmula: $[\text{Zn}(\text{mlm})_2]_n \cdot 0,84n(\text{H}_2\text{O}) =$
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Zn} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,84}$
(241,02 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 99,7% (basado en el metal)

Pureza: ~100% (para muestra activada)

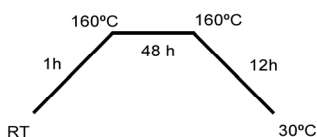
Código CSD: TUDHUW

Topología: sod

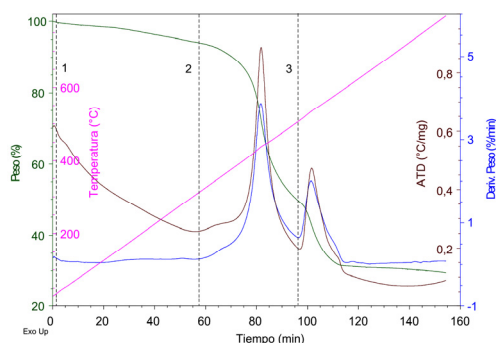
Análisis elemental: Cal (%): C 39,71; H 4,83; N 23,15; Zn 27,02. Exp (%): C 39,70; H 4,82; N 23,14; Zn 27,03.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3421m [$\nu(\text{OH})$]; 3130m, 2964d, 2930d [$\nu(\text{=CH})$]; 1590m, 1509d, 1458f, 1422mf, 1383m, 1308f, 1308s, 1180m, 1147f [$\nu(\text{CN+CC})$, δ_{anillo}]; 1648h, 1092d, 994m, 953d [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 838d, 758m, 694m, 684m [$\delta_{\text{o}}(\text{CH})$]; 669d [τ_{anillo}]; 421f [$\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:



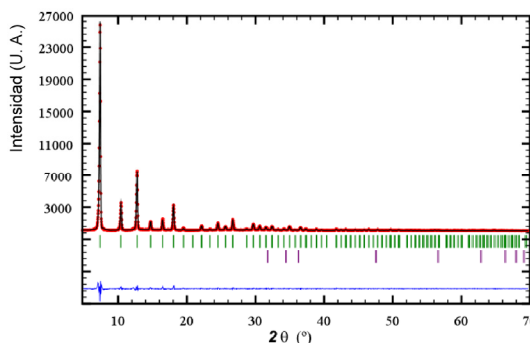
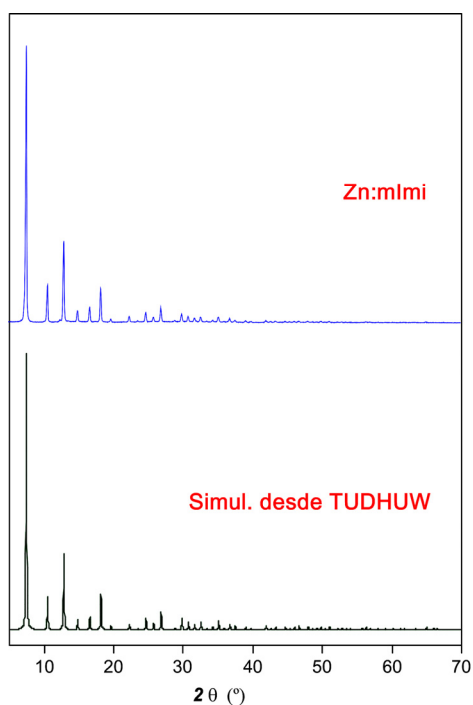
TG/ATD:



Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	31	304		ENDO
2	314	510	438	EXO
3	507	595	533	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	5,74	5,58	-0,84 H ₂ O	
2	45,07			
3	15,41	---		
Res.	33,78	33,77		ZnO

Difracción de RX:



TUDHUW		Zn:mlmi	
G. espacial	$\bar{1}43m$	a (Å)	17,025(1)
a (Å)	16,9856(16)	V (Å³)	4936,1(1)
V (Å³)	4900,5(8)	R_f	3,17
T (K)	293	R_b	0,667
		R_p	6,91
		R_{wp}	9,9
		χ²	3,04

FICHA 6 | **Co:mlmi**

Síntesis: 0,2997 g (4 mmol) de CoO
0,6970 g (8,4 mmol) de 2-metilimidazol

Fórmula: [Co(mlm)₂] = C₈H₁₀CoN₄
(221,12 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 90,5% (basado en el metal)

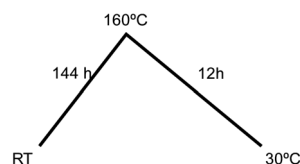
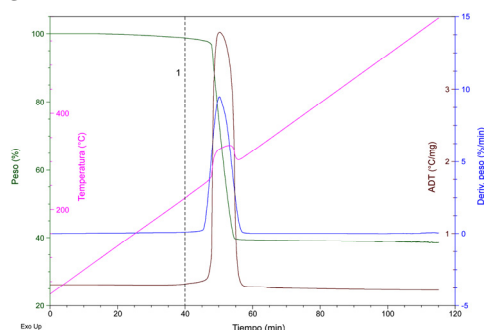
Pureza: 96,5% (para muestra activada)

Código CSD: GITTOT01

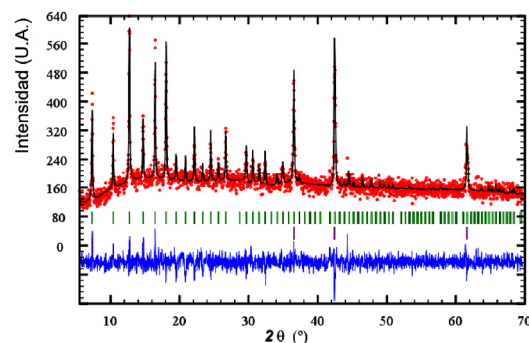
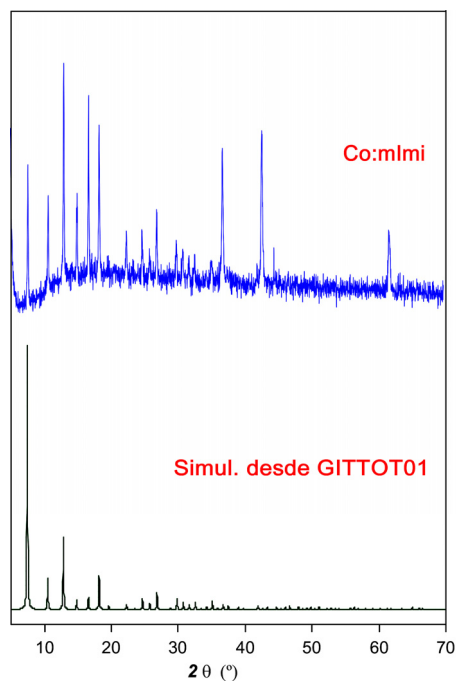
Topología: sod

Análisis elemental: Cal (%): C 43,45; H 4,56; Co 26,65; N 25,34;. Exp (%): C 42,91; H 4,51; Co 27,29; N 25,03.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3421m [v(OH)]; 3130m, 2962d, 2924d [v(=CH)]; 1578m, 1507d, 1454f, 1414mf, 1383m, 1303f, 1172m, 1139f [v(CN+CC), δ_{anillo}]; 1633h 1087d, 992m, 950d [δ_{ep}(CH)]; 835d, 750m, 692m, 683h [δ_{op}(CH)]; 561d, 507h [τ_{anillo}]; 425f [v (M-N)].

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{pico} (°C)	ΔH
1	252	339	326	EXO
Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	61,16			
Res.	38,84	36,30		Co ₃ O ₄

Difracción de RX:

GITTOT01		Co:mlmi	
G. espacial	$\bar{1}43m$	a (Å)	17,025(1)
a (Å)	16,9589(3)	v (Å³)	4935,0(1)
v (Å³)	4877,4(15)	R_f	28,2
T (K)	153	R_b	60,9
		R_p	6,52
		R_{wp}	8,28
		χ²	1,31

FICHA 6' Co:mlmi'

Síntesis: 0,3910 g (4 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$
0,6970 g (8,4 mmol) de 2-metilimidazol

Fórmula: $[\text{Co}(\text{mlm})_2] = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{CoN}_4$
(221,12 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 88,1% (basado en el metal)

Pureza: 94,6% (para muestra activada)

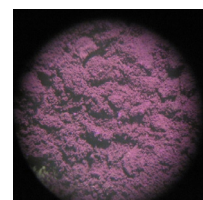
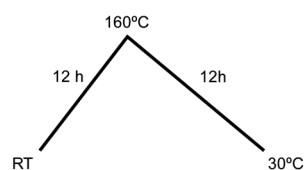
Código CSD: GITTOT01

Topología: sod

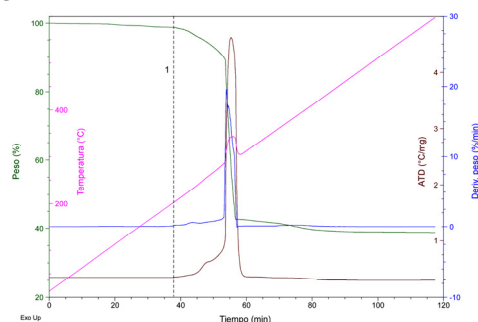
Análisis elemental: Cal (%): C 43,45; H 4,56; Co 26,65; N 25,34; Exp (%): C 42,44; H 4,50; Co 27,52; N 24,75.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3620m, 3430m [$\nu(\text{OH})$]; 3200d, 3140d, 3100h, 2960d, 2930m, 2750d [$\nu(=\text{CH})$]; 1580f, 1454f, 1420mf, 1383m, 1310f, 1172m, 1139f [$\nu(\text{CN}+\text{CC})$, δ_{anillo}]; 1640h 1087d, 992m, 950d [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 835d, 750m, 692m, 683h [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 561d, 507h [τ_{anillo}]; 425f [$\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:



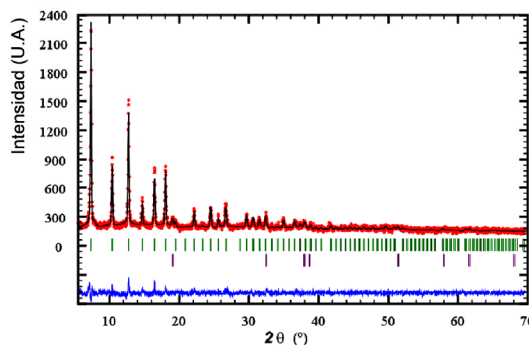
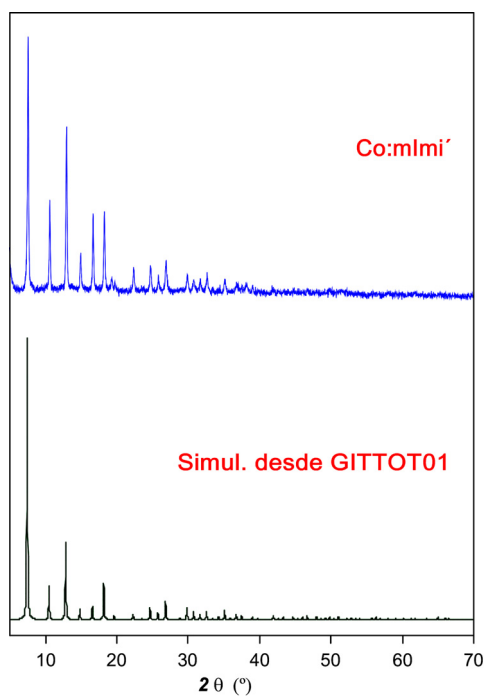
TG/ATD:



Etapa	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH
1	256,62	333,16	305,84	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	60,11			
Res.	39,89	36,30		Co_3O_4

Difracción de RX:



GITTOT01		Co:mlmi'	
G. espacial	$\bar{1}43m$	a (Å)	17,024(1)
a (Å)	16,9589(3)	V (Å³)	4934,3(1)
V (Å³)	4877,4(15)	R_f	4,79
T (K)	153	R_b	2,1
		R_p	6,02
		R_{wp}	7,58
		χ²	1,23

2.3. Efecto plantilla en MOFs metal/azolato

Una gran parte de la diversidad estructural existente en los MOFs, así como en otras familias de compuestos, se debe al efecto plantilla, deliberado o no, que ejercen ciertas moléculas presentes en el medio de reacción. Aparentemente, la síntesis en ausencia de disolvente parece ser contraria a aplicar el efecto plantilla, dado que no se adicionan moléculas diferentes a los propios constituyentes del entramado tridimensional del MOF. Sin embargo, lo dicho anteriormente se trata simplemente de una idea preconcebida, no existiendo ninguna razón que impida adicionar otras moléculas a la mezcla de reactivos de la síntesis en ausencia de disolvente. Por ello, en este apartado nos planteamos explorar la posibilidad de implementar el efecto plantilla dentro de la síntesis en ausencia de disolvente. Pero para no alejarnos de las ventajas que aporta la síntesis en ausencia de disolvente, se emplearán cantidades quasi-estequiométricas de las moléculas plantilla.

Se toma como sistema de referencia el $M^{II}/\text{imidazolato}$ (M^{II} : Zn, Co) al se añaden diferentes moléculas piridínicas y alcoholes de acuerdo con las condiciones de síntesis que se especifican en la Tabla 2.8. Las características de los compuestos obtenidos y los programas de calentamiento empleados en cada caso se recogen en las Fichas 7–11.

Tabla 2.8. Código de muestra, ratio de síntesis, fórmula del compuesto obtenido, rendimiento (Rend.), topología (Red) y código CSD.

Ficha	M:Imi:P ^a	Ratio	Fórmula	Rend. (%)	Red	Código CSD
7	Zn:Imi:BuOH	1:2,3:2,5	$[\text{Zn}(\text{Imi})_2]_n$	97,1	<i>coi</i>	IMDZB07 ^{2b}
8	Zn:Imi:Py	1:2,3:2,6	$[\text{Zn}(\text{Imi})_2]_n \cdot 0,5n(\text{Py})$	92,4	<i>neb</i>	<i>Este trabajo</i>
9	Co:Imi:Py	1:2,3:2,6	$[\text{Co}(\text{Imi})_2]_n \cdot 0,5n(\text{Py})$	99,2	<i>neb</i>	EQOBUH ¹⁰
10	Zn:Imi:4mPy	1:2,3:2,5	$[\text{Zn}_4(\text{HImi})(\text{Imi})_8]_n$	40,9	<i>moc</i>	KUMXEW ^{3a}
11	Co:Imi:4mPy	1:2,3:2,5	$[\text{Co}(\text{Imi})_2]_n \cdot 1,6n(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2n(4\text{mPy})$	96,3	<i>nog</i>	<i>Este trabajo</i>

^a: P: molécula plantilla; BuOH: 1-butanol; Py: piridina; 4mPy: 4-metilpiridina. Temperatura de consigna: 100 °C.

¹⁰ Tian Y.Q. y col.: *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5673.

FICHA 7 | **Zn:Imi:BuOH**

Síntesis: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO
 0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol
 933 μ L (10 mmol) de 1-butanol

Fórmula: $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n \cdot 0,17n(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Zn} \cdot (\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH})_{0,17}$
 (212,13 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 97,1% (basado en el metal)

Pureza: 98,8% (para muestra activada)

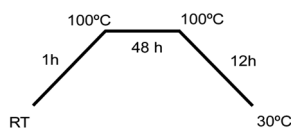
Código CSD: IMDZB07

Topología: coi

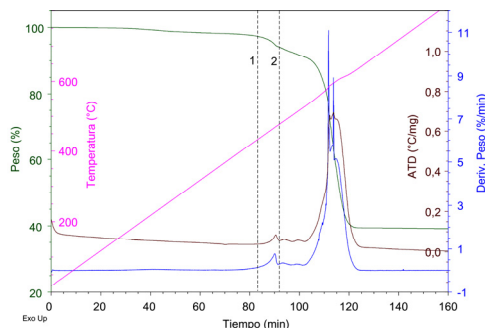
Análisis elemental: Cal (%): C 37,82; H 3,66; N 26,41; Zn 30,83. Exp (%): C 37,64; H 3,65; N 26,27; Zn 31,07.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3440m, 3133m, 3111m, 2972m, 2928m [$\nu(\text{=CH})$]; 1610d, 1495f, 1472f, 1401d, 1385d, 1318m, 1281d, 1240m, 1170m [$\nu(\text{CN+CC})$, δ_{anillo}]; 1091mf, 977d, 952f [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 832m, 762f, 668f [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 647d, 560d [$\tau_{\text{anillo}}\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:



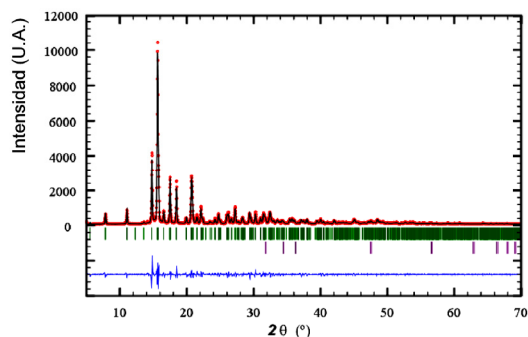
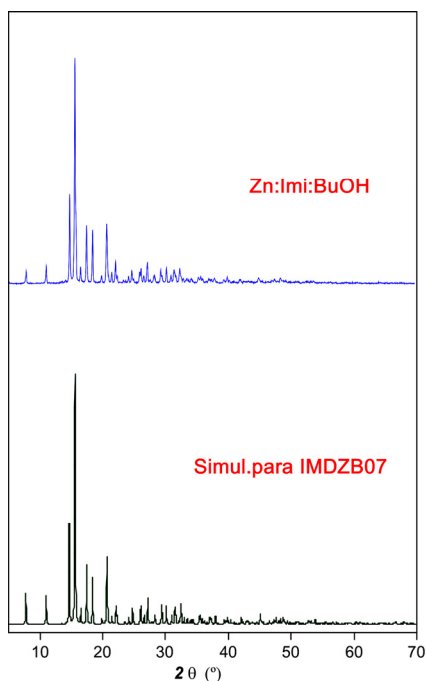
TG/ATD:



Etapa	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH
1	414	477	470	EXO
2	477	652	588, 595, 602	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	5,90	5,94	-0,17 BuOH	
2	55,06			
Res.	39,04	38,37		ZnO

Difracción de RX:



IMDZB07		Zn:Imi:BuOH	
G. espacial	$I4_1$		
a (Å)	22,7482(3)	a (Å)	22,747(1)
c (Å)	13,0168(3)	c (Å)	12,945(1)
V (Å ³)	6735,9(2)	V (Å ³)	6698,1(1)
T (K)	298	R_f	4,20
		R_b	2,27
		R_p	9,99
		R_{wp}	13,5
		χ^2	4,53

FICHA 8 | **Zn:Imi:Py**

Síntesis: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO
 0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol
 814 μL (10 mmol) de piridina

Fórmula: $[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n \cdot 0,5n\text{Py} = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Zn} \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{0,5}$
 (239,08 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 92,4% (basado en el metal)

Pureza: 96,8% (para muestra activada)

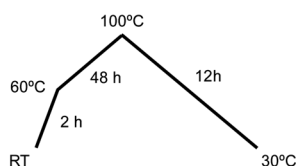
Código CSD: este trabajo

Topología: *neb*

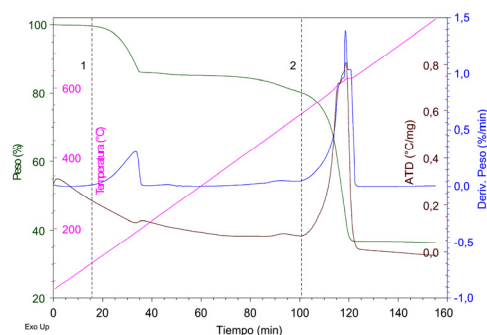
Análisis elemental: Cal (%): C 42,70; H 3,58; N 26,36; Zn 27,35. Exp. (%): C 42,22; H 3,53; N 26,06; Zn 27,95.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3130m, 3108m [$\nu(\text{=CH})$]; 1600d, 1497f, 1472f, 1437d, 1400d, 1384m, 1321d, 1283d, 1238m, 1170m [$\nu(\text{CN+CC})$, δ_{anillo}]; 1090mf, 975d, 953f [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 833m, 756f, 705d, 669f [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 528d [τ_{anillo} , $\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:



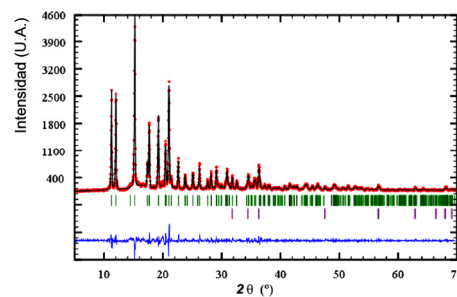
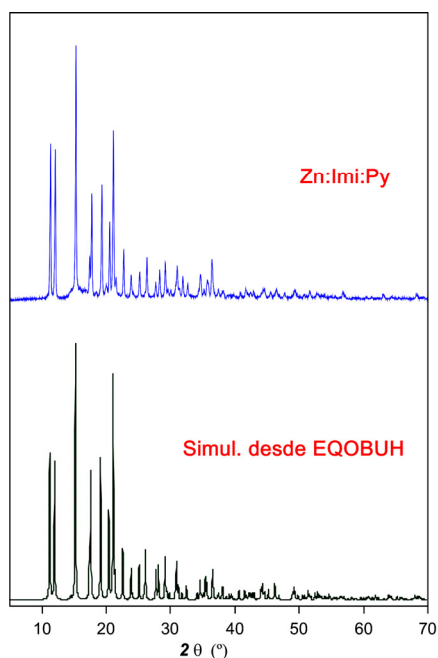
TG/ATD:



Etapa	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH
1	144	209	189	ENDO
2	518	639	625	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	15,35	16,52	-0,46 Py	
2	47,91	---		
Res.	36,74	34,04		ZnO

Difracción de RX:



EQOBUH		Zn:Imi:Py	
G. espacial	<i>Fdd2</i>		
a (Å)	18,513(4)	a (Å)	18,472(1)
b (Å)	24,368(5)	b (Å)	24,571(1)
c (Å)	9,294(19)	c (Å)	9,294 (1)
V (Å³)	4192,8(15)	V (Å³)	4218,4(1)
T (K)	293	R_f	1,59
		R_b	1,24
		R_p	8,64
		R_{wp}	11,1
		χ^2	2,61

FICHA 9 | **Co:Imi:Py**

Síntesis: 0,3910 g (4 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$
 0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol
 814 μL (10 mmol) de piridina

Fórmula: $[\text{Co}(\text{Im})_2]_n \cdot 0,4n\text{Py}$
 $= \text{C}_6\text{H}_6\text{CoN}_4 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{0,4}$
 (224,71 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 99,2% (basado en el metal)

Pureza: 99,6% (para muestra activada)

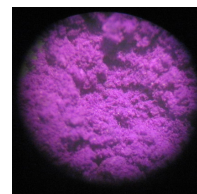
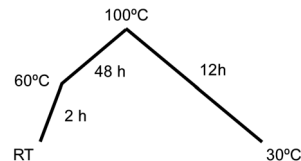
Código CSD: EQOBUH

Topología: *neb*

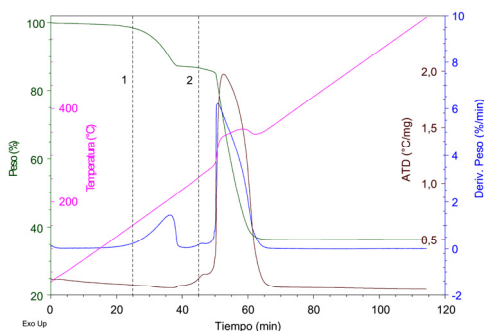
Análisis elemental: Cal (%): C 42,76; H 3,59; Co 26,23; N 27,43. Exp (%): C 42,63; H 3,59; Co 26,33, N 27,33.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3147m, 3130m, 3108m [$\nu(\text{=CH})$]; 1600d, 1578d, 1570d, 1497f, 1472f, 1435m, 1400d, 1384m, 1211d [$\nu(\text{CN+CC})$, δ_{anillo}]; 1090mf, 1028d, 989d, 975d, 953f [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 833m, 860d, 775m, 756f, 706m, 669f [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 647d, 600d [τ_{anillo}]; 428d [$\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:



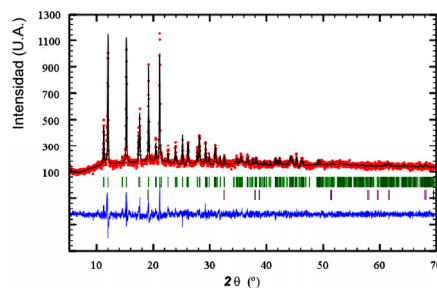
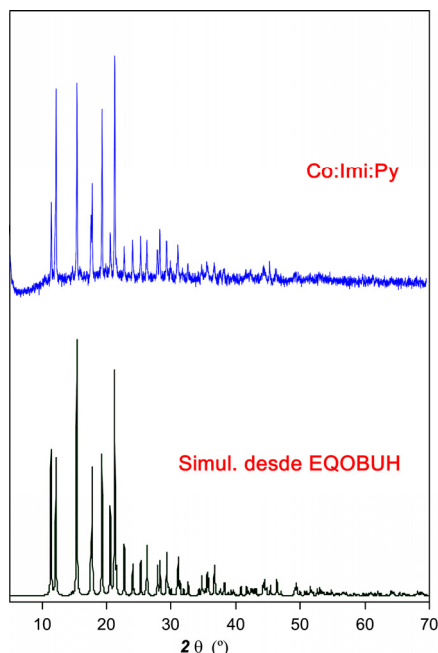
TG/ATD:



Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	142	229	206	EXO
2	240	357	315	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	12,98	14,08	-0,40 Py	
2	50,68	---		
Res.	36,34	34,5		Co_3O_4

Difracción de RX:



EQOBUH		Co:Imi:Py	
G. espacial	<i>Fdd2</i>		
a (Å)	18,513(4)	a (Å)	18,513(1)
b (Å)	24,368(5)	b (Å)	24,368(1)
c (Å)	9,294(19)	c (Å)	9,294(1)
V (Å³)	4192,8(15)	V (Å³)	4192,8(1)
T (K)	293	R_f	32,2
		R_b	93,0
		R_p	7,6
		R_{wp}	9,79
		χ^2	1,89

FICHA 10 | **Zn:Imi:4mPy**

Síntesis: 0,3320 g (4 mmol) de ZnO
 0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol
 994 μL (10 mmol) de 4-metilpiridina

Fórmula: $[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{Him})]_n = \text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_{18}\text{Zn}_4$
 (866,19 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 40,9% (basado en el metal)

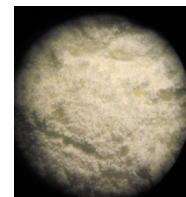
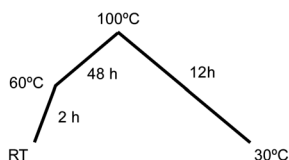
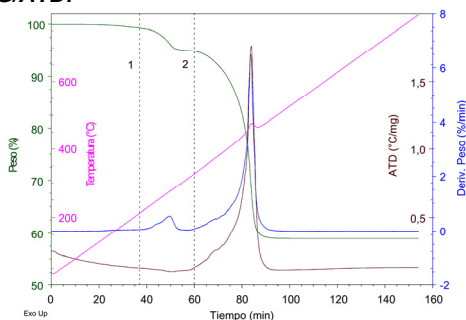
Pureza: 64,8% (para muestra activada)

Código CSD: KUMXEW

Topología: moc

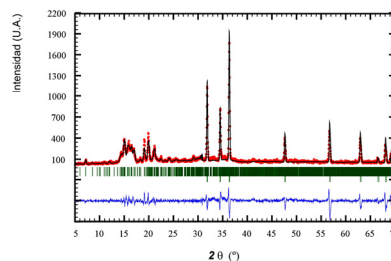
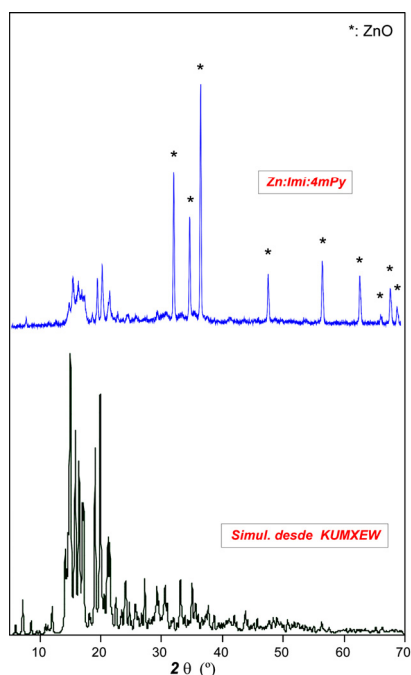
Análisis elemental: Cal (%): C 37,44; H 3,26; N 29,11; Zn 30,20. Exp (%): C 35,64; H 3,11; N 27,68; Zn 32,64.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3450f [$\nu(\text{OH})$]; 3128d, 2828md, 2856md, 2800md, 2767md, 2639md, 2594md, 2561md, 2517md, 2484md, 2417md, 2333md, 1983d [$\nu(=\text{CH})$]; 1629m, 1496f, 1479f, 1399d, 1384m, 1318d, 1279d, 1244m, 1174m [$\nu(\text{CN}+\text{CC})$, δ_{anillo}]; 1105f, 1094mf, 1088mf, 1076f, 978d, 954f [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 843m, 832m, 767m, 754f [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 670f [τ_{anillo}]; 491m [$\nu(\text{M-N})$].

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH
1	232	300	274	EXO
2	377	511	474	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	4,93	7,72	-HImi	
2	36,11	---		
Res.	58,96	37,58		ZnO

Difracción de RX:

KUMXEW		Zn:Imi:4mPy	
G. espacial	$P\bar{1}$	a (Å)	9,816(1)
a (Å)	9,816(4)	b (Å)	13,132(1)
b (Å)	13,132(5)	c (Å)	14,900(1)
c (Å)	14,900(7)	α ($^{\circ}$)	98,97(1)
α ($^{\circ}$)	98,97(1)	β ($^{\circ}$)	90,6(1)
β ($^{\circ}$)	90,62(2)	γ ($^{\circ}$)	108,3(1)
γ ($^{\circ}$)	108,30(1)	V (Å ³)	1797,6(1)
V (Å ³)	1797,60(1)	R_f	3,25
T (K)	125 K	R_b	3,48
		R_p	15,4
		R_{wp}	20,6
		χ^2	4,59

FICHA 11 | **Co:Imi:4mPy**

Síntesis: 0,3910 g (4 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$
 0,5770 g (8,4 mmol) de imidazol
 994 μL (10 mmol) de 4-metilpiridina

Fórmula: $[\text{Co}(\text{Imi})_2]_n \cdot 1,6n(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2n(4\text{mPy})$
 $= \text{C}_6\text{H}_6\text{CoN}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,6} \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_{0,2}$
 (240,52 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 96,3% (basado en el metal)

Pureza: 98,2% (para muestra activada)

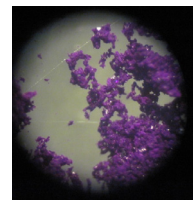
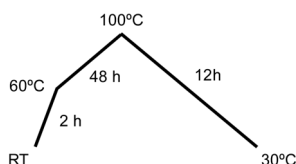
Código CSD: este trabajo (DAYYIN)

Topología: *nog*

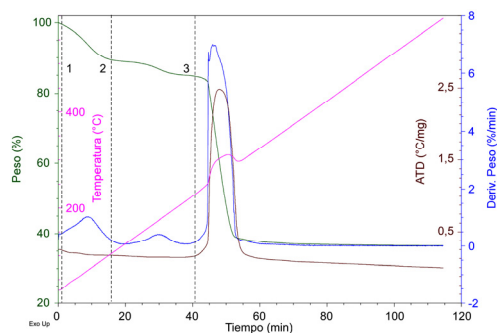
Análisis elemental: Cal (%): C 35,95; H 4,44; Co 24,50; N 24,46. Exp (%): C 35,71; H 4,45; Co 24,79; N 24,30.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3440m [v(OH)]; 3147d, 3130d, 3108d [v(=CH)]; 1667d, 1600d, 1578m, 1570d, 1497f, 1472f, 1435m, 1400d, 1384m, 1211d [v(CN+CC), δ_{anillo}]; 1090mf, 1028d, 989d, 975d, 953f [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 860d, 833m, 775m, 756f, 706m [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 669f, 647d, 600d [τ_{anillo}]; 470d, 428d [v(M-N)].

Calentamiento:



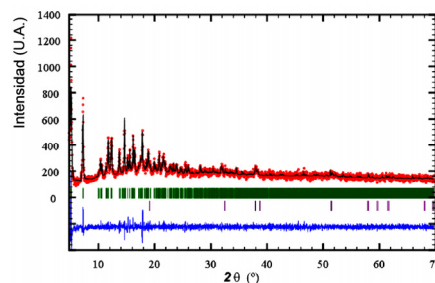
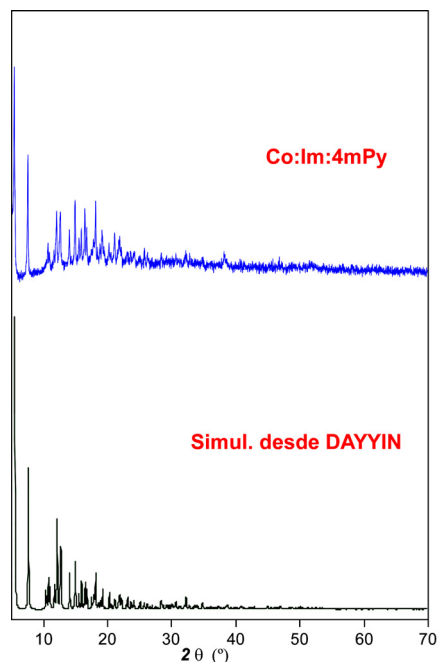
TG/ATD:



Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	27	221		--
2	221	254	260	EXO
3	260	321	311	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	11,13	11,97	-1,6 H ₂ O	
2	6,93	7,73	-0,18 mPy	
3	47,20	---	---	
Res.	34,74	33,37		Co ₃ O ₄

Difracción de RX:



DAYYIN		Co:Imi:4mPy	
G. espacial	$P2_1/n$		
a (Å)	24,3302(11)	a (Å)	24,320(3)
b (Å)	9,5623(5)	b (Å)	9,564(1)
c (Å)	24,6111(16)	c (Å)	24,593(3)
β (°)	91,542(5)	β (°)	91,4(1)
V (Å ³)	5723,8(5)	V (Å ³)	5718,5(1)
T (K)	100	R_f	13,3
		R_b	6,98
		R_p	6,52
		R_{wp}	8,54
		χ^2	1,49

Los resultados indican que no todas las moléculas plantilla seleccionadas son capaces de modificar la estructura resultante, de igual manera a lo que sucede en las síntesis con disolvente. Sin embargo, queda evidenciado en el caso de las moléculas piridina [Co(II) y Zn(II)], 4-metilpiridina [Co(II)] y butanol [Zn(II)] que la estructura final difiere de la obtenida en ausencia de estas moléculas plantilla. En el caso de la piridina y 4-metilpiridina la topología de la red, es decir la conectividad entre los centros metálicos, es diferente a la obtenida en su ausencia y además estas moléculas plantilla se encuentran embebidas dentro de la estructura generando nuevos huecos. En el caso del butanol, si bien la topología de red es también diferente, las moléculas de butanol no llegan a quedar atrapadas en el interior de la red y se obtiene una estructura compacta sin presencia de huecos. Por lo tanto, este último caso podemos considerarlo como un ejemplo de efecto plantilla “ineficiente” al no ser capaz de proporcionar porosidad al material. En cualquier caso, los resultados obtenidos para la piridina y 4-metilpiridina demuestran de manera irrefutable que el efecto plantilla se puede implementar dentro de la síntesis en ausencia de disolvente a objeto de incorporar porosidad a estos materiales. Hasta ahora, este es el primer trabajo donde se ha evidenciado este hecho. En este aspecto, cabe destacar que es la primera vez que se obtiene el compuesto Zn:Imi:Py, siendo éste isoestructural al compuesto de cobalto EQOBUH⁹.

Otro aspecto que puede plantearse *a priori* como una desventaja de la síntesis en ausencia de disolvente es la incapacidad para poder obtener cristales de tamaño adecuado para su caracterización estructural por difracción de rayos X. Nuevamente se trata de una idea preconcebida. Es cierto, que normalmente el producto resultante suele presentarse en forma pulverulenta, pero en una inspección de la muestra en la lupa se distinguieron monocristales de tamaño relativamente grande y forma bien definida lo que permitió proceder a la caracterización estructural de los compuestos Co:Imi:Py y Co:Imi:4mPy. La estructura del compuesto Co:Imi:Py, [Co(Imi)₂]_n·0,5nPy, ya ha sido previamente publicada⁹, pero aquí se presenta el resultado del afinamiento cristalográfico a modo de ejemplo de la calidad de los monocristales obtenidos. En el caso del compuesto Co:Imi:4mPy, su estructura no había sido previamente publicada siendo ésta la primera caracterización estructural del mismo. En la Tabla 2.9 se muestran las condiciones de medida y el resultado del afinamiento estructural para ambos compuestos.

La estructura del Co:Imi:4mPy está compuesta por centros tetraédricos de Co²⁺ unidos por ligandos puente imidazolato para dar lugar a una estructura tridimensional con topología *nog*. En esta estructura se pueden distinguir canales en zig-zag que presentan un diámetro máximo de 6,5 Å y cuellos más estrechos de 4,5 Å (Figura 2.13).

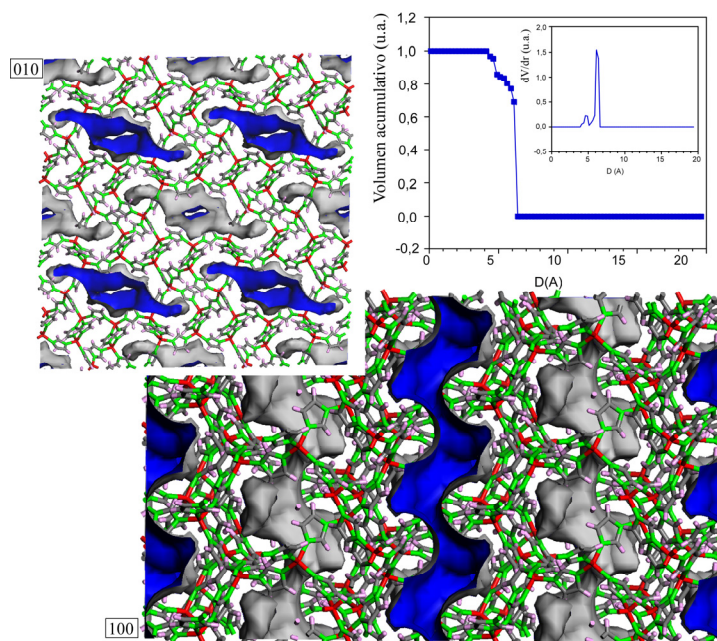


Figura 2.13. Proyecciones de la estructura del compuesto Co:Imi:4mPy a lo largo de las direcciones cristalógraficas [010] y [100], mostrando los canales, así como su distribución de tamaño. El código de color en la imagen es: metal rojo, carbono gris, nitrógeno verde e hidrógeno rosa.

Tabla 2.9. Datos cristalógraficos de los compuestos Co:Imi:Py y Co:Imi:4mPy.

	Co:Imi:Py	Co:Imi:4mPy
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₇ Co ₂ N ₉	C ₃₆ H ₅₃ Co ₅ N ₂₁ O ₈
Peso molecular	465,26	1202,64
Sistema cristalino	Ortorómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Fdd2</i>	<i>P2₁/n</i>
a (Å)	23,5811(4)	24,3302(11)
b (Å)	18,5288(3)	9,5626(5)
c (Å)	9,3156(2)	24,6111(16)
β (°)		91,542(5)
V (Å³)	4070,26(13)	5723,8(5)
Z	8	4
ρ_{calc} (g cm⁻³)	1,518	1,396
μ (mm⁻¹)	1,651	11,624
Reflexiones medidas	6262	21401
Datos/parámetros	2036/128	10225/496
R_{int}	0,0271	0,1220
Bondad del ajuste (S)^a	1,064	0,754
R₁^b/wR₂^c [I>2σ(I)]	0,0237/0,0490	0,0634/0,1361
R₁^b/wR₂^c [todas]	0,0260/0,0499	0,1221/0,1551

^a S = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{obs} - N_{param})]^{1/2}$. ^b R1 = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^c wR2 = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$; w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ donde P = $(\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ con a = 0,0225 (Co:Imi:Py), 0,0534 (Co:Imi:4mPy) y b = 1,6198 (Co:Imi:Py).

Las moléculas que ejercen el efecto plantilla quedan albergadas en el interior de los huecos que generan que es lo que se observa en el compuesto Co:Imi:Py (Figura 2.14). En este sistema se puede ver una red de poros aislados donde residen las moléculas de piridina. Sin embargo, en el caso del compuesto Co:Imi:4mPy, la difracción de rayos X no permite el posicionamiento de la 4-metilpiridina debido probablemente al desorden que presenta. De hecho, la contribución de las moléculas ubicadas en los canales debió ser eliminada mediante la subrutina SQUEEZE del programa PLATON. Sin embargo, su presencia ha sido confirmada a partir de la densidad electrónica extraída por la subrutina SQUEEZE de estos canales (684 electrones/celda) y también el análisis termogravimétrico de estos compuestos que es congruente con una fórmula $[\text{Co}(\text{Imi})_2]_n \cdot 1,6n(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2n(4\text{mPy})$.

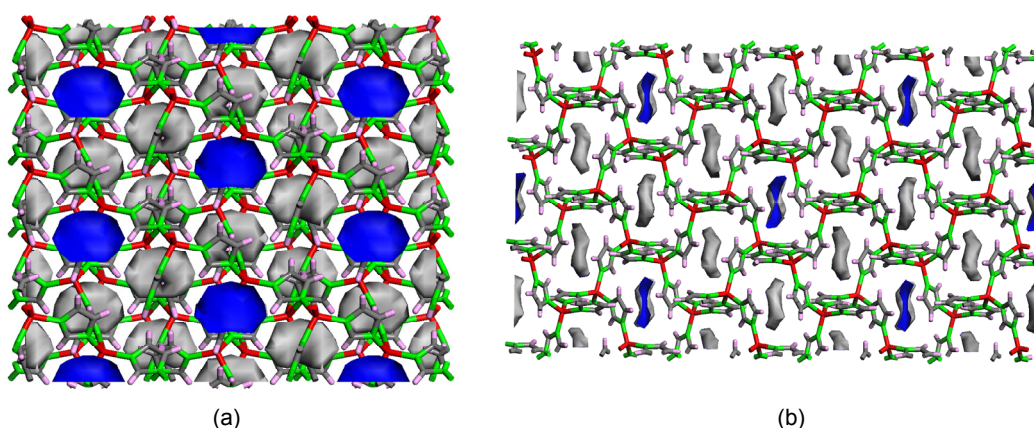


Figura 2.14. Proyección de la estructura del compuesto Co:Imi:Py a lo largo de la dirección cristalográfica [100] (a) y [001] (b), mostrando los huecos ocupados por las moléculas de piridina.

Además de estudiar el efecto plantilla en la síntesis en ausencia de disolvente, se ha analizado el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la cristalinidad de la muestra resultante. Para realizar este estudio se parte del sistema M^{II} /imidazolato/piridina. Como se puede ver en la Figura 2.15 para el compuesto Zn:Imi:Py y en la Figura 2.16 para el compuesto Co:Imi:Py, donde se muestran sendos difractogramas e imágenes de SEM, a medida que la velocidad de calentamiento disminuye fuertemente la cristalinidad aumenta de forma notable.

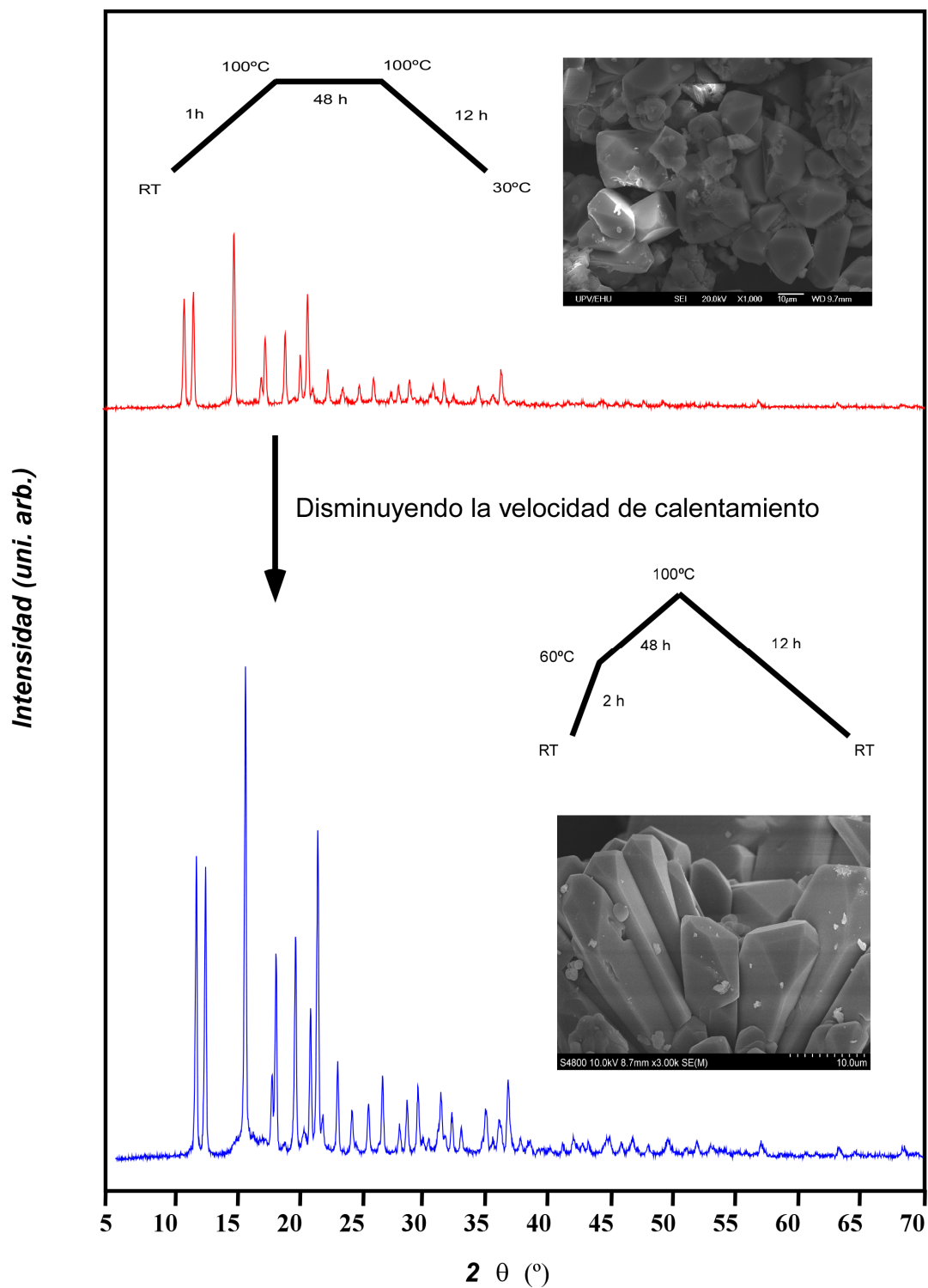


Figura 2.15. Efecto de la velocidad de calentamiento para el compuesto Zn:Imi:Py.

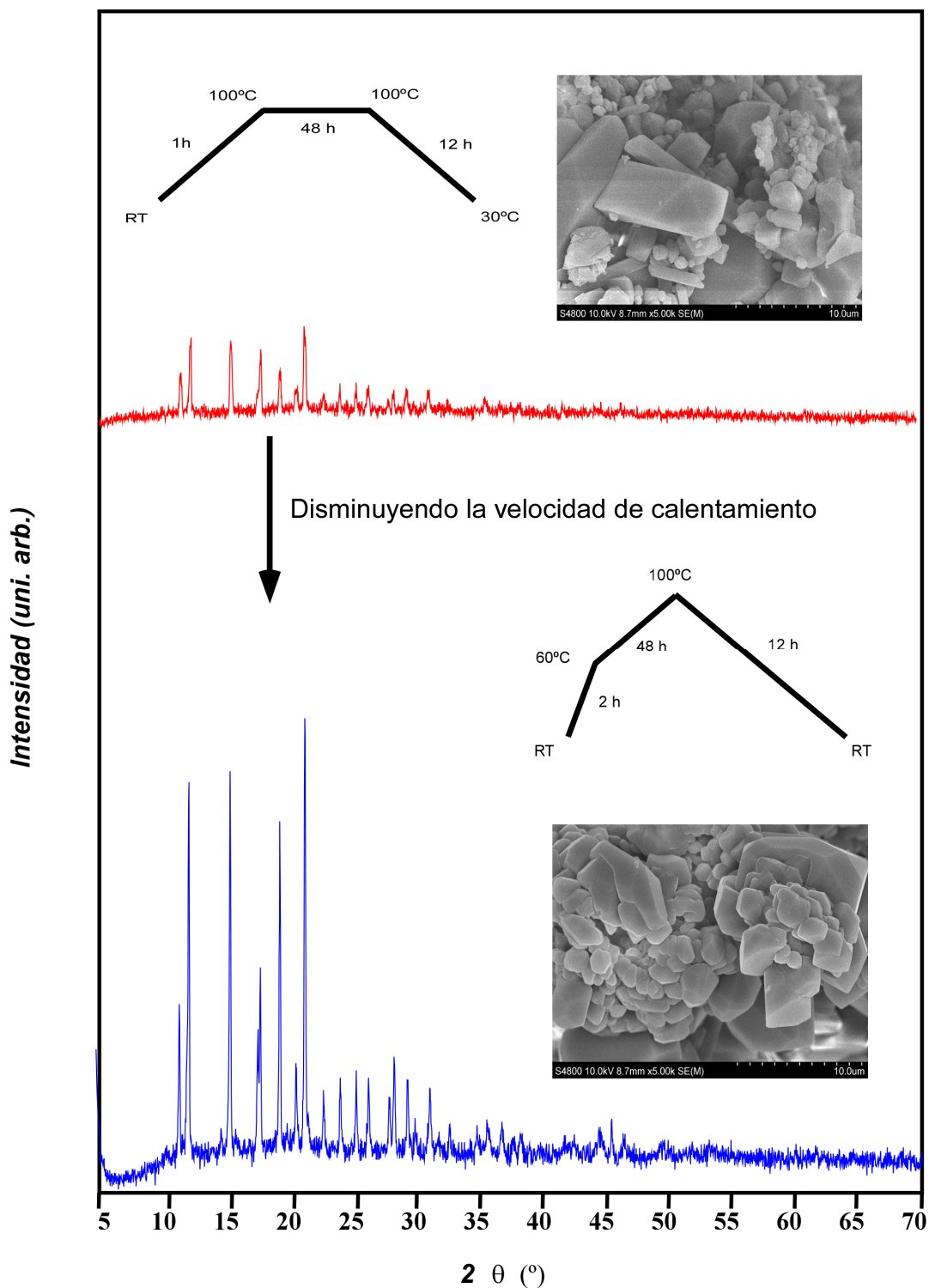
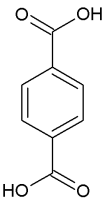
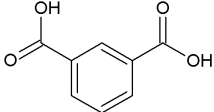
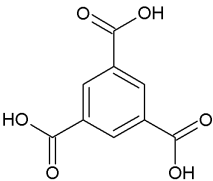
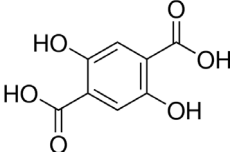
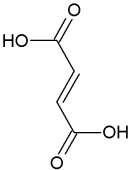


Figura 2.16. Efecto de la velocidad de calentamiento para el compuesto Co:Imi:Py.

2.4. MOFs metal/carboxilato

Hasta ahora, nos hemos centrado en sistemas metal/azolato. Sin embargo, en este apartado nos fijaremos en la otra gran familia de MOFs, los constituidos por ligandos policarboxilato rígidos, los cuales engloban una elevada cantidad de MOFs con muy distintas características. En este caso, a diferencia de lo que sucede con los ligandos poliazina, los ácidos policarboxílicos, precursores de estos ligandos policarboxilatos, presentan temperaturas de fusión elevadas que normalmente coinciden con su temperatura de descomposición (Tabla 2.10). Esto hace que la estrategia de síntesis aplicada para las poliazinas deba ser modificada. Es decir, que sea la sal metálica la que funda para asegurar así la movilidad necesaria y que la reacción tenga lugar.

Tabla 2.10. Temperatura de fusión de ligandos policarboxílicos, así como sus pesos moleculares.

Ácido tereftálico	Ácido isoftálico	Ácido trimésico
$C_8H_6O_4$ Pm: 166,13 $g \cdot mol^{-1}$ $T_{fusión}: 300\text{ }^{\circ}C$ 	$C_8H_6O_4$ Pm: 166,13 $g \cdot mol^{-1}$ $T_{fusión}: 341-343\text{ }^{\circ}C$ 	$C_9H_6O_6$ Pm: 210,14 $g \cdot mol^{-1}$ $T_{fusión}: > 300\text{ }^{\circ}C$ 
Ácido 2,5-hidroxibenceno-1,4-dicarboxílico	Ácido fumárico	
$C_8H_6O_6$ Pm: 198,13 $g \cdot mol^{-1}$ $T_{fusión}: > 300\text{ }^{\circ}C$ 	$C_4H_4O_4$ Pm: 116,07 $g \cdot mol^{-1}$ $T_{fusión}: 287\text{ }^{\circ}C$ 	

En la Tabla 2.11 se muestran varias sales metálicas comercialmente disponibles que cumplen este requisito. Se tratan de sales hidratadas que permiten que la fusión tenga lugar a temperaturas más bajas.

Tabla 2.11. Temperatura de fusión de varias sales de cobre(II), así como, sus pesos moleculares.

Sal de Cobre(II)	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	$T_{fusión}$ ($^{\circ}C$)
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	199,65	115
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,60	114
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170,48	100
$Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$	249,685	110

En estas condiciones, la síntesis es una reacción ácido-base donde como subproducto se obtiene el ácido conjugado del anión que forma la sal metálica. Cuanto más débil es el ácido conjugado que se forma más desplazado está el equilibrio de la reacción hacia la obtención del producto deseado. Es por ello, que entre las diferentes sales metálicas que se funden nos hemos decantado por los acetatos frente a cloruros o nitratos.

Como sistema de partida, a la hora de estudiar este tipo de MOFs, se ha elegido el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{Btc})_2]_n$, (Btc: trimesato o benceno-1,3,5-tricarboxilato) comúnmente llamado HKUST-1 (MOF-199). Examinando los resultados de una búsqueda en la CSD (Tabla 2.12) para el sistema Cu^{II} /trimesato, hay dos estructuras compactas (JEJQAR y VUXBUL) y una tercera con un porcentaje pequeño de espacio vacío (OHOMIH), mientras que en el resto de registros, el volumen libre oscila entre 43 y 67%. En las dos primeras estructuras compactas se muestra un elevado número de moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos que evitan una mayor polimerización. Atendiendo al método de síntesis empleado en este trabajo, ausencia de disolvente y temperaturas superiores a 100 °C, podemos descartar la formación de estos compuestos compactos y resulta más factible la formación de alguna de las fases que se caracterizan por su elevada porosidad. Esto hace que este sistema sea un buen candidato para la extrapolación de la metodología de síntesis de sistemas metal/carboxilato, además de ser este material también muy interesante por sus potenciales aplicaciones.¹¹ Como dato significativo comentar que el MOF-199 es comercializado por la compañía BASF a través de Sigma-Aldrich con el nombre de Basolite C-300 (BET: 1500–2100 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y precio de 100 g: 736 €). Existe una situación intermedia entre las dos estructuras compactas y las no compactas, la cual corresponde al compuesto OHOMIH, con un porcentaje de volumen vacío del 14,1%. Este compuesto se genera al utilizar un exceso de ácido trimésico. Sin embargo, las condiciones de reacción impondrán una estequiometría que se ajuste al compuesto objetivo ($[\text{Cu}_3(\text{Btc})_2]$; HKUST-1), dificultando la formación de esta última fase no-porosa (OHOMIH).

¹¹ (a) Raganati, F y col.: *Chem. Eng. J.* **2014**, 239, 75; (b) Moellmer, J. Y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, 138, 140; (c) Britt, D. y col.: *Proc. Nat. Am. Sci.* **2008**, 105, 11623; (d) Ahmed, I. y Jhung, S. H.: *Mater. Today* **2014**, 17, 136; (e) Ke, F. y col.: *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3843; (f) Jiang, D. y col.: *Catal. Commun.* **2011**, 12, 602; (g) Dhakshinamoorthy, A. y col.: *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 324.

Tabla 2.12. Estructuras depositadas en la base de datos CSD para el sistema Cu/trimesato.

CÓDIGO CSD	FÓRMULA	VOLUMEN LIBRE (% [Å ³])
GAVDUD ^{12a}	[Cu ₃ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₄ (μ ₃ -OH) ₃] _n	0,0 [0]
JEJQAR ^{12b}	[Cu ₃ (μ ₃ -C ₉ H ₃ O ₆)(μ-C ₉ H ₃ O ₆)(H ₂ O) ₁₂] _n	0,0 [0]
VUXBUL ^{12c}	[Cu ₂ (μ ₂ -C ₉ H ₄ O ₆)(H ₂ O) ₆] _n	0,0 [0]
VUKBUL01 ^{12d}	[Cu(μ ₂ -C ₉ H ₄ O ₆)(H ₂ O) ₃] _n	0,0 [0]
OHOMIH ^{12e}	[Cu ₂ (μ ₄ -C ₉ H ₃ O ₆)(μ-OH)(H ₂ O)] _n ·2nH ₂ O	14,1 [83,3]
WULKAQ ^{12f}	[Cu ₆ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₄ (C ₂ H ₂) _{6,9}] _n	43,9 [8023,2]
WULJUJ ^{12f}	[Cu ₆ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₄ (C ₂ H ₂) _{3,4}] _n	53,3 [9717,5]
BODPAN ^{12g}	[Cu ₁₂ (μ-C ₉ H ₄ O ₆) ₈ (H ₂ O) ₁₂] _n	62,8 [90921]
DIHVIB01 ^{12h}	[Cu ₃ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	63,9 [11641,0]
YOCLEJ ¹²ⁱ	[Cu ₃ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₂ (H ₂ O) ₃] _n ·7nH ₂ O	63,9 [11650,1]
FIQCEN ^{12j}	[Cu ₃ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₂ (H ₂ O) ₃] _n ·10nH ₂ O	64,2 [11734,2]
YOCLIN ¹²ⁱ	[Cu ₃ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₂ (H ₂ O) ₃] _n ·13nH ₂ O	64,3 [11782,2]
XAMDUM – 07 ^{12k}	[Cu ₆ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₄ (H ₂ O) ₆] _n	63,0–64,3 [10999,4–11806,2]
DIHVIB ^{12h}	[Cu ₃ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	64,7 [11768,2]
UVIPIZ ^{12l}	[Cu ₆ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₄ (H ₂ O) ₆] _n ·nH ₂ O	64,7 [11846,4]
DOTSOV ^{12m} – 42 ^{10d}	[Cu ₆ (μ ₆ -C ₉ H ₃ O ₆) ₄] _n	66,4–66,8 [12021,8–12119,8]

La familia de compuestos HKUST-1 comprende estructuras con un volumen libre mayor del 50%.

La estructura del compuesto [Cu₆(μ-Btc)₄], comúnmente llamada HKUST-1 (MOF-199), está formada en dímeros [Cu₂(μ-carboxilato)₄] unidos por anillos benceno como espaciadores tritópicos (Figura 2.17).

¹² (a) Wei, W. Y. y Han, J. Y.: *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1792; (b) Zhang, Q. W. y Wang, G. X.: *Z. Kristallogr. New. Cryst. Struct.* **2006**, *221*, 101; (c) Pech, R. y Pickardt, J.: *Acta Cryst.* **1988**, *44*, 992; (d) Ma, Y.-H. y col.: *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, m538; (e) Chen, J. y col.: *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 590; (f) Xiang, S. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12415; (g) Ahmed, A y col.: *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14314; (h) Yakovenko, A. A. y col.: *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 346; (i) McKellar, S. C. y col.: *Nanoscale.* **2014**, *6*, 4163; (j) Chui, S. S.-Y. y col.: *Science* **1999**, *283*, 1148-1150; (k) Graham, A. J. y col.: *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1535; (l) Mustafa, D. y col.: *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8037; (m) Wu, Y. y col.: *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 8929.

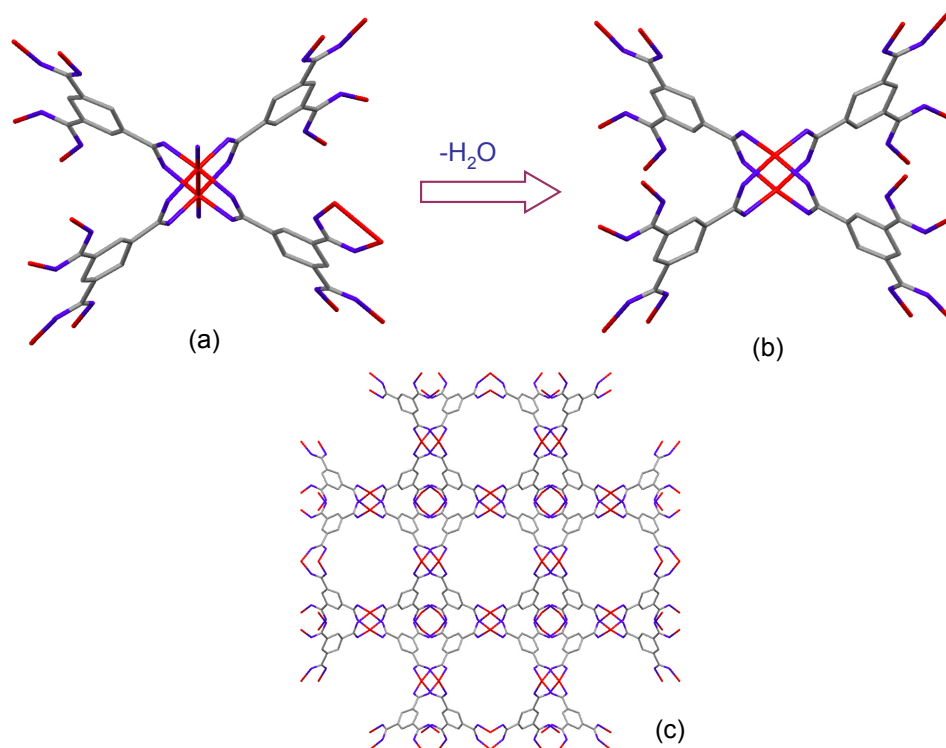


Figura 2.17. (a) Dímero con moléculas de agua en posiciones apicales. (b) dímero sin las moléculas de agua; (c) estructura del compuesto HKUST-1.

Este entramado de enlaces de coordinación genera un esqueleto tridimensional en con canales de 11–13 Å se inter cruzan entre sí y donde además se pueden distinguir pequeñas cavidades aisladas de ca. 5 Å de diámetro (Figura 2.18). Este material es especialmente interesante debido a que las unidades diméricas presentan moléculas de agua que ocupan las posiciones apicales y que son fáciles de eliminar durante el proceso de activación, dando lugar a un material poroso con posiciones insaturadas en la esfera de coordinación del metal.

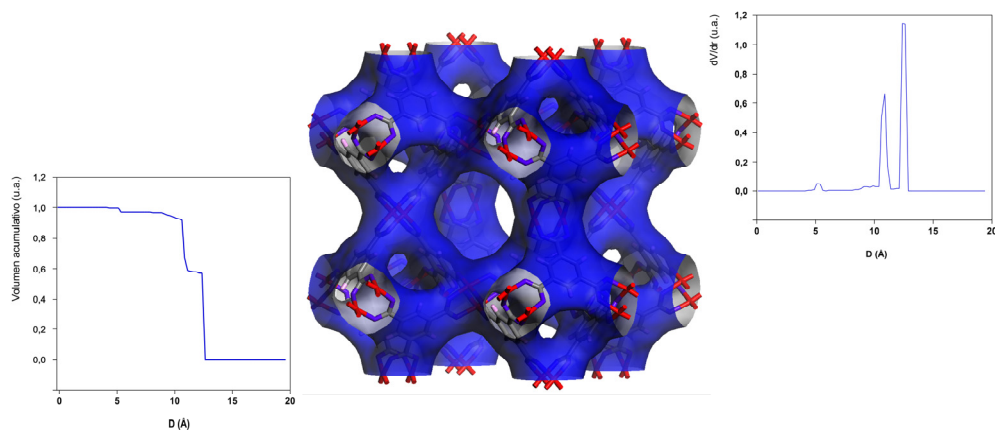


Figura 2.18. Representación de la estructura porosa del compuesto HKUST-1 mostrando los canales junto con la distribución de diámetro de poro.

El procedimiento de síntesis es análogo a los anteriores. Se muelen acetato de cobre monohidratado (1,2100 g, 6 mmol) y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (0,8848 g, 4 mmol) para disminuir el tamaño de grano y homogeneizar la mezcla. Posteriormente, se introducen en un reactor de PTFE cerrado, sometiéndose después a un calentamiento hasta alcanzar los 120 °C de temperatura. El compuesto obtenido, como se esperaba, es un compuesto poroso que se corresponde con la estructura *UVIPIZ*¹²¹ (HKUST-1) encontrada en la CSD (Ficha 12).

Asimismo, se han empleado diferentes velocidades de calentamiento durante la síntesis: rápida (4 °C·h⁻¹) y lenta (2 °C·h⁻¹). Los mejores resultados de rendimiento y cristalinidad se obtienen para la rampa lenta, con un rendimiento del 99,3% (Figura 2.19).

FICHA 12: Cu:Btc

Síntesis: 1,210 g (6 mmol) de $\text{Cu}(\text{Ace})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,885 g (4 mmol) de H_3Btc

Fórmula: $[\text{Cu}_3(\text{Btc})_2(\text{OH})_3]_n \cdot 10\text{MeOH}$
 $= \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cu}_3\text{O}_{15} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{10}$
(979,33 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 99,3% (basado en el metal)

Pureza: ~ 100% (para muestra activada)

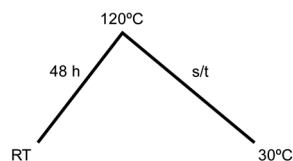
Código CSD: UVIPIZ

Topología: tbo

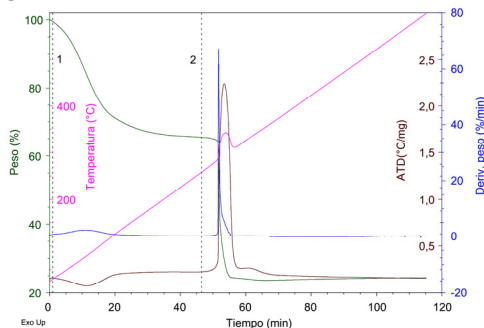
Análisis elemental: Cal (%) : C 34,34; H 5,35; Cu 19,47. Exp (%) : C 34,35; H 5,37; Cu 19,44.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3440f [v(O-H)]; 1710d, 1640f [v(OCO)]; 1580m, 1450f, 1370mf, 1270d, 1180d, 1110d [v(CC)+ δ_{anillo}]; 940d, 870d [$\delta_{\text{ep}}(\text{CH})$]; 760m, 720f [$\delta_{\text{op}}(\text{CH})$]; 670d, 590d, 490m [τ_{anillo} + v(M-O)].

Calentamiento:



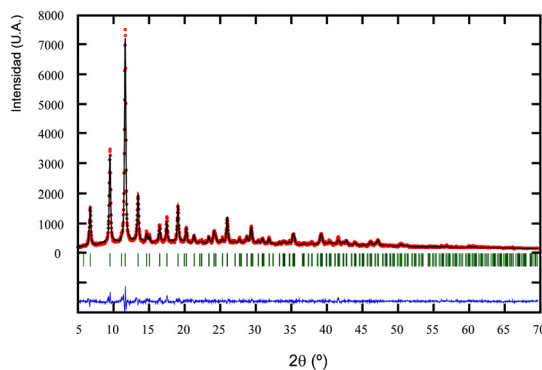
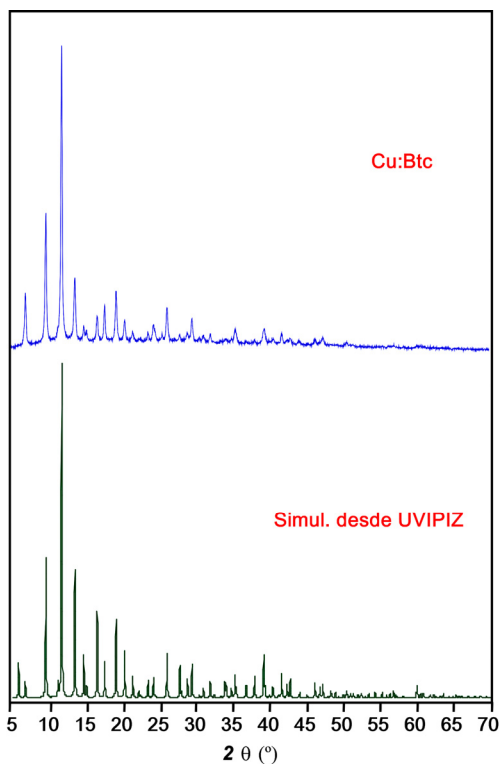
TG/ATD:



Etapa	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH
1	24	200		ENDO
2	255	391	341	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	34,22	38,23	-10MeOH	
2	41,39	37,37	-3H ₂ O	
Res.	24,39	24,36		CuO

Difracción de RX:



UVIPIZ		Cu:Btc	
G. espacial	$Fm\bar{3}m$		
a (Å)	26,36053(7)	a (Å)	26,343(3)
V (Å³)	18317,34(8)	V (Å³)	18280,8(1)
T (K)	295	T (K)	293
		R_f	1,60
		R_b	0,763
		R_p	5,23
		R_{wp}	6,73
		χ^2	1,92

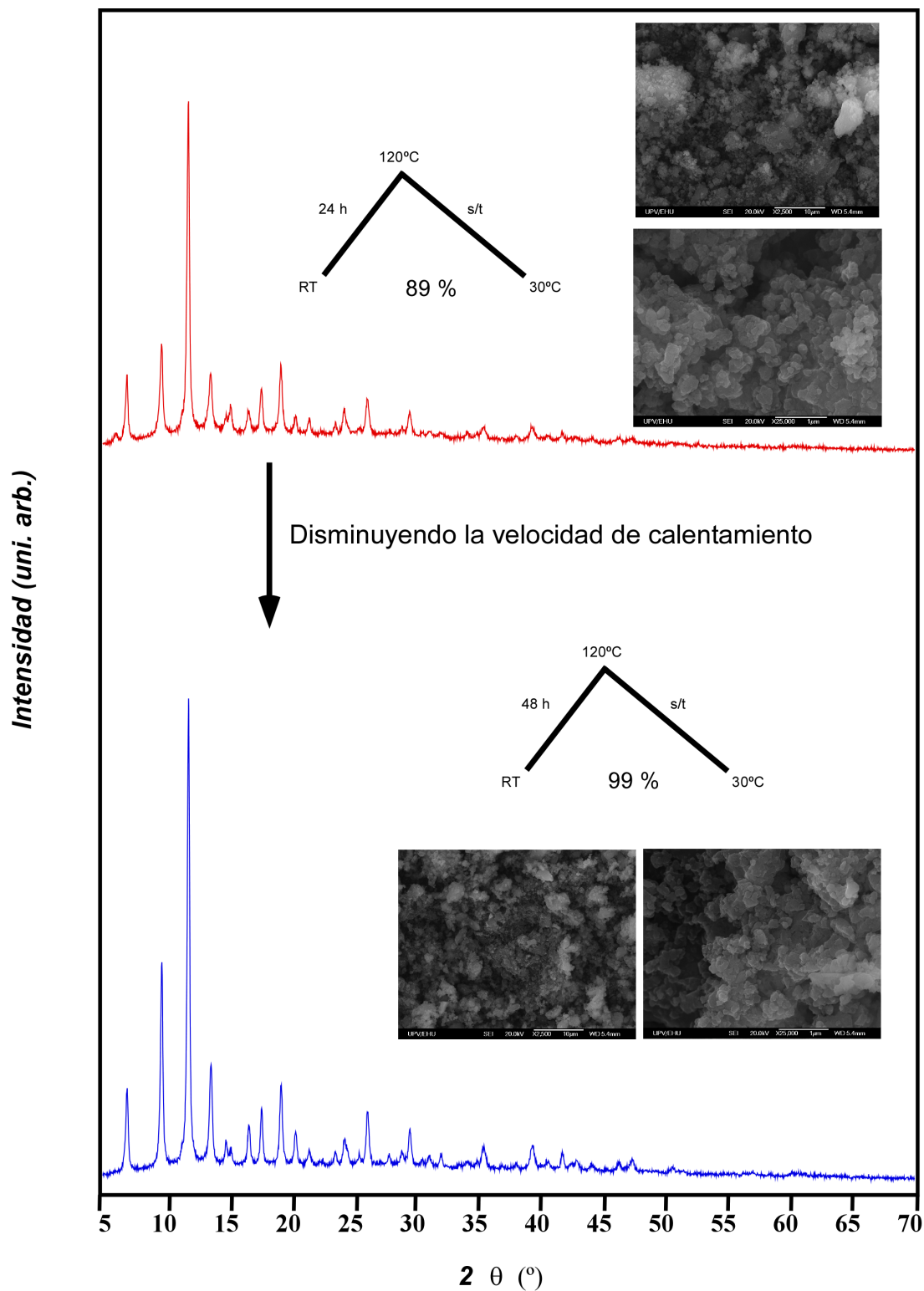


Figura 2.19. Efecto de la velocidad de calentamiento en el rendimiento y cristalinidad del compuesto Cu:Btc.

2.5. MBioFs metal/carboxilato/azolato

Una vez demostrado que la síntesis en ausencia de disolvente es efectiva tanto para ligandos tipo poliazina como policarboxilatos, se aplicará sobre sistemas ternarios que incorporan al mismo tiempo ligandos puente carboxilato y poliazolato. Para ello nos fijamos en una familia de MBioFs desarrollada por nuestro grupo de investigación basada en una estructura tridimensional porosa donde unidades $[\text{Cu}_2(\mu\text{-carboxilato})_2(\mu\text{-adeninato})_2]$ ¹³ se unen entre sí por la coordinación del N7 de la adenina a la posición apical del cobre de otra unidad adyacente generando una estructura metal-orgánica con topología *1vt*. La síntesis de estos compuestos se realiza en agua como disolvente y en condiciones de temperatura y presión ambiente. Sin embargo, los compuestos análogos de Zn^{II} , Co^{II} y Ni^{II} se resisten a ser obtenidos por esta misma ruta de síntesis, sólo habiéndose publicado la estructura de los análogos de Co^{II} obtenidos en condiciones solvotermales usando DMF como disolvente.¹⁴ Además, en un segundo paso exploraremos la posibilidad, en este tipo de sistemas M^{II} /azolato/monocarboxilato, de cambiar la adenina por hipoxantina.

En el presente caso, se volvió a utilizar los óxidos/hidróxidos de los metales dado que pese a que la base nitrogenada no funde, los ácidos monocarboxílicos de cadena corta utilizados (ácido acético, ácido propanoico y ácido butanoico) son líquidos a temperatura ambiente con lo que se asegura la presencia de una fase móvil y como subproducto se generaría únicamente vapor de agua (reacciones 2.7 y 2.8). En la Tabla 2.13 se detallan las características más relevantes de los reactivos utilizados.

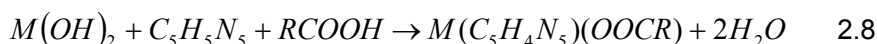
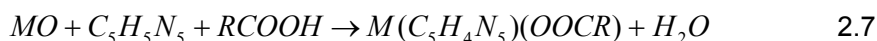


Tabla 2.13. Peso molecular, temperatura de fusión y de ebullición de los reactivos utilizados.

Óxidos/hidróxidos metálicos		Ácido Monocarboxílicos	
ZnO	Pm: 81,41 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 1975 °C T _{ebullición} : 2360 °C	Ác. acético	Pm: 60,05 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 16 °C T _{ebullición} : 118 °C
Co(OH)₂	Pm: 92,95 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 168 °C (desc.) T _{ebullición} : ND	Ác. propanoico	Pm: 74,08 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : -21 °C T _{ebullición} : 141 °C
Ni(OH)₂	Pm: 92,71 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 230 °C (desc.) T _{ebullición} : ND	Ác. butanoico	Pm: 88,11 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : -7,9 °C T _{ebullición} : 163,5 °C
Ligandos azolatos			
Adenina	Pm: 135,13 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : 360 °C (desc.) T _{ebullición} : ND	Hipoxantina	Pm: 136,11 g·mol ⁻¹ T _{fusión} : >300 °C (desc.) T _{ebullición} : ND

¹³ Perez-Yañez, S. y col.: *Inorg Chem.* **2011**, *50*, 5330.

¹⁴ (a) An, J. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38; (b) Li T. y col.: *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1746.

El procedimiento de síntesis (Figura 2.20) consiste en la molienda de los dos reactivos sólidos en proporción estequiométrica: los óxidos o hidróxidos de los metales junto con la adenina. Posteriormente, se transfieren al reactor de PTFE y se añade a continuación una cantidad ligeramente superior a la estequiométrica del ácido monocarboxílico correspondiente y se mezcla a fin de mejorar la homogeneidad del sistema a reaccionar. El pequeño exceso de ácido monocarboxílico se añade con la intención de compensar la pequeña cantidad de ácido que pasa a fase vapor durante el posterior tratamiento térmico. Finalmente, se cierra el reactor de teflón dentro de su carcasa metálica y se calienta de forma controlada hasta 160 °C. Con objeto de optimizar el proceso, primero se probó a añadir diferentes ratios molares de ácido monocarboxílico. La proporción óptima de ácido añadida con respecto al metal y al ligando fue 1:1:3 (metal/ligando/ácido). Asimismo, se probaron diferentes programas de calentamiento. Se observan rendimientos casi cuantitativos y un grado de cristalinidad muy elevado al emplear una velocidad de calentamiento de $1\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$ y una temperatura de consigna de 160 °C.

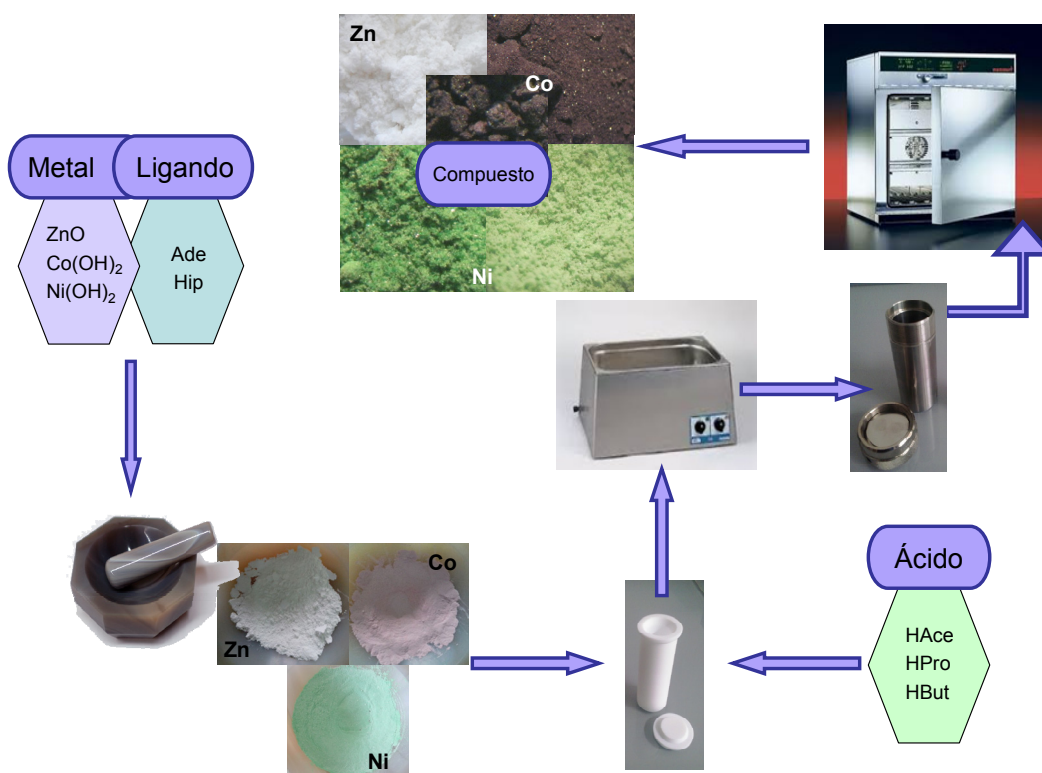


Figura 2.20. Esquema general de la ruta de síntesis para los MBioFs.

Los compuestos obtenidos con los ácidos carboxílicos propanoico y butanoico se muestran en la Tabla 2.14, junto con su ficha correspondiente en la cual se describen datos de la síntesis, programa de calentamiento óptimo y datos obtenidos en su caracterización.

Tabla 2.14. Compuestos obtenidos con el sistema M^{II} /adeninato/propanoato y M^{II} /adeninato/butanoato.^a

M^{II} :adeninato:monocarboxilato	Ficha
Zn:Ade:Pro	13
Co:Ade:Pro	14
Ni:Ade:Pro	15
Co:Ade:But	16
Ni:Ade:But	17

Ade: adeninato; Pro: propanoato; But: butanoato.

Todos ellos mantienen la misma topología *1vt* que la descrita para compuestos de cobre(II)¹³ y cobalto(II)¹⁴. Estas estructuras se basan en un entramado tridimensional donde unidades $[M_2(\mu\text{-adeninato})_2(\mu\text{-carboxilato})_2]$ se unen entre sí a través de las nucleobases adenina que al estar desprotonadas son capaces de unirse a las posiciones apicales de unidades diméricas adyacentes. Dentro de este entramado se genera una red tridimensional de canales sub-nanométricos que además es modulable en función de la longitud de la cadena alifática del ligando carboxilato (Figura 2.21).

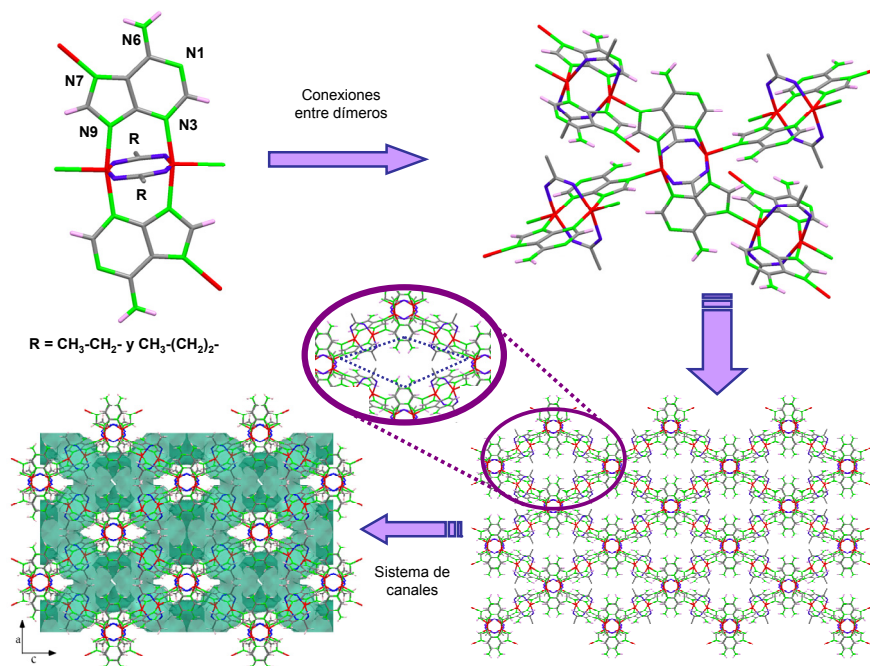


Figura 2.21. Descripción de la estructura porosa $[M(\mu\text{-adeninato})(\mu\text{-carboxilato})]_n$. El código de color en la imagen es: metal rojo, carbono gris, nitrógeno verde, hidrógeno rosa y oxígeno azul.

En el caso del ácido acético, no se llegan a obtener completamente puros los compuestos porosos análogos a los previamente publicados para los centros metálicos de Cu(II) y Co(II) (código CSD: *IZUMUM*¹³), sino que el producto resultante muestra dos fases, una minoritaria, la cual corresponde con la fase porosa y otra mayoritaria que

refleja la presencia de una nueva estructura cristalina (Figura 2.22). Observando detalladamente la muestra de Zn:Ade:Ace se pudieron encontrar cristales de tamaño adecuado y forma bien definida, lo que permitió la caracterización estructural del nuevo compuesto por difracción de rayos X (Tabla 2.15). La estructura resultante muestra un esqueleto bidimensional no poroso donde podemos distinguir unidades triméricas lineales $[\text{Zn}_3(\mu\text{-acetato-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}')_2(\mu\text{-acetato-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O})_2(\mu\text{-adeninato-}\kappa\text{N3}:\kappa\text{N9})_2]$ (Figura 2.23). Cada trímero se interconecta con otros cuatro a través de la interacción de la posición N7 de los ligandos adeninato con las posiciones apicales de los átomos de Zn posicionados en los extremos. Este esquema de enlaces de coordinación da lugar a una estructura bidimensional tipo espiga (*herringbone*) en el plano (1 0 0). Dentro de la unidad trimérica lineal se distinguen dos centros metálicos cristalográficamente diferentes y con notables diferencias en su esfera de coordinación. El átomo de Zn1, situado en el centro de la unidad, presenta un entorno de coordinación octaédrico con un cromóforo *trans*-N₂O₄. Por otro lado, el átomo Zn2 situado en los extremos de la unidad trimérica presenta una geometría tetraédrica con dos nitrógenos y dos oxígenos configurando su entorno de coordinación. Los aniones adeninato pese a tener tres de sus posiciones dadoras (N3, N7 y N9) implicadas en la formación de los enlaces de coordinación, orientan su lado de Watson-Crick (N6 y N1) hacia el exterior de estas capas formando dobles enlaces de hidrógeno complementarios con el lado Watson-Crick de los adeninatos de la capa contigua. Esta interacción da lugar a un apilamiento compacto de las capas sin la presencia de huecos (Figura 2.24). Los datos de distancias de enlace se encuentran recopilados en la Tabla 2.16.

Tabla 2.15. Datos cristalográficos de los compuestos Zn:Ade:Ace y Zn:Hip:Ace.

	Zn:Ade:Ace	Zn:Hip:Ace
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₆ N ₁₀ O ₁₁ Zn ₃	C ₇ H ₆ N ₄ O ₃ Zn
Peso molecular	754,60	259,53
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
a (Å)	9,1709(4)	4,7692(2)
b (Å)	11,7306(4)	10,4912(7)
c (Å)	12,9958(4)	17,9695(10)
β (°)	96,400(3)	104,874(5)
V (Å³)	1389,38(9)	868,97(8)
Z	2	4
ρ_{calc} (g·cm⁻³)	1,804	1,984
μ (mm⁻¹)	2,642	2,817
Reflexiones medidas	9751	6402
datos/parámetros	2999/189	2548/133
R_{int}	0,0708	0,0509
Bondad del ajuste (S)^a	1,041	1,095
R₁^b/wR₂^c [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	0,0600/ 0,1265	0,0419/0,1131
R₁^b/wR₂^c [todas]	0,0918/ 0,1404	0,0474/0,1170

^aS = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$. ^bR₁ = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^cwR₂ = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$; w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ donde P = (max(F_o², 0) + 2F_c²)/3 con a = 0,0491 (Zn:Ade:Ace), 0,0848 (Zn:Hip:Ace) y b = 6,5940 (Zn:Ade:Ace), 0,5760 (Zn:Hip:Ace).

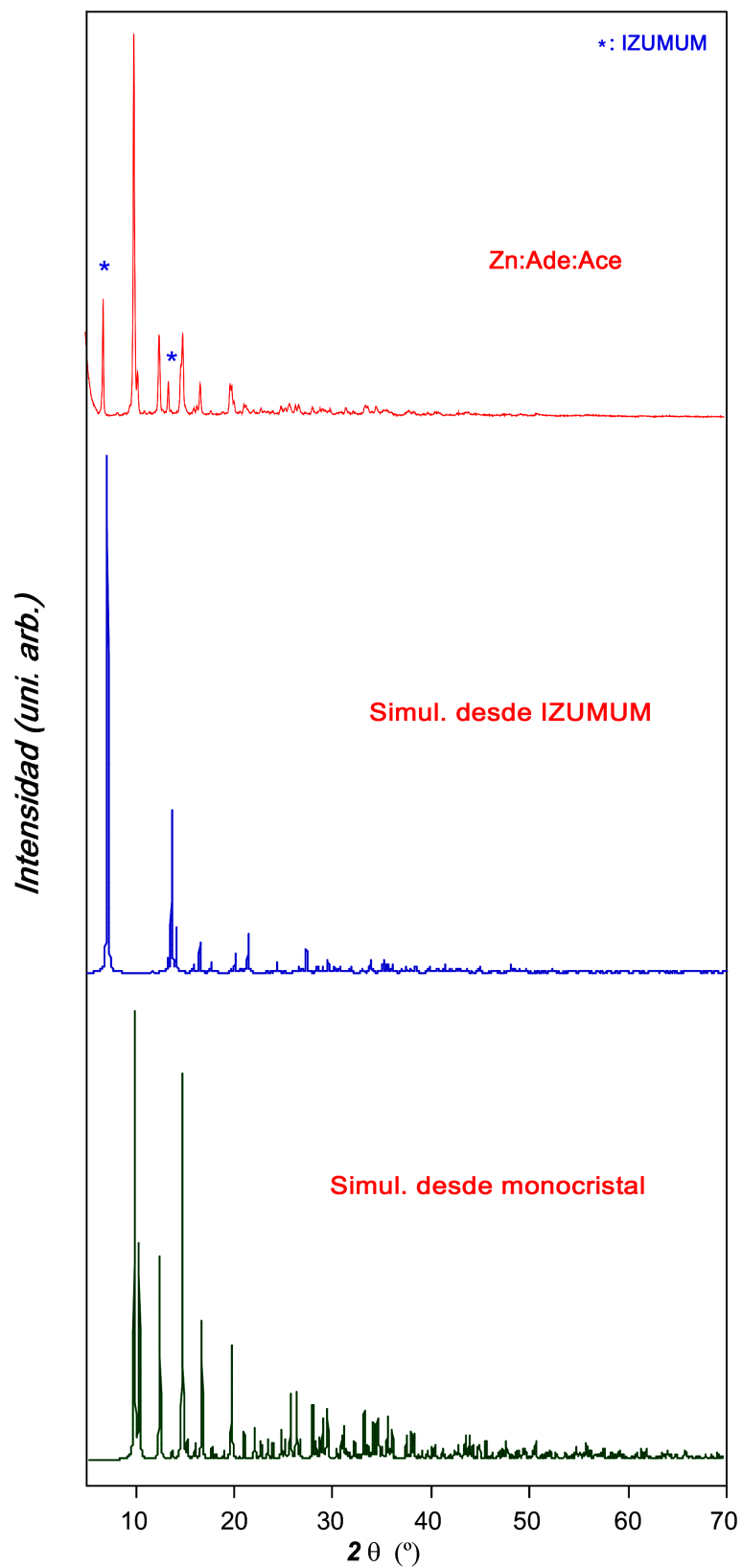


Figura 2.22. Difractograma del compuesto Zn:Ade:Ace, los simulado a partir de la estructura encontrada en la CSD con el código IZUMUM y desde la estructura de monocristal obtenida del compuesto Zn:Ade:Ace.

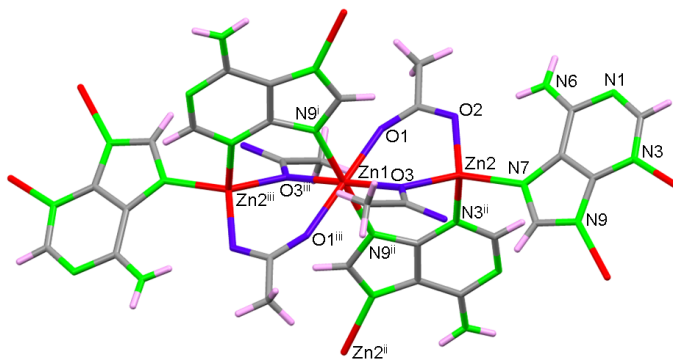


Figura 2.23. Imagen de la unidad trimérica del compuesto Zn:Ade:Ace mostrando el esquema de numeración empleado.

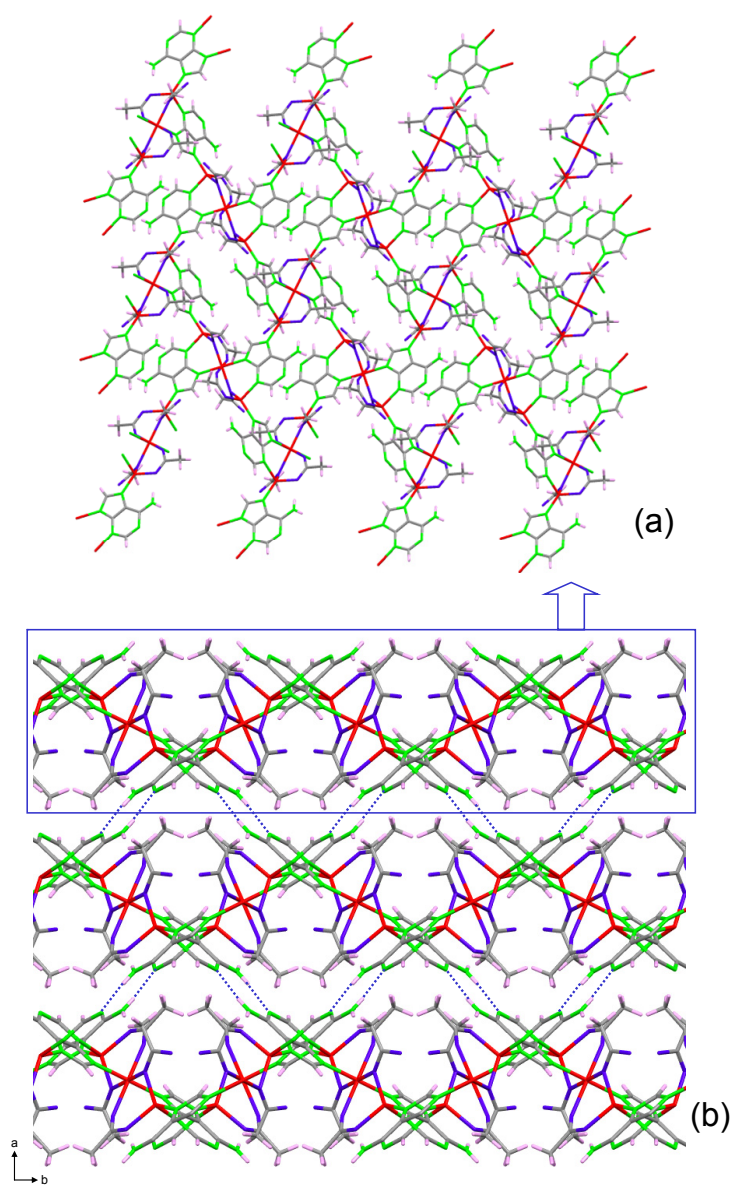


Figura 2.24. (a) Estructura bidimensional del compuesto Zn:Ade:Ace. (b) Apilamiento de las capas a través de enlaces de hidrógeno entre las caras Watson-Crick de las moléculas de adeninato.

Asimismo, se exploraron los sistemas análogos con hipoxantina, obteniéndose como en el caso anterior una mezcla de fases, además de cristales aptos para su caracterización estructural por difracción de rayos X sobre monocristal para el compuesto de Zn:Hip:Ace. El descubrimiento de dichos cristales dilucida la estructura de la fase minoritaria, pero la de la mayoría sigue sin conocerse (Figura 2.25).

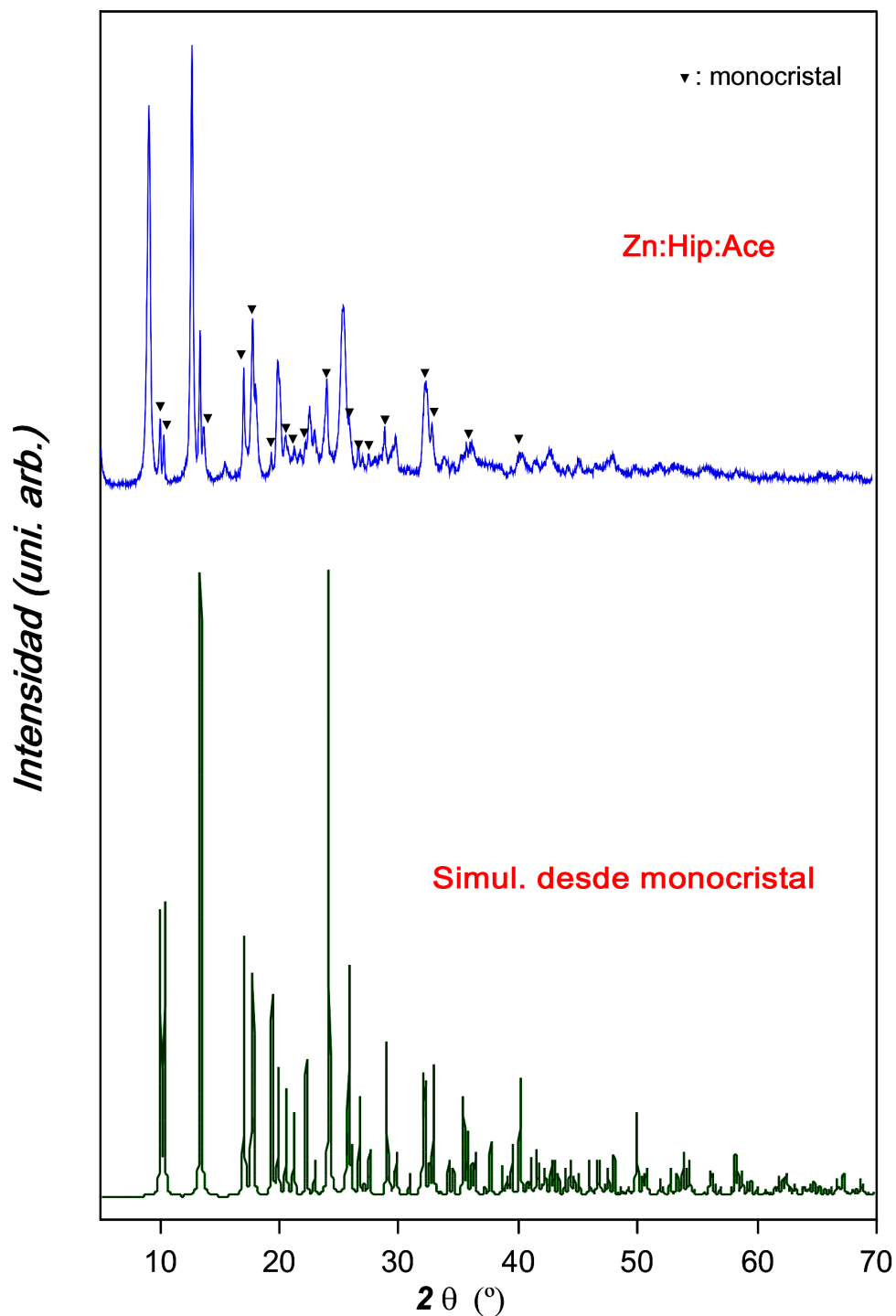


Figura 2.25. Difractograma de compuesto Zn:Hip:Ace en polvo y el patrón simulado desde el monocristal obtenido para el mismo compuesto.

Los datos cristalográficos de la resolución del cristal encontrado para el compuesto Zn:Hip:Ace se encuentran en la Tabla 2.15 y los datos de distancias de enlace se encuentran recopilados en la Tabla 2.16.

Tabla 2.16. Distancias (Å) de coordinación en los compuestos Zn:Ade:Ace y Zn:Hip:Ace.^a

Zn:Ade:Ace				Zn:Hip:Ace			
Zn1-O1	2,146(4)	Zn2-O2	1,957(4)	Zn1-O1	1,992(2)		
Zn1-O3	2,196(4)	Zn2-O3	1,963(4)	Zn1-O2 ⁱ	1,976(2)		
Zn1-N9 ⁱ	3,080(2)	Zn2-N3 ⁱⁱ	2,046(5)	Zn1-N7	1,966(3)		
		Zn2-N7	1,994(4)	Zn1-N9 ⁱⁱ	1,989(3)		
Zn1...Zn2	3,3734(6)	Zn1...Zn2 ⁱⁱ	5,9415(7)	Zn1...Zn1 ⁱⁱ	4,7692(2)	Zn1...Zn1 ⁱⁱ	5,8481(5)

^a: códigos de simetría: Zn:Ade:Ace: i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ii) $x, -y+1/2, z+1/2$. Zn:Hip:Ace: i) $x-1, y, z$; ii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; iii) $x-1, y, z$.

Al igual que el compuesto Zn:Ade:Ace, presenta una estructura laminar, en este caso, sólo existe un centro metálico cristalográficamente independiente con una geometría tetraédrica. El poliedro de coordinación del átomo de Zn(II) se completa con dos oxígenos de dos ligandos acetato puente y dos nitrógenos imidazólicos de dos ligandos hipoxantato (Figura 2.26). El ligando acetato adopta un modo de coordinación *syn-anti* a través de sus dos átomos de oxígeno. El anión hipoxantato se encuentra en su forma tautomérica cetónica con el hidrógeno posicionado sobre el N1. En lo que respecta a su modo de coordinación, utiliza sus dos nitrógenos imidazólicos (N7 y N9) para dar lugar a un puente $\mu\text{-}\kappa\text{N7}:\kappa\text{N9}$. La combinación de ambos modos de coordinación se traduce en una estructura bidimensional corrugada donde la cara O6/N1 del hipoxantato está orientada hacia el exterior de dichas capas para establecer dobles enlaces de hidrógeno complementarios con sus equivalentes de las capas adyacentes (Figura 2.27). El apilamiento de estas capas no da lugar a la formación de huecos en su interior.

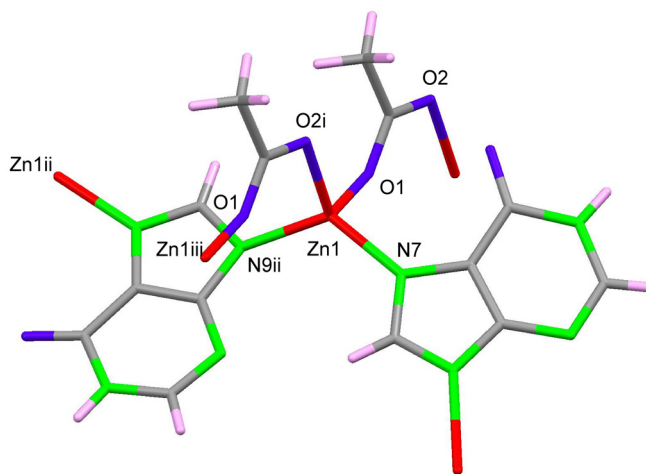


Figura 2.26. Vista del entorno de coordinación del compuesto Zn:Hip:Ace mostrando el esquema de numeración empleado.

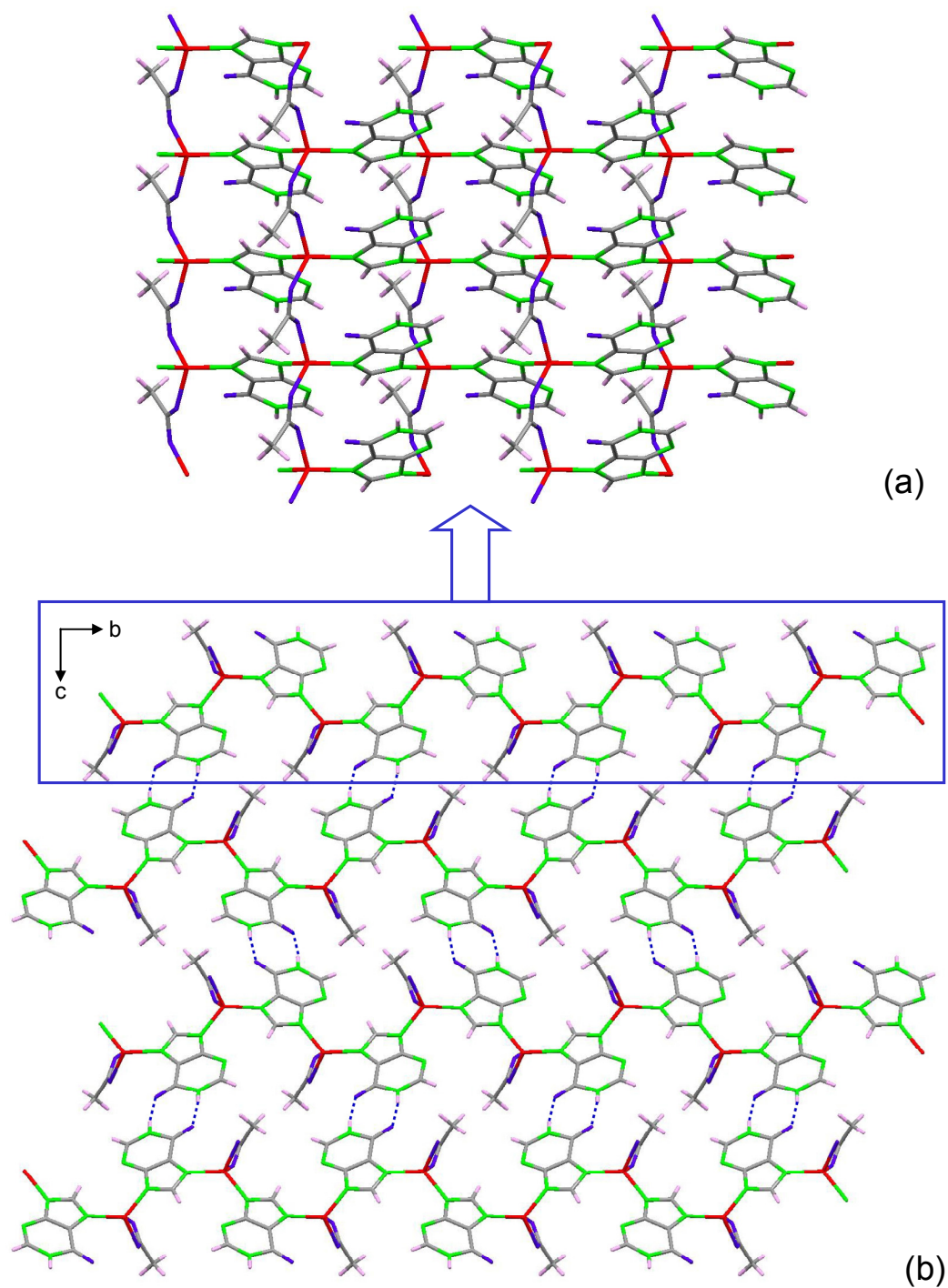


Figura 2.27. (a) Estructura bidimensional del compuesto Zn:Hip:Ace. (b) Apilamiento de las capas a través de enlaces de hidrógeno entre las caras O6/N1 del hipoxantato.

FICHA 13 | **Zn:Ade:Pro**

Síntesis: 0,6640 g (8 mmol) de ZnO
1,0920 g (8 mmol) de adenina
2 mL (27mmol) de ác. propanóico

Fórmula: $[\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2]_n \cdot 0,9n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$
= $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_4 \text{Zn}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0,9}$
(588,63 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 96,5% (basado en el metal)

Pureza: 98,9% (para la muestra activada)

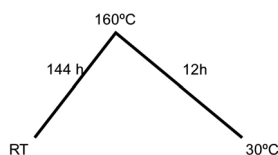
Código CSD: BEYSAB, BEYSEF, IZUMUM, IZUNAT

Topología: *lv*

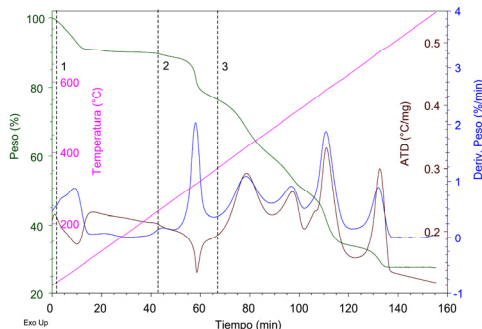
Análisis elemental: Cal (%): C 36,44; H 4,02; N 23,88; Zn 22,29. Exp (%): C 36,18; H 4,37; N 23,72; Zn 22,35.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3340f, 3272f, 2980m, 2940m, 2880m, 1660mf, 1602mf, 1587mf, 1547f, 1464mf, 1436mf, 1400mf, 1371f, 1349f, 1302m, 1276f, 1213f, 1150f, 1080m, 1043m, 1000m, 933d, 890d, 847d, 810d, 797m, 740m, 700m, 640m, 577m, 553m.

Calentamiento:



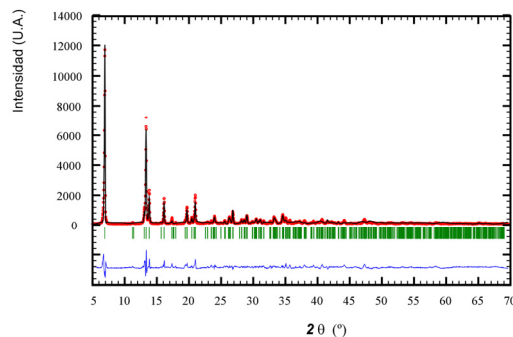
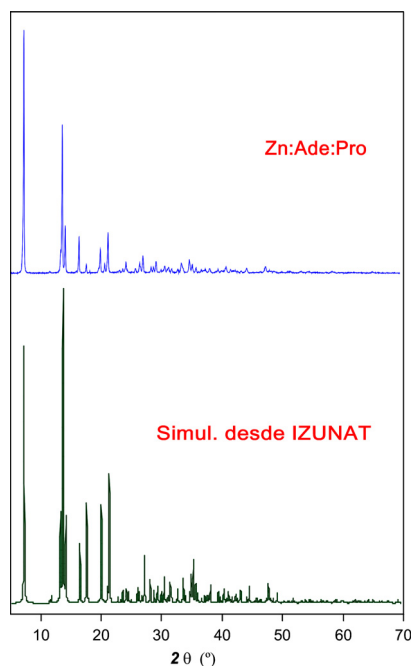
TG/ATD:



Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	27	104		ENDO
2	256	355	313	ENDO
3	355	720	416/508 /579/686	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	9,10	7,04	-0,9EtOH	
2	14,40	---		
3	48,78			
Res.	27,72	27,65		ZnO

Difracción de RX:



IZUNAT		Zn:Ade:Pro	
G. espacial	$I4_1/a$		
a (Å)	15,348(5)	a (Å)	15,548(1)
c (Å)	22,702(5)	c (Å)	22,630(1)
V (Å ³)	5348(3)	V (Å ³)	5470,4
T (K)	100	R_f	24,3
		R_b	31,6
		R_p	20,8
		R_{wp}	29,4
		χ²	21,4

FICHA 14**Co:Ade:Pro**

Síntesis: 0,7820 g (8 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$
 1,0920 g (8 mmol) de adenina
 2 mL (27 mmol) de ác. propanoico

Fórmula: $[\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2]_n \cdot 1,2n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$
 $=\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_{1,3}$
 (592,13 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 93,9% (basado en el metal)

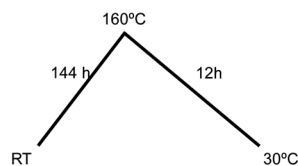
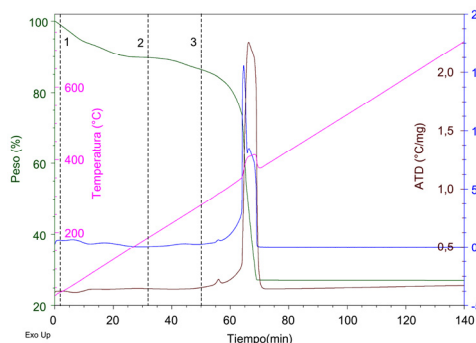
Pureza: 97,6% (para muestra activada)

Código CSD: BEYSAB, BEYSEF, IZUMUM, IZUNAT

Topología: *lv*

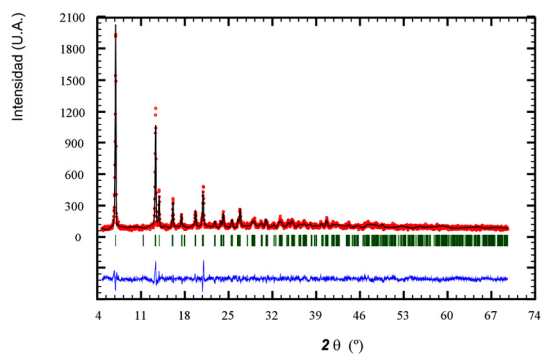
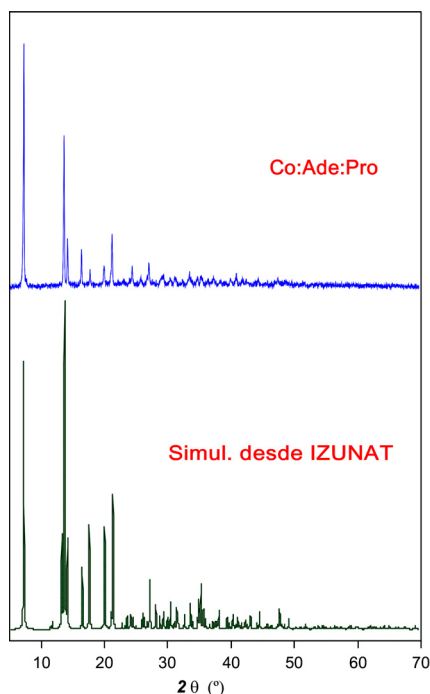
Análisis elemental: Cal (%): C 37,73; H 4,39; Co 19,91; N 23,63. Exp (%): C 37,57; H 4,37; Co 20,06; N, 23,55.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3344f, 3206f, 2978m, 2940m, 2711d, 1898d, 1794d, 1658 mf, 1603mf, 1578mf, 1542f, 1467mf, 1439f, 1427f, 1397f, 1371f, 1342m, 1314h, 1304m, 1271m, 1242m, 1210f, 1149f, 1082m, 1033m, 994d, 953d, 934d, 895d, 877d, 844d, 798m, 737m, 712m, 699m, 667m, 642m, 574m, 555m.

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	32	171		ENDO/ENDO
2	182	276		EXO
3	276	411	308/408	EXO/EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	10,28	10,08	-1,3 EtOH	
2	3,40	---		
3	59,22	---		
Res.	27,10	27,02		Co_3O_4

Difracción de RX:

IZUNAT		Co:Ade:Pro	
G. espacial	$I4_1/a$	a (Å)	15,570(1)
a (Å)	15,348(5)	c (Å)	22,204(1)
c (Å)	22,702(5)	V (Å ³)	5382,9(1)
V (Å ³)	5348(3)	R _f	2,91
T (K)	100	R _b	1,83
		R _p	9,92
		R _{wp}	12,7
		χ^2	1,99

FICHA 15 *Ni:Ade:Pro*

Síntesis: 0,7420 g (8 mmol) de Ni(OH)₂
 1,0920 g (8 mmol) de adenina
 2 mL (27 mmol) de ác. propanóico

Fórmula: [Ni₂(C₅H₄N₅)₂(C₃H₅O₂)₂]_n·2,5n(CH₃CH₂OH)
 = C₁₆H₁₈N₁₀Ni₂O₄·(C₂H₆O)_{2,5}
 (646,94 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 97,3% (basado en el metal)

Pureza: 99% (para muestra activada)

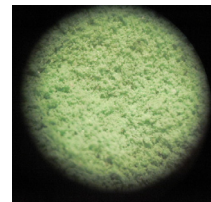
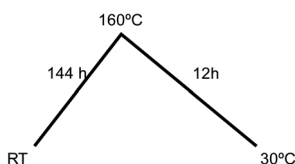
Código CSD: BEYSAB, BEYSEF, IZUMUM, IZUNAT

Topología: *lv*

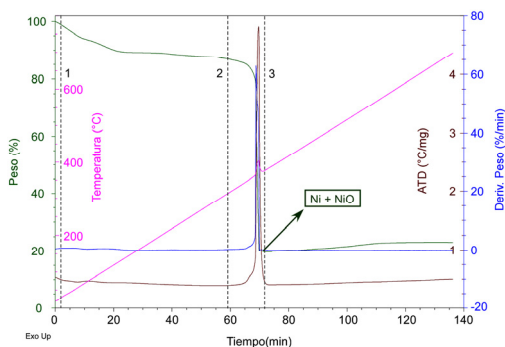
Análisis elemental: Cal (%): C 38,99; H 5,14; N 21,65; Ni 18,14. Exp (%): C 38,76; H 5,46; N 21,41; Ni 18,19.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3350f, 3200f, 2980m, 1658mf, 1606mf, 1578mf, 1541f, 1508m, 1468mf, 1442f, 1428f, 1400f, 1372m, 1347m, 1317m, 1303m, 1278m, 1244m, 1211f, 1147m, 1078d, 1036d, 997d, 953h, 939d, 900d, 808m, 797m, 739m, 700m, 667m, 642m, 580m, 558m.

Calentamiento:



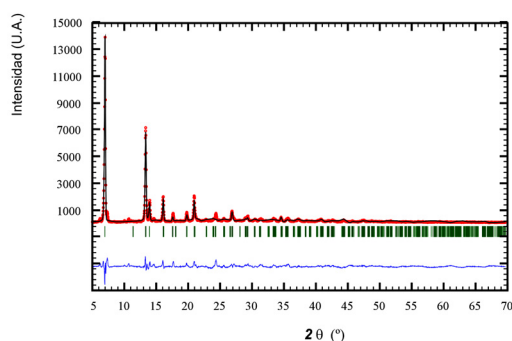
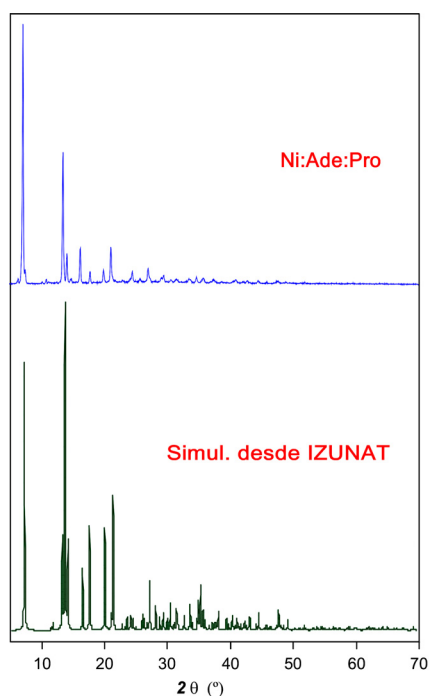
TG/ATD:



Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{pico} (°C)	ΔH
1	24	155		ENDO
2	316	411	403	EXO
3	411	641		EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	13,14	17,74	-2,5EtOH	
2	67,00			
3	-3,24			
Res.	23,10	23,02		NiO

Difracción de RX:



IZUNAT		Ni:Ade:Pro	
G. espacial	<i>I4₁/a</i>		
a (Å)	15,348(5)	a (Å)	15,581(1)
c (Å)	22,702(5)	c (Å)	21,930(1)
V (Å³)	5348(3)	V (Å³)	5323,7
T (K)	100	R_f	29,8
		R_b	17,9
		R_p	18,4
		R_{wp}	25,0
		χ²	18,4

FICHA 16 | **Co:Ade:But**

Síntesis: 0,7820 g (8 mmol) de $\text{Co}(\text{OH})_2$
 1,0920 g (8 mmol) de adenina
 2,5 mL (27 mmol) de ác. butanoico

Fórmula: $[\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2]_n \cdot 1,2n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) \cdot 1,2n(\text{H}_2\text{O})$
 $= \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{1,2}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$
 ($637,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Rendimiento: 98,1% (basado en el metal)

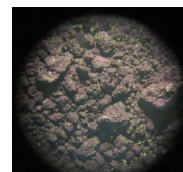
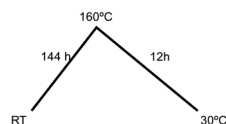
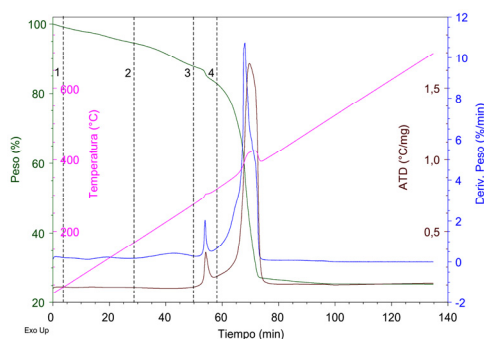
Pureza: 99,3% (para muestra activada)

Código CSD: BEYSAB, BEYSEF, IZUMUM, IZUNAT

Topología: *lvt*

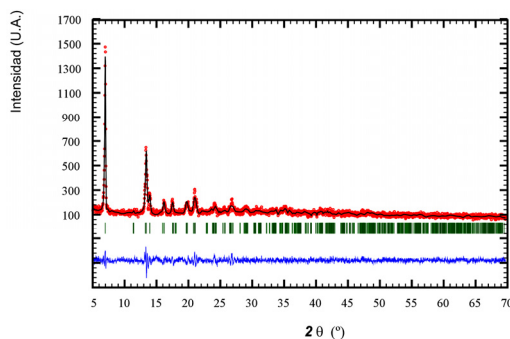
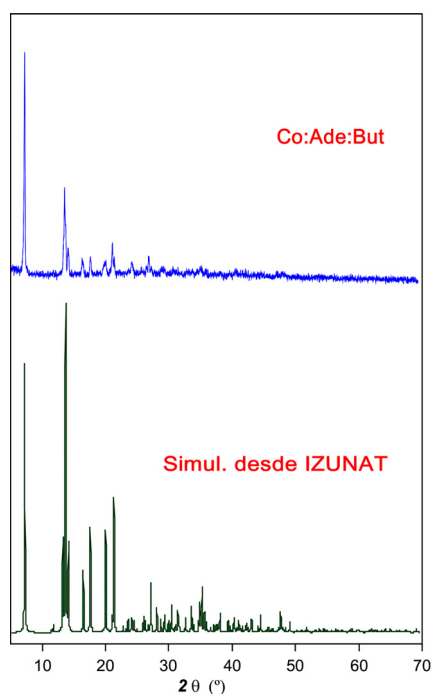
Análisis elemental: Cal (%): C 38,45; H 5,00; Co 18,50; N 21,98. Exp (%): C 38,44; H 4,99; Co 18,53; N 21,95.

FTIR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3473m, 3389f, 3327f, 3257m, 3214f, 2962m, 2934m, 2872m, 1657mf, 1600mf, 1577mf, 1543f, 1460f, 1453f, 1417f, 1397f, 1367f, 1340f, 1310f, 1270f, 1207f, 1147f, 1093m, 1077m, 1043m, 993d, 930d, 917d, 897d, 873d, 798m, 758m, 737m, 699d, 644m, 631m, 576m, 551m.

Calentamiento:**TG/ATD:**

Etapa	T_i (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH
1	33	118		ENDO
2	165	276		ENDO
3	276	324	303	EXO
4	324	430	420	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	3,49	3,65	-1,3H ₂ O	
2	8,79	8,62	-1,2EtOH	
3	5,74	---		
4	56,60			
Res.	25,38	25,06		Co₃O₄

Difracción de RX:

IZUNAT		Co:Ade:But	
G. espacial	<i>I4₁/a</i>		
a (Å)	15,348(5)	a (Å)	15,497(1)
c (Å)	22,702(5)	c (Å)	22,218(1)
V (Å³)	5348(3)	V (Å³)	5336,1(1)
T (K)	100	R_f	3,61
		R_b	1,89
		R_p	8,93
		R_{wp}	11,3
		χ^2	1,60

FICHA 17 **Ni:Ade:But**

Síntesis: 0,7420 g (8 mmol) de Ni(OH)₂
1,0920 g (8 mmol) de adenina
2,5 mL (27 mmol) de ác. butanoico

Fórmula : [Ni₂(C₅H₄N₅)₂(C₄H₇O₂)₂]_n · 1,4nCH₃CH₂OH · nH₂O
= C₁₈H₂₂N₁₀Ni₂O₄ · (CH₃CH₂OH)_{1,4} · (H₂O)
(642,33 g · mol⁻¹)

Rendimiento: 98,2% (basado en el metal)

Pureza: 99,4% (para la muestra activada)

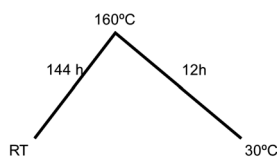
Código CSD: BEYSAB, BEYSEF, IZUMUM, IZUNAT

Topología: *lv*

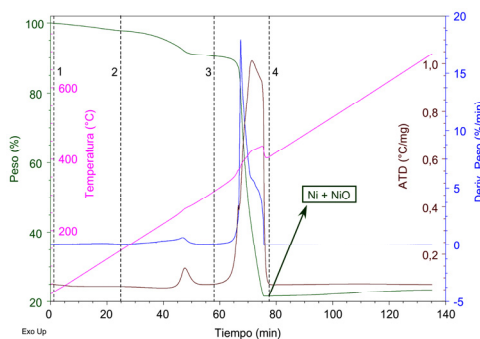
Análisis elemental: Cal (%): C 40,28; H 5,09; N 21,95; Ni 18,39. Exp (%): C 40,28; H 5,35; N 21,74; Ni 18,39

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3350f, 3200f, 2980m, 2940md, 1658mf, 1606mf, 1578mf, 1541f, 1508m, 1468mf, 1442f, 1428f, 1400f, 1372m, 1347m, 1317m, 1303m, 1278m, 1244m, 1211f, 1147m, 1078d, 1036d, 997d, 939d, 900d, 808m, 797m, 739m, 700m, 667m, 642m, 580m, 558m

Calentamiento:



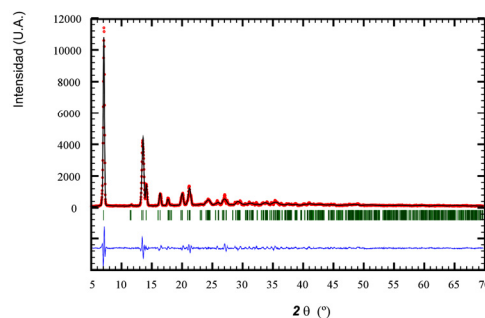
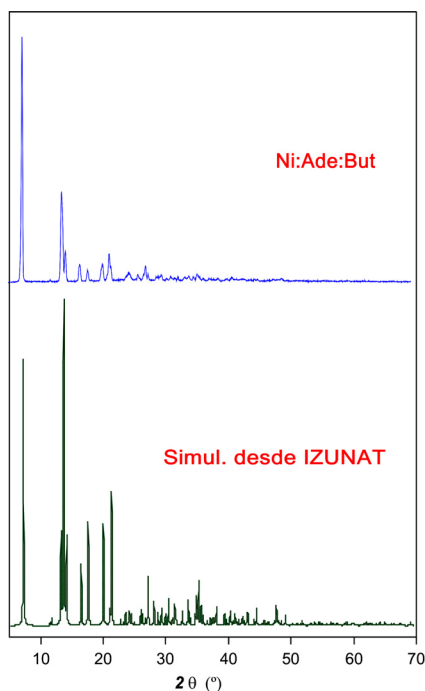
TG/ATD:



Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{pico} (°C)	ΔH
1	25	147		
2	147	286	262	EXO
3	325	439	423	EXO
4	439	693		EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	2,23	2,80	-1H ₂ O	
2	6,95	10,04	-1,4EtOH	
3	69,20			
4	-1,71			
Res.	23,33	23,25		NiO

Difracción de RX:



IZUNAT		Ni:Ade:But	
G. espacial	<i>I4</i> ₁ / <i>a</i>	a (Å)	15,13(1)
a (Å)	15,348(5)	c (Å)	22,10(1)
c (Å)	22,702(5)	V (Å³)	5247,
V (Å³)	5348(3)	R_f	7,6
T (K)	100	R_b	1,8
		R_p	11,
		R_{wp}	14,
		χ²	5,3

2.6. MOFs metal/carboxilato/bipiridina

Teniendo en cuenta que en los sistemas de tres componentes analizados en el apartado anterior, uno de los reactivos era líquido a temperatura ambiente, se concluirá probando este método de síntesis en ausencia de disolvente para un sistema en el que los tres componentes sean sólidos a temperatura ambiente. Para ello, se selecciona el sistema M^{II} /tereftalato/4,4'-bipiridina buscando obtener MOFs basados en capas unidas por ligandos pilar.¹⁵

Como reactivos se han empleado ácido tereftálico (H_2Bdc ; $T_{fusión} = 300\text{ °C}$), 4,4'-bipiridina (4,4'Bpy; $T_{fusión} = 109\text{--}112\text{ °C}$), ZnO y $Co(OH)_2$. Haciendo una búsqueda en la CSD, se observa que no hay muchas estructuras para este sistema M^{II} /tereftalato/4,4'-bipiridina (M: Zn/Co) (Tabla 2.17). De hecho, para cobalto solo encontramos una, LOTXEX^{16c}.

Tabla 2.17. Estructuras registradas en la base de datos del CSD para el sistema M^{II} /tereftalato/4,4'-bipiridina.

Código CSD	Fórmula	Volumen libre (% [Å^3])
Zn		
LOTXOH ^{16a}	$[Zn_2(\mu_4-C_8H_4O_4)(\mu-C_8H_4O_4)(\mu-C_{10}H_8N_2)_2]_n$	0 [0]
ECIWUJ ^{16b}	$[Zn_2(\mu_4-C_8H_4O_4)_2(\mu-C_{10}H_8N_2)]_n$	18,1 [123,7]
JASNAT ^{16c}	$[Zn_2(\mu_4-C_8H_4O_4)_2(\mu-C_{10}H_8N_2)]_n \cdot n(C_8H_{10})$	34,9 [570,9]
MATTOR ^{16d}	$[Zn_2(\mu_4-C_8H_4O_4)_2(\mu-C_{10}H_8N_2)]_n \cdot 1,61n(C_3H_7NO)$	36,8 [607,1]
EDADIX ^{16b}	$[Zn_2(\mu_4-C_8H_4O_4)_2(\mu-C_{10}H_8N_2)]_n$	37,5 [616,9]
YUZYAU ^{16e}	$[Zn_2(\mu_4-C_8H_4O_4)_2(\mu-C_{10}H_8N_2)]_n \cdot 2n(H_2O)$	72,9 [4163,8]
Co		
LOTXEX ^{16a}	$[Co_2(\mu_4-C_8H_4O_4)(\mu-C_8H_4O_4)(\mu-C_{10}H_8N_2)_2]_n$	0 [0]

Analizando los resultados obtenidos anteriormente y sabiendo que, normalmente, las estructuras compactas están termodinámicamente favorecidas frente a las no compactas, cabe esperar que las estructuras que se obtengan mediante la síntesis en ausencia de disolvente sean las estructuras con menos espacio libre. Por consiguiente, es de esperar que para el sistema Zn^{II} /tereftalato/4,4'-bipiridina se obtenga la estructura más compacta LOTXOH^{16c}.

El procedimiento de síntesis es similar al de los demás sistemas presentados a lo largo de este capítulo. Se parte de ZnO y $Co(OH)_2$ como fuente de metal, ácido tereftálico y 4,4'-bipiridina. Se mezcla el metal con los ligandos, mediante molienda en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. Tras ello, se traslada la mezcla a un reactor de PTFE de 45 mL con carcasa metálica. Posteriormente, se calienta en un horno

¹⁵ Henke, S. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464

¹⁶ (a) Tao, J. y col.: *Dalton Trans.* **2000**, 3669; (b) Chen, B. y col.: *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 1390; (c) Chun, H. y col.: *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521; (d) Ma, B. Q. y col.: *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912; (e) Kondo, M. y col.: *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2350.

de convección hasta 130 °C. Los detalles de la síntesis, así como los datos de su caracterización se presentan en la Ficha 18 para el Zn:Bdc:4,4'Bpy y en la Ficha 19 para Co:Bdc:4,4'Bpy. Los compuestos obtenidos, como ya se había predicho anteriormente, corresponden a las estructuras más compactas, *LOTXOH* para el Zn(II) y *LOTXEX* para el Co(II).

Ambas estructuras son isorreticulares (Figura 2.28). Los centros metálicos se unen entre sí a través de ligandos tereftalato bis-bidentados para formar una red de coordinación 2D (*sql*) en la que la unidad secundaria de construcción (SBU) está constituida por la entidad $[\text{Co}_2(\mu\text{-O}_2\text{C-}\kappa\text{O}')_2(\text{O}_2\text{C-}\kappa^2\text{O, O}')_2]$. Las entidades diméricas de capas vecinas están unidas adicionalmente mediante dobles puentes 4,4'-bipiridina. Esto genera una estructura apilada (topología: *pcu*) que encierra un sistema tridimensional de canales ($10 \times 11 \text{ \AA}$) en el que crece una segunda red de coordinación, para resultar en una estructura cristalina doblemente interpenetrada, carente de porosidad. Si bien, la síntesis en ausencia de disolvente favorece la interpenetración en este sistema, en la bibliografía se ha demostrado que en disolución puede ser evitada mediante el empleo de plantillas,¹⁷ utilizando medios de reacción más diluidos¹⁸ o empleando ligandos pilar más voluminosos como el DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).^{15, 19}

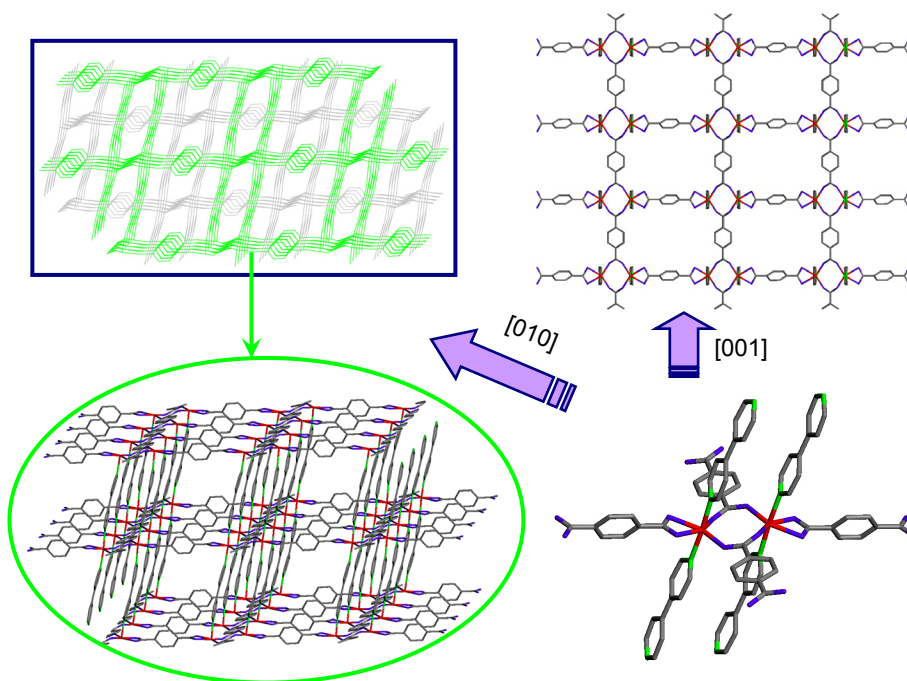


Figura 2.28. Descripción de la estructura de los compuestos M:Bdc:4,4'Bpy.

¹⁷ Ma, L. y Lin, W.: *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13834.

¹⁸ Eddaoudi, M. y col.: *Science* **2002**, *295*, 469.

¹⁹ Chun, H. y col.: *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521.

FICHA 18 | **Zn:Bdc:4,4'Bpy**

Síntesis: 0,0332 g (0,4 mmol) de ZnO
 0,0678 g (0,4 mmol) de H₂Bdc
 0,0937 g (0,6 mmol) de 4,4'Bpy

Fórmula: [Zn(C₈H₄O₄)(C₁₀H₈N₂)]_n
 = C₁₈H₁₂ZnN₂O₄
 (385,69 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 77,8% (basado en el metal)

Pureza: 94,3% (para muestra activada)

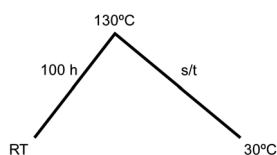
Código CSD: LOTXOH

Topología: sqI

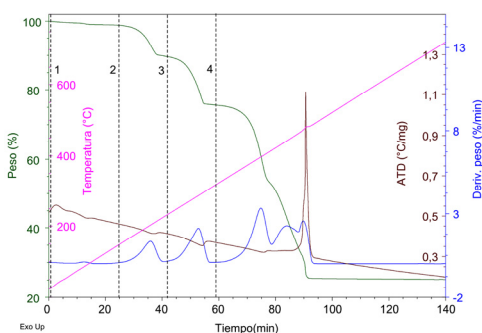
Análisis elemental: Cal (%): C 56,05; H 3,14; N 7,26; Zn 16,95. Exp (%): C 55,68; H 3,09; N 7,20; Zn: 17,37.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3417d, 3062d, 3007d, 2451d, 2417d, 2361d, 2340d, 1951d, 1700m, 1611mf, 1569mf, 1506m, 1489m, 1418mf, 1398mf, 1384mf, 1317m, 1294m, 1220f, 1156m, 1128m, 1106m, 1073f, 1044m, 1006m, 892m, 881m, 862m, 827f, 807f, 789m, 747f, 734m, 642m, 633f, 572d, 510m, 487m, 448m, 403f.

Calentamiento:



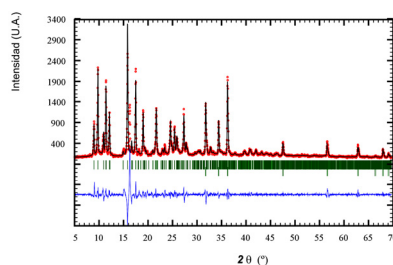
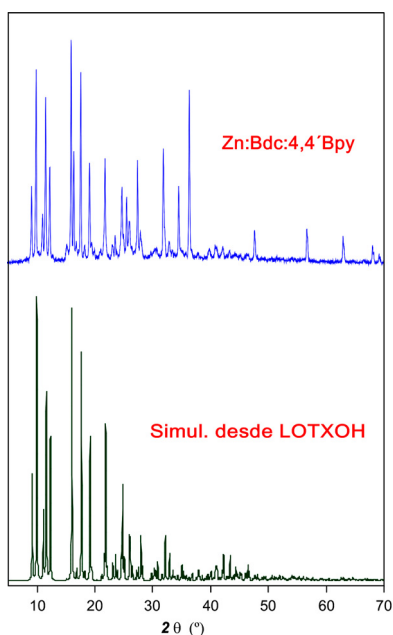
TG/ATD:



Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{pico} (°C)	ΔH
1	26	142		ENDO
2	142	235	204	ENDO
3	235	308	286	ENDO
4	326	497	398/440/482	ENDO/EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	1,14	--		
2	9,27	--		
3	13,84	--		
4	50,46	--		
Res.	25,29	21,11		ZnO

Difracción de RX:



LOTXOH		Zn:Bdc:4,4'BPY	
G. espacial	<i>P</i> $\bar{1}$		
a (Å)	9,187(2)	a (Å)	9,196(1)
b (Å)	10,276(2)	b (Å)	10,299(1)
c (Å)	10,976(2)	c (Å)	11,016(2)
α (°)	67,89(3)	α (°)	67,99(1)
β (°)	68,19(3)	β (°)	68,3(1)
γ (°)	65,69(3)	γ (°)	65,7(1)
V (Å³)	845,60(4)	V (Å³)	852,05(1)
T (K)	283-303	R_f	6,23
		R_b	3,12
		R_p	11,7
		R_{wp}	17,7
		χ²	6,73

FICHA 19 | **Co:Bdc:4,4'Bpy**

Síntesis: 0,0332 g (0,4 mmol) de ZnO
 0,0678 g (0,4 mmol) de H₂Bdc
 0,0937 g (0,6 mmol) de 4,4'Bpy

Fórmula [CoC₈H₄O₄](C₁₀H₈N₂)_n
 =C₁₈H₁₂CoN₂O₄
 (379,23 g·mol⁻¹)

Rendimiento: 83,7% (basado en el metal)

Pureza: 95,4% (para muestra activada)

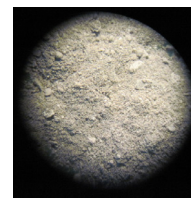
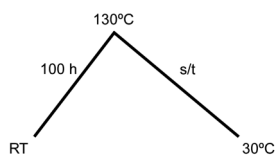
Código CSD: LOTXEX

Topología: sql

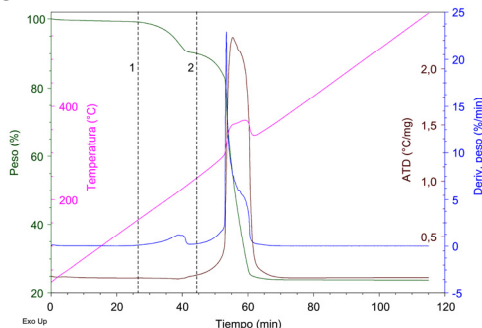
Análisis elemental: Cal (%): C 57,01; H 3,19; Co 15,54; N 7,39. Exp (%): C 56,69; H 3,17; Co 15,83; N 7,36.

FTIR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3631m, 3431m, 3090m, 3058m, 3042h, 3009d, 2943d, 1954d, 1621mf, 1606mf, 1555mf, 1518m, 1499m, 1487m, 1427mf, 1415mf, 1397mf, 1386f, 1335m, 1318m, 1294m, 1240m, 1221m, 1160m, 1129m, 1100m, 1087m, 1076m, 1058m, 1046m, 1017m, 1007m, 983d, 963d, 887d, 880d, 860m, 842f, 817f, 765m, 746f, 734m, 670d, 633 f, 568m, 529m, 512m, 489m, 444m.

Calentamiento:



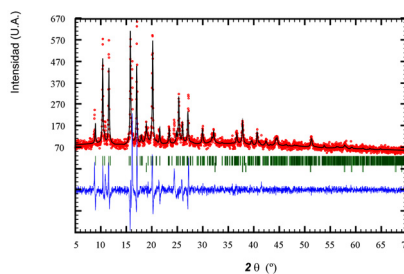
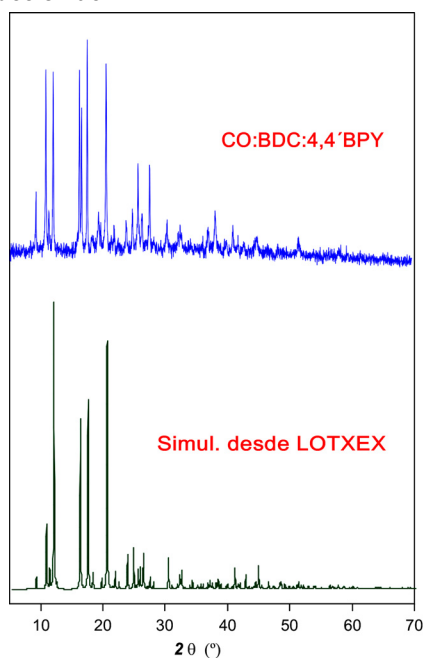
TG/ATD:



Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{pico} (°C)	ΔH
1	145	236	218	ENDO
2	254	383	361	EXO

Etapa	Δm (%)	Δm (Teor)	Pérdida	Residuo
1	9,56	---		
2	66,52	---		
Res.	23,92	21,17		Co ₃ O ₄

Difracción de RX:



LOTXEX		CO:BDC:4,4'BPY	
G. espacial	C2/m		
a (Å)	16,623(3)	a (Å)	17,163(6)
b (Å)	10,299(2)	b (Å)	10,409(4)
c (Å)	11,368(2)	c (Å)	11,419(4)
β (°)	119,23(3)	β (°)	120,00(3)
V (Å ³)	1698,4(1)	V (Å ³)	1766,7(1)
T (K)	283-303	R _f	8,11
		R _b	5,67
		R _p	13,6
		R _{wp}	19,2
		χ ²	3,59

3. SÍNTESIS EN AUSENCIA DE DISOLVENTE ASISTIDA POR MICROONDAS

3.1. Introducción

3.2. Sistema Zn^{II}/imidazolato

3.3. Sistema M^{II}/imidazolato/plantilla (M^{II}: Zn, Co)

3.4. Sistema M^{II}/2-metilimidazolato (M^{II}: Zn, Co)

3.5. Sistema Cu^{II}/trimesato

3.6. Sistema M^{II}/adeninato/monocarboxilato (M^{II}: Zn, Co, Ni)

3.1. Introducción

Como se ha comentado anteriormente existen distintos métodos de síntesis de MOFs¹. Uno de los más utilizados es el método hidro/solvotermal asistido por calentamiento convencional (convección). Sin embargo, en los últimos años la síntesis hidro/solvotermal de MOFs mediante calentamiento por radiación microondas² ha adquirido gran relevancia debido a que utilizando tiempos de síntesis notablemente más cortos se obtienen productos con un elevado grado de pureza y buena cristalinidad, pudiendo además, controlar la morfología superficial y la fase cristalina. Aunque en esta área de la química es un método relativamente reciente, no lo es así en síntesis orgánica. En el año 1986 el grupo de Gedye³ publicó por primera vez la síntesis de compuestos orgánicos mediante calentamiento por microondas, y desde entonces el número de publicaciones ha incrementado vertiginosamente. Si bien, los estudios pioneros empleaban microondas caseros, con el tiempo se diseñaron microondas específicos en los que se puede controlar mejor las condiciones de síntesis. Este método de síntesis revolucionó la química orgánica conocida hasta entonces.

El calentamiento por radiación microondas o calentamiento dieléctrico, a diferencia del calentamiento por convección, se debe, principalmente, a dos mecanismos.⁴ El primero se denomina “rotación de dipolo” y está relacionado con el alineamiento que sufren las moléculas con dipolos permanentes o inducidos al aplicarles un campo electromagnético. Cuando dicho campo desaparece, las moléculas vuelven a su estado desordenado disipando la energía absorbida en forma de calor. El segundo mecanismo se llama “conducción iónica” y el calor es generado a través de las pérdidas por fricción que ocurren en la migración de los iones disueltos cuando se someten a un campo electromagnético. Estas pérdidas dependen del tamaño, de la carga, la movilidad de los iones disueltos y las interacciones de estos con el disolvente.

El factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') mide la eficiencia de conversión de la energía electromagnética en calor y la constante dieléctrica (ϵ') su polaridad. La relación entre los dos parámetros indica el factor de disipación ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$), el cual determina, en general, la capacidad de una muestra para convertir radiación electromagnética en calor (cuanto mayor sea más se calienta la muestra por microondas). En general, las sustancias polares se caracterizan por tener mayores constantes dieléctricas que las sustancias

¹ Lee, Y.R. y col.: *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667.

² (a) Noro, S. y col.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 240; (b) Klinowski, J. y col.: *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321; (c) Bux, H. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000; (d) Amo-Ochoa, P. y col.: *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 921.

³ Gedye, R. y col.: *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.

⁴ Cabildo, P. y col.: *Procesos Orgánicos de Bajo Impacto Ambiental. Química Verde*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid, **2006**.

apolares, pero presentan también mayores factores de pérdida dieléctrica, lo que en un computo neto favorece mayores valores del factor de disipación. Así, sustancias como agua, etanol, DMSO, dietilenglicol..., absorben bien las radiaciones de microondas y se calientan rápidamente, por lo que son buenos disolventes o reactivos para la síntesis en microondas.

En la Figura 3.1 se muestra el gradiente de temperatura de 5 mL de etanol transcurrido un minuto en un baño de aceite (calentamiento convencional), (a), y en un microondas, (b).⁵

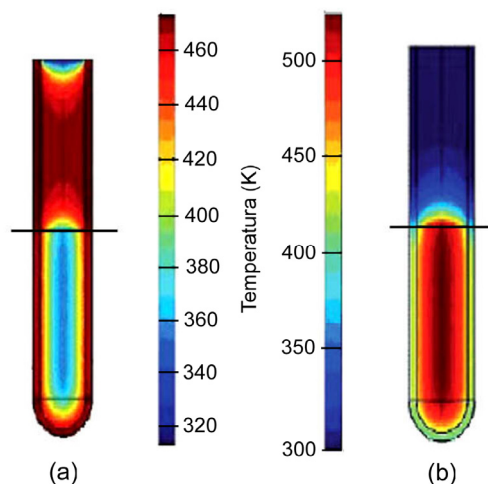


Figura 3.1. Gradientes de temperatura para una muestra de 5 mL de etanol calentada por baño de aceite (convencional) (a) y mediante microondas (b).⁵

Como se puede observar, en el tubo calentado mediante calentamiento convencional los reactivos son activados lentamente mediante una fuente de calor externa, de forma que el calor tiene que atravesar primero las paredes del reactor para llegar a los reactivos y disolvente. En el tubo calentado por microondas se observa que la máxima temperatura se experimenta en el centro de la mezcla y las paredes del recipiente casi no experimentan calentamiento alguno, sólo la parte donde está la mezcla de reacción, la cual se calienta por el calor que desprende la muestra.

Un sistema de calentamiento por microondas está compuesto fundamentalmente por un generador de microondas (magnetron), un aplicador o cavidad resonante de microondas donde se introduce el material a procesar, un tramo de guía de ondas que conecta el generador con la cavidad y un agitador de ondas o un ventilador para repartir las radiaciones por toda la cavidad (Figura 3.2). El generador habitual en las aplicaciones de calentamiento es el magnetron, un dispositivo que permite generar microondas a partir de energía eléctrica. La cavidad es metálica y puede presentar una geometría arbitraria,

⁵ Kappe, C.O y Dallinger, D.: *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2006**, 5, 51.

aunque, debido a la sencillez de fabricación, la gran mayoría de las utilizadas en aplicaciones industriales son rectangulares o, en menor medida, cilíndricas. La guía de ondas transporta las microondas desde el generador hasta la cavidad sin pérdida de frecuencia.

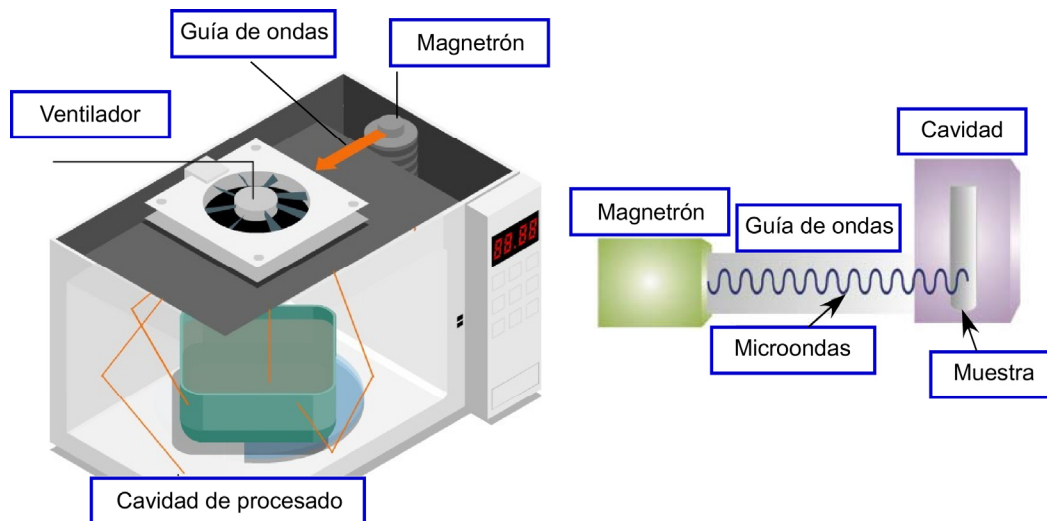


Figura 3.2. Partes de un microondas.^{2(b)}

El uso del microondas en síntesis orgánica fue toda una revolución, como anteriormente se ha comentado. Pero aún lo fue más la síntesis orgánica en ausencia de disolvente mediante calentamiento por microondas.^{6,7}

Tanto el calentamiento convencional como por microondas en ausencia de disolvente son métodos sostenibles con el medio ambiente y más económicos por el simple hecho que imponen el ahorro de disolventes y de los gastos asociados a su compra, recuperación, purificación o gestión como residuos. Además, la irradiación microondas supone un ahorro energético debido a que promueve un calentamiento más eficiente y rápido, y una marcada reducción de los tiempos de síntesis. Este hecho se traduce en un descenso en el precio de los compuestos sintetizados, haciéndolos más atractivos y accesibles.

Analizadas las ventajas que ofrecen la síntesis en ausencia de disolvente asistida por microondas en la química orgánica, y considerando al mismo tiempo los buenos resultados obtenidos mediante calentamiento convencional en el capítulo 2, se evaluará la eficiencia de la irradiación microondas para generar MOFs en ausencia de disolvente.


⁶ Díaz-Ortiz, A. y col.: *Green Chem.* **2000**, 2, 165.

⁷ (a) Loupy A.: *Topics In Current Chemistry*. **Vol 206**, 153. Springer-Verlag. **1999**. Berlín; (b) Hernández J.G. y col.: *Comprehensive Organic Synthesis, 2nd edición*. **Vol 9**, 287. Elsevier. **2014**. Oxford.

Para este fin, seleccionamos cinco tipos de sistemas representativos del trabajo realizado en el capítulo precedente. El primero, el sistema Zn^{II} /imidazolato, se escoge debido a que se trata de uno de los sistemas estudiados más sencillos. En una segunda etapa y con una complejidad creciente, se evalúa la aplicabilidad de este método de síntesis en el crecimiento de estructuras metal-orgánicas dirigido por moléculas plantilla. Para ello, se escogen los sistemas Zn^{II} /imidazolato/piridina y Co^{II} /imidazolato/4-metilpiridina. A continuación, se analizarán los resultados de la irradiación microondas sobre los sistemas bicomponente M^{II} /2-metilimidazolato y Cu^{II} /trimesato, en lo que respecta a la preparación de MOFs con gran relevancia académica e industrial (ZIF-8, ZIF-67 y HKUST-1). Finalmente, se procede a estudiar la posibilidad de generar MOFs con estructuras más complejas, para lo que se escoge el sistema tricomponente M^{II} /adeninato/monocarboxilato en el que los nodos metálicos se hallan interconectados por dos tipos de ligandos puente.

Para llevar a cabo este método de síntesis, se dispone de un microondas convencional casero. Las características y la imagen de dicho equipo se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Especificaciones e imagen del microondas casero utilizado.

	Marca	Ok OMW 320D
	Consumo de potencia	230 V–50 Hz
	Potencia de entrada nominal	1050 W
	Potencia de salida nominal	700 W
	Frecuencia de servicio	2450 Hz
	Volumen útil	20 L

El sistema de preparación de las mezclas de reacción es el mismo que se ha empleado en el capítulo anterior: se muelen los reactivos de partida en un mortero de ágata para homogenizar la muestra. Seguido se introduce en un pesa-sustancias de vidrio o en un reactor roscado de PTFE, si alguno de los reactivos empleados es altamente volátil (Figura 3.3).

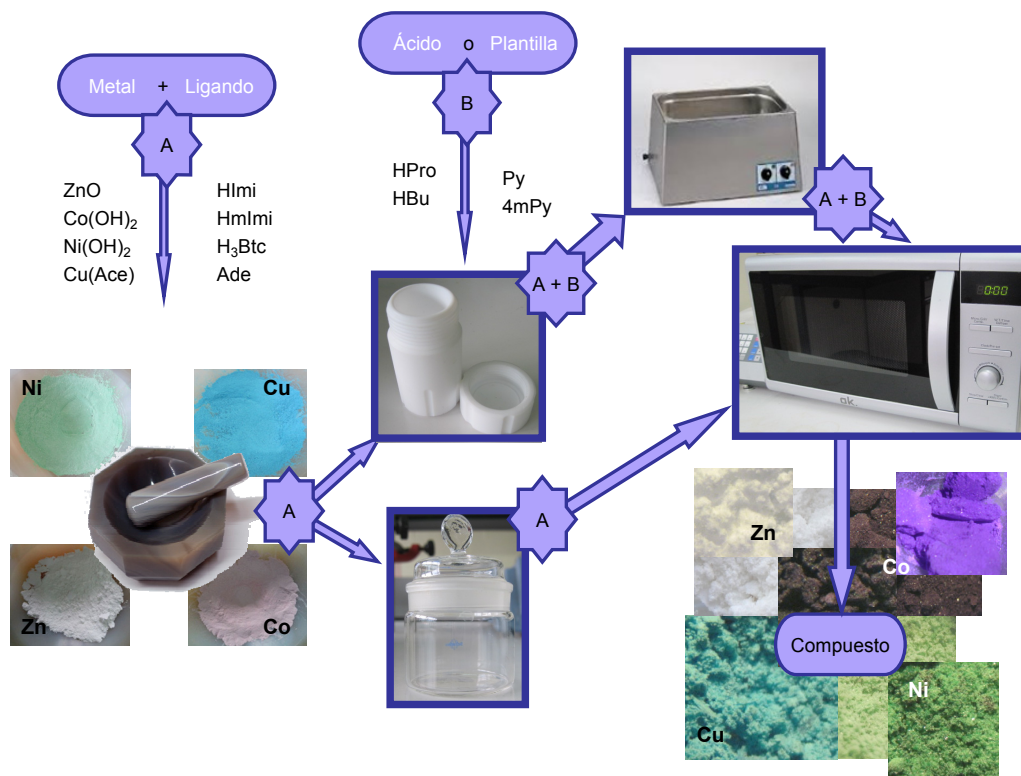


Figura 3.3. Esquema del procedimiento de síntesis en ausencia de disolvente mediante microondas.

En todos los sistemas abordados en este capítulo, se emplean los cinco programas de calentamiento que se definen en la Tabla 3.2. Todos ellos, proveen una energía neta comparable y se varían los tiempos y potencias con objeto de regular la velocidad de calentamiento.

Las muestras preparadas por irradiación microondas se identificarán por el sufijo MW1-5, y con fines comparativos, las muestras preparadas por calentamiento convencional, las cuales serán empleadas como muestra de referencia, se codificarán con el sufijo OH. Las siglas MW y OH hacen referencia a los terminología empleada en inglés, *microwave* y *oven heating*.

Tabla 3.2. Programas de calentamiento utilizados.

Programa de calentamiento	Potencia	Tiempo (minutos)
MW1	100	6
MW2	80	7,5
MW3	50	12
MW4	30	20
MW5	10	60

3.2. Sistema Zn^{II}/imidazolato

En el capítulo anterior para este sistema se obtuvieron dos compuestos distintos, Zn:Imi-1 (código CSD: *KUMXEW*; topología: *moc*) con un imidazol sin desprotonar y Zn:Imi-2 (*IMDZB02*; *zni*), en función del programa de calentamiento empleado. Tomando dichos resultados como referencia, en el presente apartado se analizan las fases, la cristalinidad y la pureza de muestras generadas mediante calentamiento por microondas.

Como se menciona en la introducción, la síntesis se realiza de la misma forma y se usan las mismas cantidades de reactivos de partida que en el capítulo 2. La única diferencia es el reactor, aquí se emplea un pesa-sustancias con tapa de vidrio.

En función de la velocidad de calentamiento se obtienen compuestos de distinto aspecto visual, como se puede observar en las imágenes de la Figura 3.4. El hecho de que en las muestras obtenidas aparezcan diferentes tonalidades se debe a que el calentamiento no es completamente homogéneo.

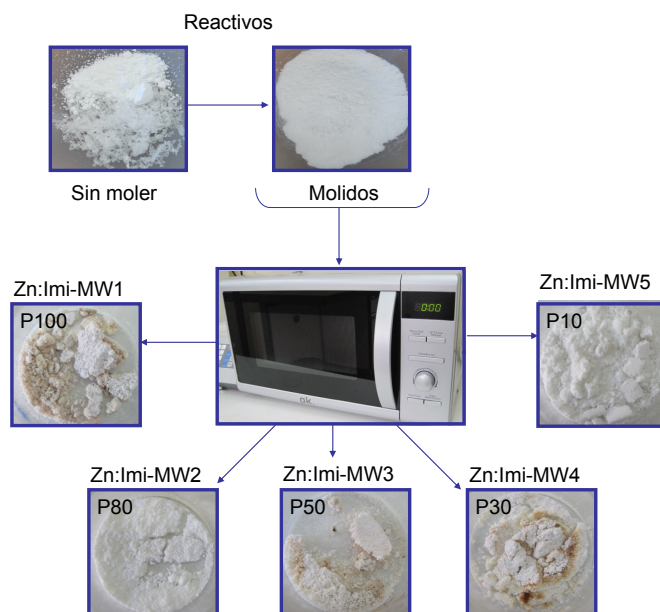


Figura 3.4. Aspecto físico de la mezcla de reactivos antes y después de moler, junto con los productos obtenidos después del calentamiento, así como, la codificación dada a cada uno.

El análisis de los patrones de difracción indica que todas las muestras preparadas por microondas están compuestas por una mezcla de dos fases de imidazolato de zinc (*IMDZB02*; *zni* y *IMDZB07*; *coi*) y un contenido significativo de ZnO. Si bien, el calentamiento convencional puede generar la fase *IMDZB02* mediante la reacción directa entre imidazol y ZnO (véase compuesto Zn:Imi-2-OH: capítulo 2 apartado 2.2), la generación de la segunda fase obtenida en microondas, *IMDZB07*, requiere del empleo de una molécula plantilla cuando se pretende preparar mediante calentamiento convencional (véase compuesto Zn:Imi:BuOH-OH: capítulo 2, apartado 2.3). A modo

comparativo, la Figura 3.5 muestra los difractogramas de las muestras Zn:Imi-MW3, Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH.

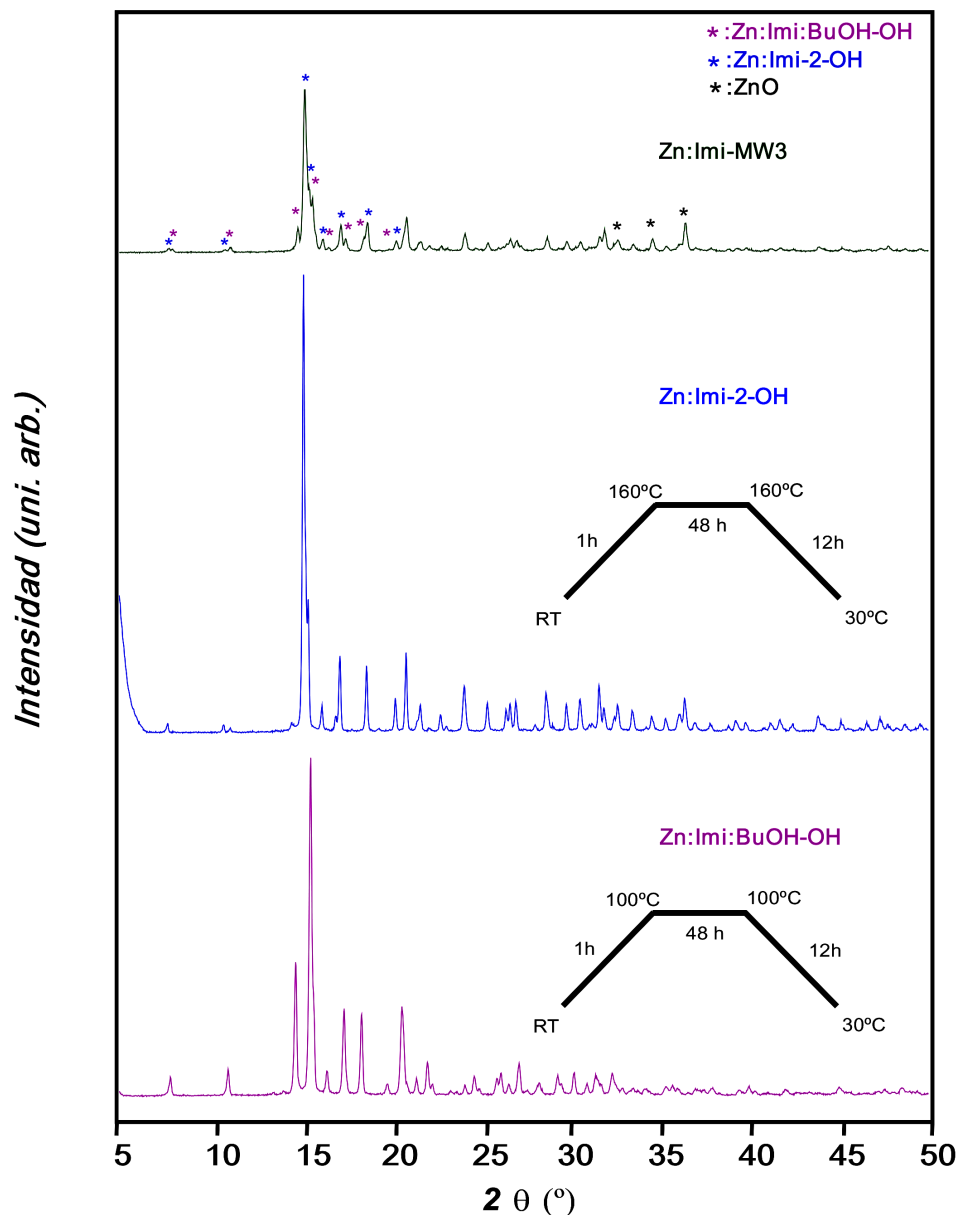


Figura 3.5. Difractogramas de la muestra Zn:Imi-MW3 y de las muestras de referencia Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH. En el patrón de difracción de la muestra Zn:Imi-MW3 se asignan las reflexiones correspondientes a cada fase de imidazolato de zinc por debajo de 20° . Por claridad, a ángulos mayores se omite la asignación de las reflexiones debido a su baja intensidad y a su solapamiento.

La comparación con los patrones de difracción de las muestras de referencia Zn:Imi-2-OH (*IMDZB02*) y Zn:Imi:BuOH-OH (*IMDZB07*), indica una menor cristalinidad para las muestras preparadas por microondas. En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas de rayos X en polvo de las cinco muestras sintetizadas mediante calentamiento por microondas.

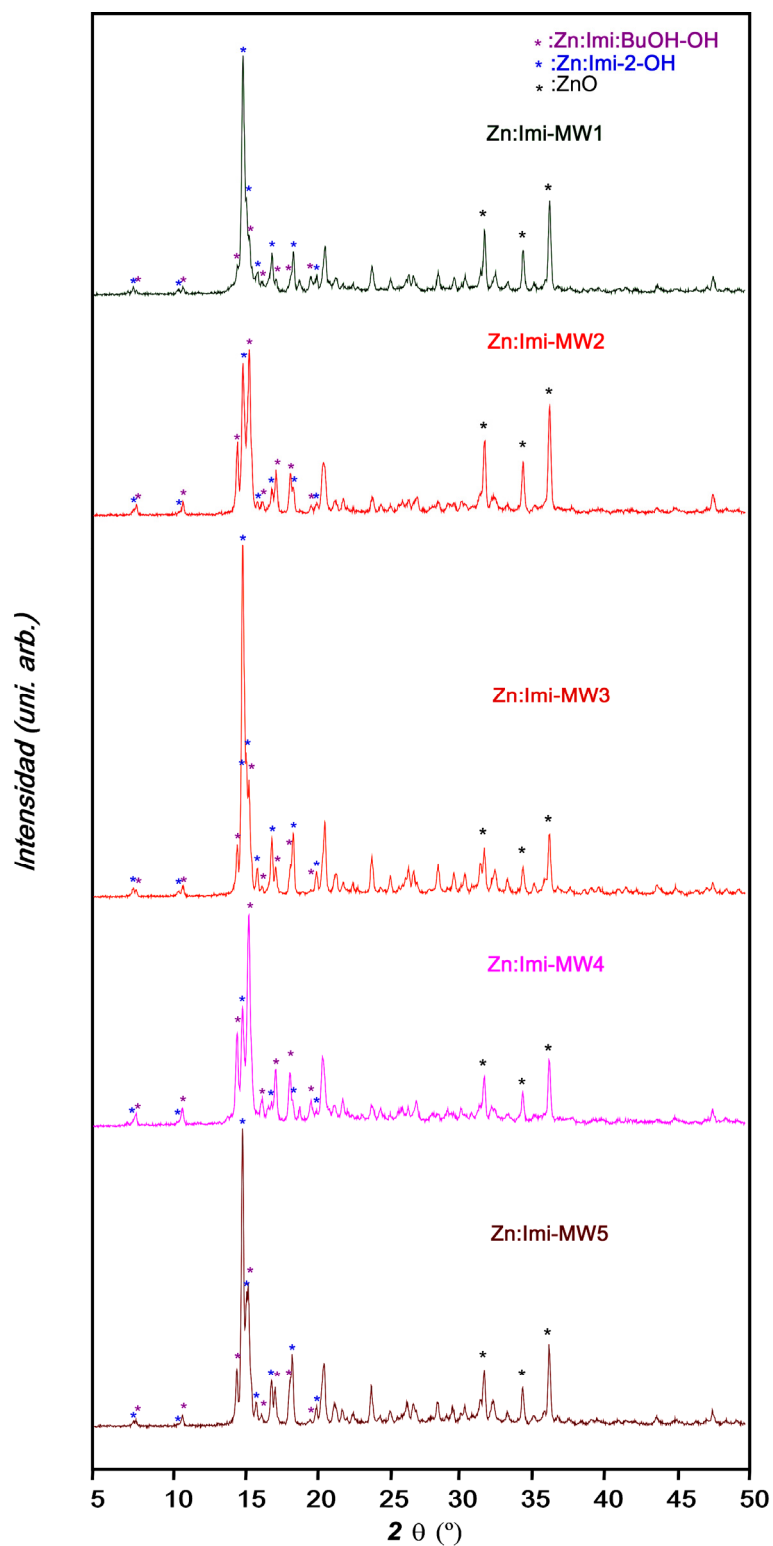


Figura 3.6. Difractogramas de las muestras Zn:Imi-MW1-5. En el patrón de difracción de estas muestras se asignan las reflexiones correspondientes a cada fase de Zn^{II}/imidazolato por debajo de 20°. Por claridad, a ángulos mayores se omite la asignación de las reflexiones debido a su baja intensidad y a su solapamiento.

La Figura 3.7 muestra los termogramas de una de las muestras obtenidas mediante calentamiento por microondas y de las muestras de referencia Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH. La Tabla 3.3 recoge los porcentajes de pureza y rendimiento de las mismas, así como, su temperatura de descomposición. Debido a que todas las muestras preparadas mediante irradiación microondas están compuestas por una mezcla de fases, el rendimiento calculado indica la cantidad neta de $[Zn(Imi)_2]_n$ formado (no atendiendo a su estado cristalino), y lo mismo ocurre, al referirse a la pureza de la muestra. Aunque en el sistema Zn^{II} /imidazolato la síntesis asistida por microondas proporciona menores rendimientos y purezas que la síntesis en horno convencional, la diferencia es pequeña, en especial, cuando se consideran los tiempos de síntesis (Zn:Imi-MW1-5: 6–60 min; Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH: ca. 48 h). De hecho, entre las muestras preparadas por irradiación microondas, la muestra que mayor rendimiento y pureza presenta, Zn:Imi-MW4, alcanza valores comparables a los obtenidos para las muestras de referencia Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH. Por otro lado, en lo referente a la estabilidad térmica, la temperatura de descomposición de las muestras Zn:Imi-MW2 y -MW3 es similar a la obtenida por calentamiento convencional. En el resto de las muestras se observa un ligero aumento de la temperatura de descomposición.

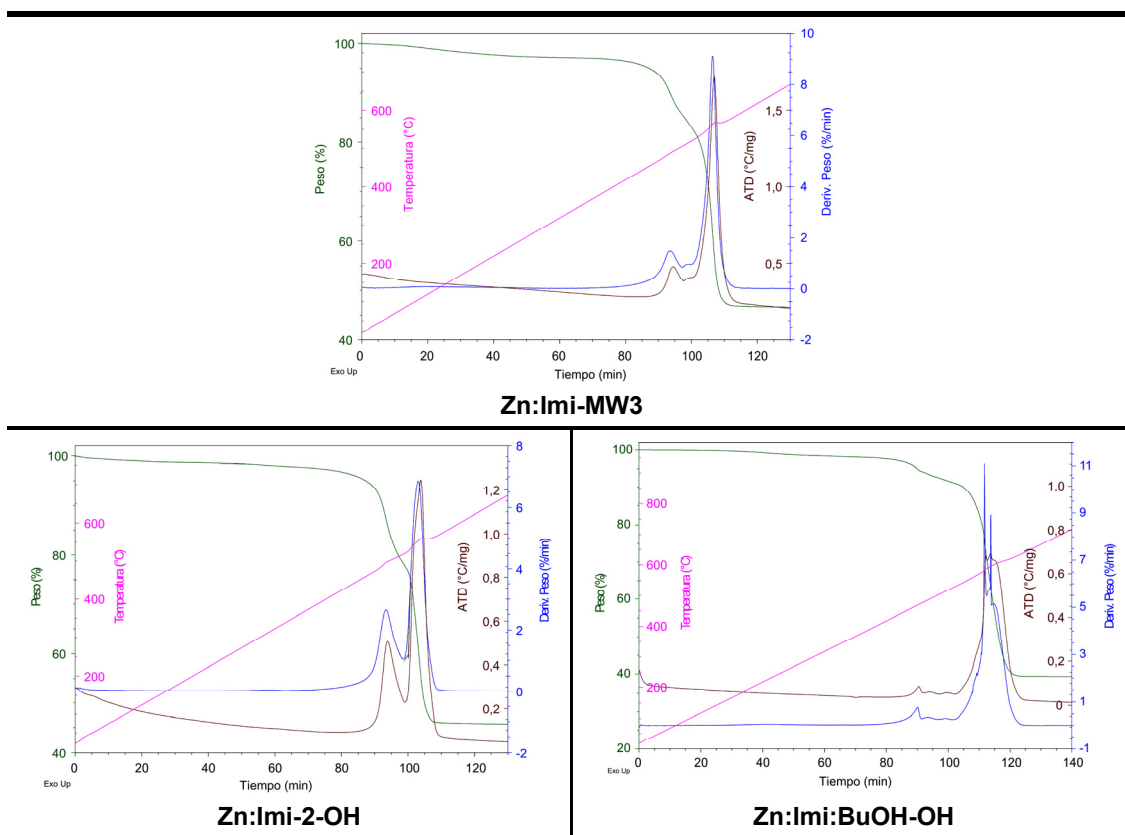


Figura 3.7. Termogramas de las muestras Zn:Imi-MW3, Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH.

Tabla 3.3. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras obtenidas mediante calentamiento por microondas del sistema Zn^{II}/imidazolato y de las muestras de referencia (Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH).^a

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	T_{descomposición} (°C)
Zn:Imi-2-OH	78,4	89,9	416
Zn:Imi:BuOH-OH	97,1	98,8	414
Zn:Imi-MW1	62,3	80,2	415
Zn:Imi-MW2	62,7	80,5	410
Zn:Imi-MW3	73,1	86,9	429
Zn:Imi-MW4	76,3	88,7	440
Zn:Imi-MW5	72,5	86,6	428

^a: el rendimiento se estima de la curva termogravimétrica del mismo modo que se ha realizado en el capítulo precedente. La pureza se calcula a partir del rendimiento.

Para concluir con este sistema se ha realizado el análisis espectroscópico de FTIR (Figura 3.8), comparándolo con el de las muestras de referencia tomadas para este sistema (Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH). Se puede observar que las bandas de las muestras a comparar coinciden razonablemente bien lo que nos permite descartar posibles degradaciones del imidazol durante el proceso de irradiación con microondas.

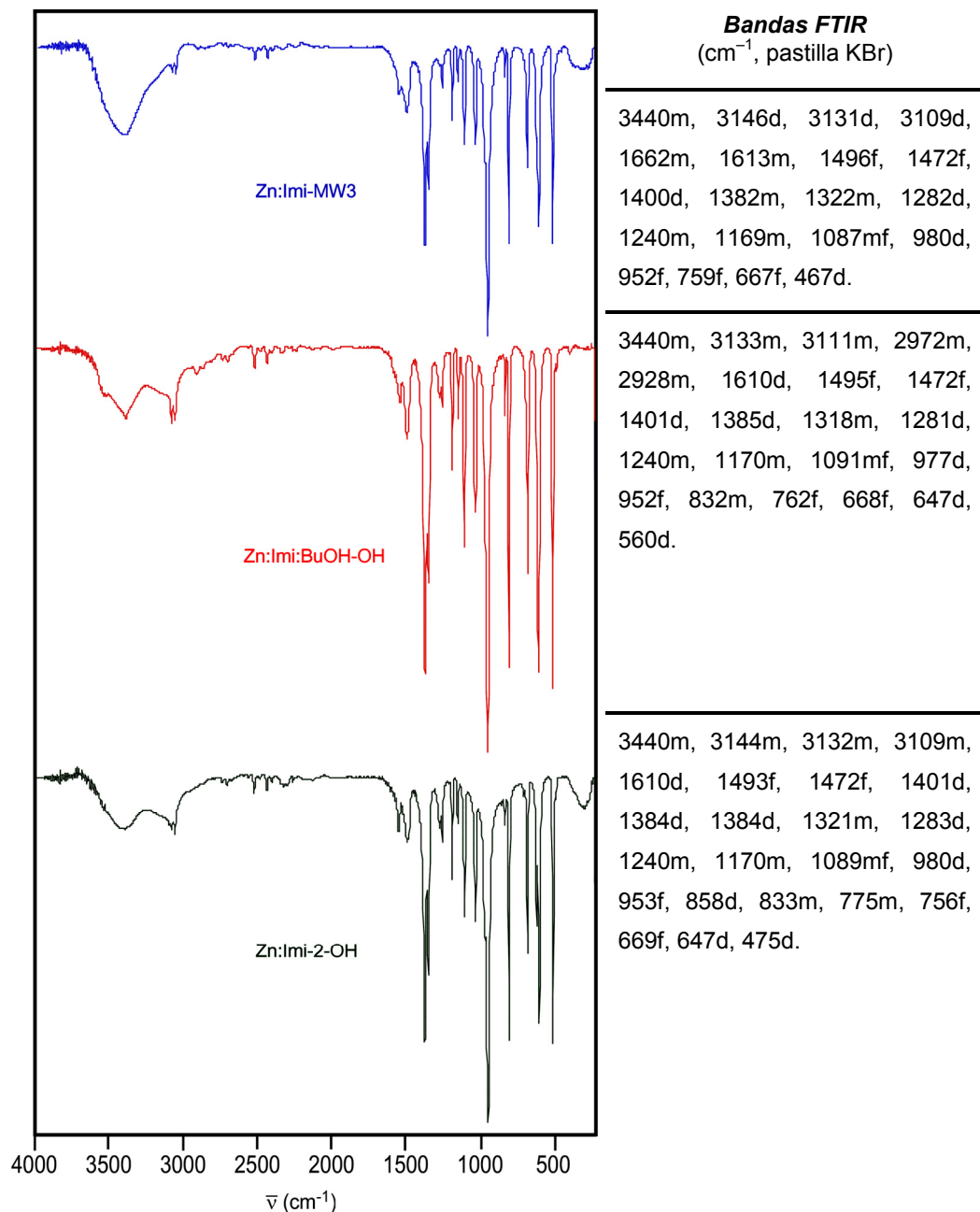


Figura 3.8. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Zn:Imi-MW3, Zn:Imi-2-OH y Zn:Imi:BuOH-OH.

3.3. Sistema M^{II} /imidazolato/plantilla (M^{II} : Zn, Co)

Analizados los resultados del anterior apartado, a continuación se procede a evaluar la capacidad del efecto plantilla para dirigir la estructura en el sistema M^{II} /imidazolato (M^{II} : Co y Zn) mediante la síntesis en ausencia de disolvente asistida por microondas. Los resultados se comparan con los obtenidos en el capítulo precedente.

En concreto, se ha escogido la piridina y la 4-metilpiridina como moléculas plantilla para analizar su influencia en la síntesis bajo irradiación microondas de los sistemas Zn^{II} /imidazolato y Co^{II} /imidazolato. La elección de estas plantillas se debe a que son las que mayor cambio estructural provocan, permitiendo además aislar por vez primera dos nuevas estructuras cristalinas (véanse fichas 8 y 11 en el capítulo 2 de los compuestos Zn:Imi:Py-OH y Co:Imi:4mPy-OH, respectivamente).

En el sistema Zn^{II} /imidazolato/piridina se observa que en las cinco muestras sintetizadas con los diferentes programas de calentamiento, se obtiene la fase correspondiente al compuesto Zn:Imi:Py-OH, junto con una segunda fase de Zn^{II} /imidazolato, cuya fase cristalina y cantidad varía según la muestra (Tabla 3.4). En la Figura 3.9 se presentan los difractogramas de las cinco muestras preparadas por microondas y se comparan con los difractogramas de los compuestos análogos obtenidos en el capítulo 2. Si bien, en todos los casos se genera la misma fase que la obtenida mediante calentamiento convencional ($\{[Zn(Imi)_2]_n \cdot 0,5Py\}_n$; *neb*), la reacción asistida por irradiación microondas es tan rápida que no toda la mezcla de reacción se ve influenciada por el efecto plantilla, haciendo que se generen otras fases compactas de Zn^{II} /imidazolato. Todas estas fases compactas han sido descritas en el capítulo 2, a excepción de la fase $[Zn(Imi)_2]_n$ correspondiente al análogo de cobalto con código CSD *IMZYCO* que aparece en la muestra Zn:Imi:Py-MW4 y de una fase cristalina no determinada en la muestra Zn:Imi:Py-MW2. Por otro lado, la reacción no ha sido completa, ya que, todos los difractogramas evidencian un contenido significativo de ZnO.

Tabla 3.4. Fases obtenidas en las síntesis de las muestras del sistema Zn^{II} /imidazolato/piridina.

Muestra	Mezcla de compuestos obtenidos
	Compuesto (Código CSD, topología)
Zn:Imi:Py-MW1	Zn:Imi:Py-OH (Este trabajo, ^a <i>neb</i>) + Zn:Imi-2-OH (<i>IMDZB02</i> , <i>zni</i>)
Zn:Imi:Py-MW2	Zn:Imi:Py-OH (Este trabajo, <i>neb</i>) + fase no determinada
Zn:Imi:Py-MW3	Zn:Imi:Py-OH (Este trabajo, <i>neb</i>) + Zn:Imi:BuOH (<i>IMDZB07</i> , <i>coi</i>)
Zn:Imi:Py-MW4	Zn:Imi:Py-OH (Este trabajo, <i>neb</i>) + --- (<i>IMZYCO</i> , <i>coi</i>)
Zn:Imi:Py-MW5	Zn:Imi:Py-OH (Este trabajo, <i>neb</i>) + Zn:Imi-1-OH (<i>KUMXEW</i> , <i>moc</i>)

^a: se trata de un compuesto de Zn(II) isoestructural al compuesto $\{[Co(Imi)_2] \cdot 0,5Py\}_n$ (*EQOBUH*).

A efectos comparativos la Figura 3.10 presenta los difractogramas de las muestras preparadas por irradiación microondas en el sistema Zn^{II} /imidazolato/piridina.

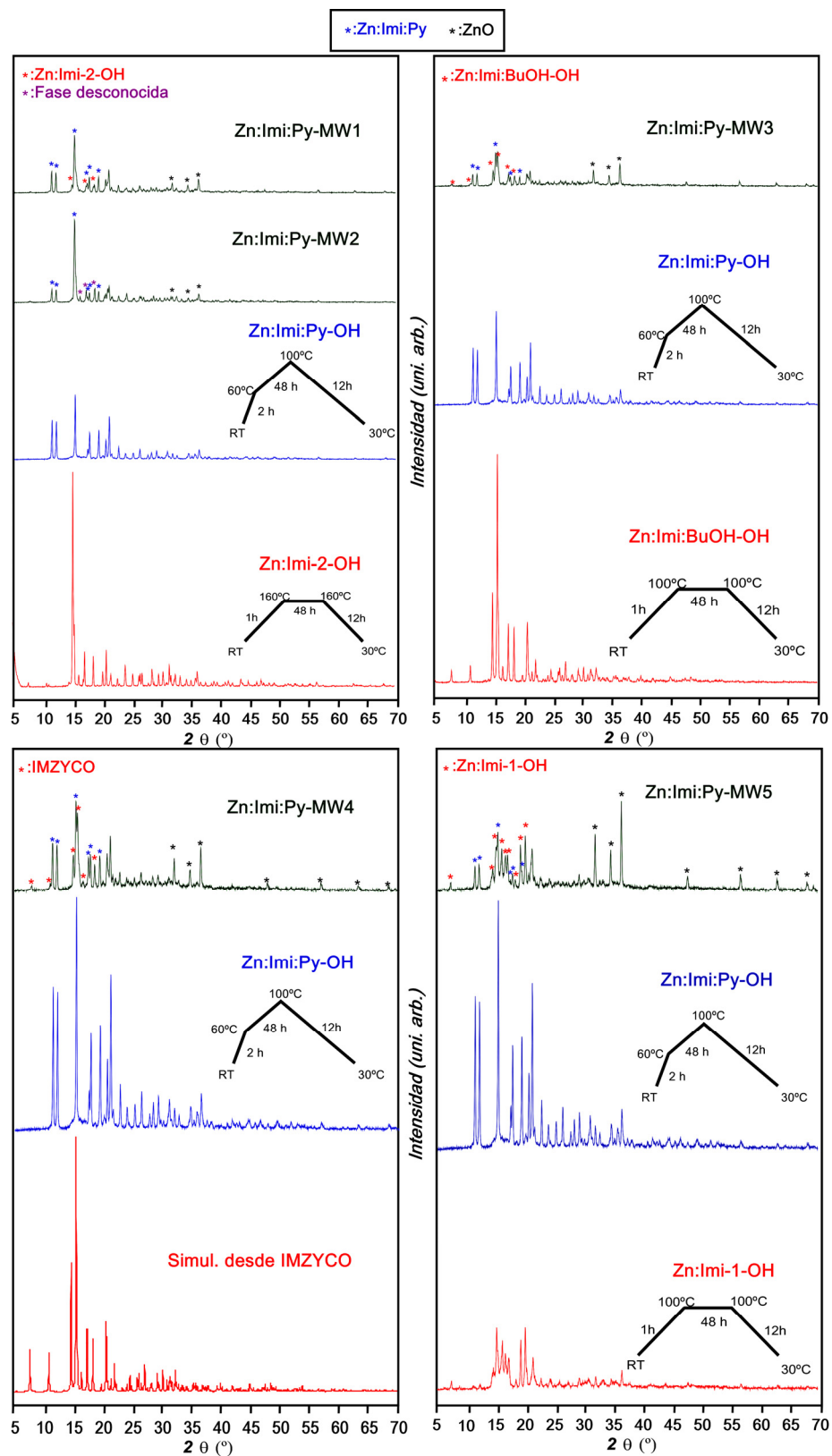


Figura 3.9. Comparativa de los difractogramas de las muestras Zn:Imi:Py-MW1-5 con los compuestos análogos obtenidos en el capítulo 2 para cada fase que compone la muestra. Además, se incluye el patrón simulado para el imidazolato de Zn(II) con código CSD IMZYCO.

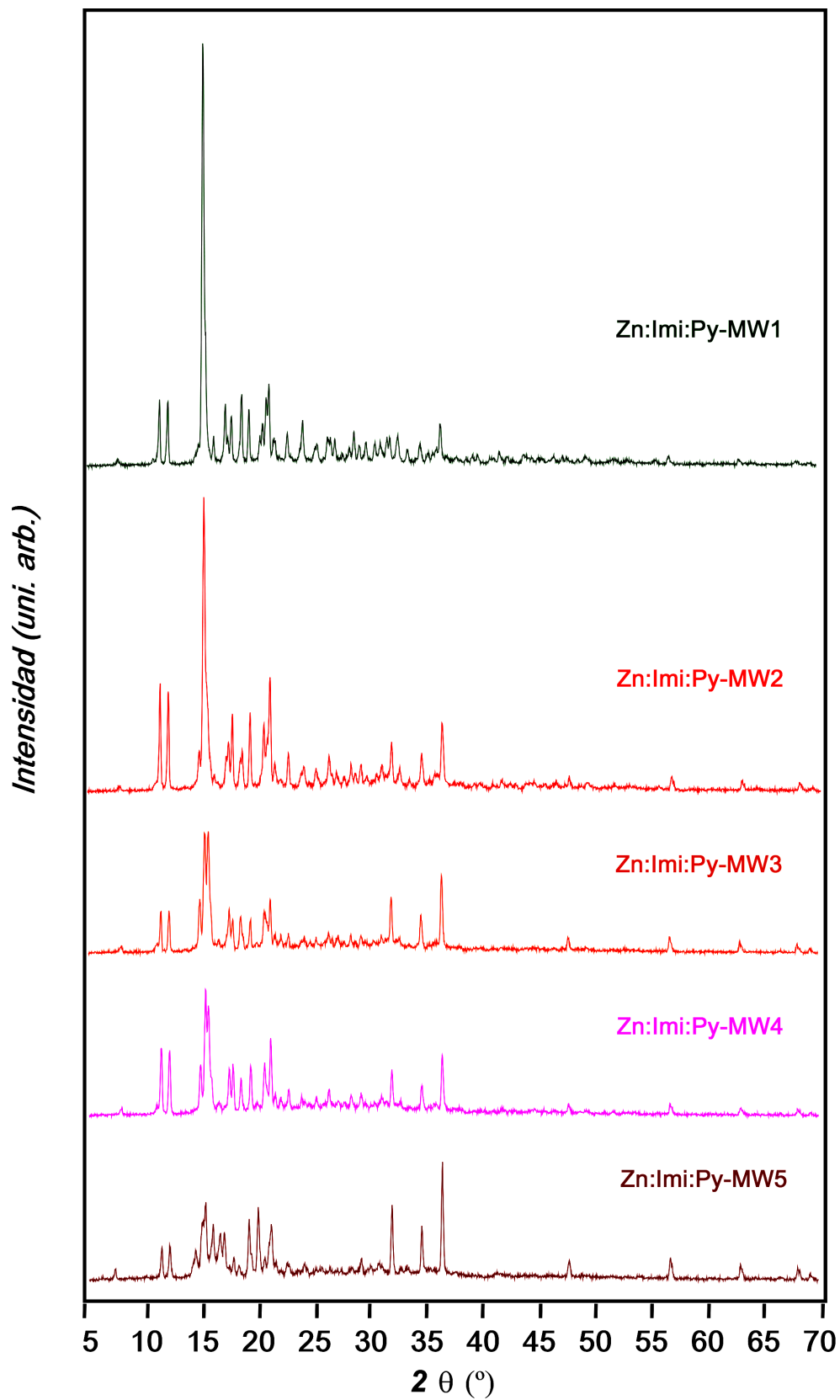


Figura 3.10. Difractogramas de las muestras Zn:Imi:Py-MW1-5.

Los resultados de la identificación de fases cristalinas para el sistema Co^{II} /imidazolato/4-metilpiridina se recogen en la Figura 3.11, mientras que la Figura 3.12 compara los patrones de difracción de todas las muestras preparadas por irradiación microondas. Los primeros cuatro programas de calentamiento (MW1–4) dan lugar a una fase compacta de $[\text{Co}(\text{Imi})_2]_n$ (CSD: *IMZYCO01*; topología: *zni*). Sin embargo, en la muestra preparada a mínima potencia y a mayor tiempo de irradiación (Co:Imi:4mPy-MW5), el efecto plantilla es eficiente generando la misma fase que la obtenida mediante calentamiento convencional (Co:Imi:4mPy-OH, este trabajo); código CSD: *DAYYIN*, topología: *nog*; véase ficha 11 capítulo 2). Los patrones de difracción permiten anticipar un rendimiento relativamente elevado, a excepción de la muestra Co:Imi:4mPy-MW5, en la que se detecta la presencia de hidróxido de cobalto(II).

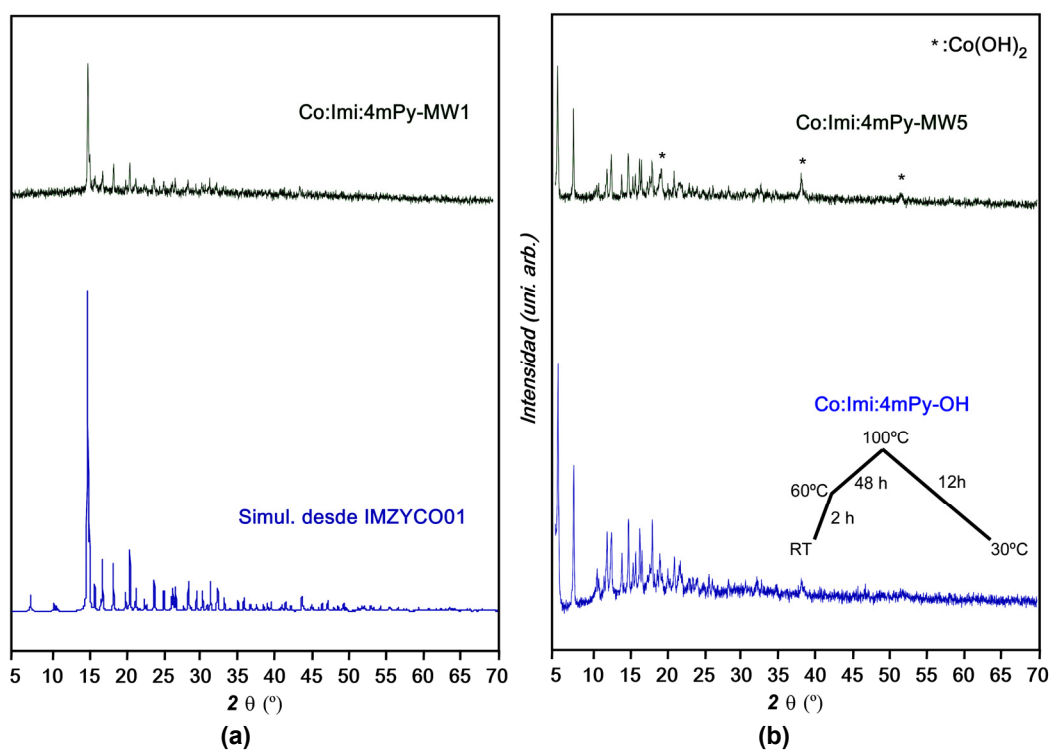


Figura 3.11. (a) Difractograma experimental de la muestra MW1 y simulado a partir del compuesto con código de la CSD *IMZYCO01*. (b) Difractogramas de las muestras Co:Imi:4mPy-MW5 y Co:Imi:4mPy-OH.

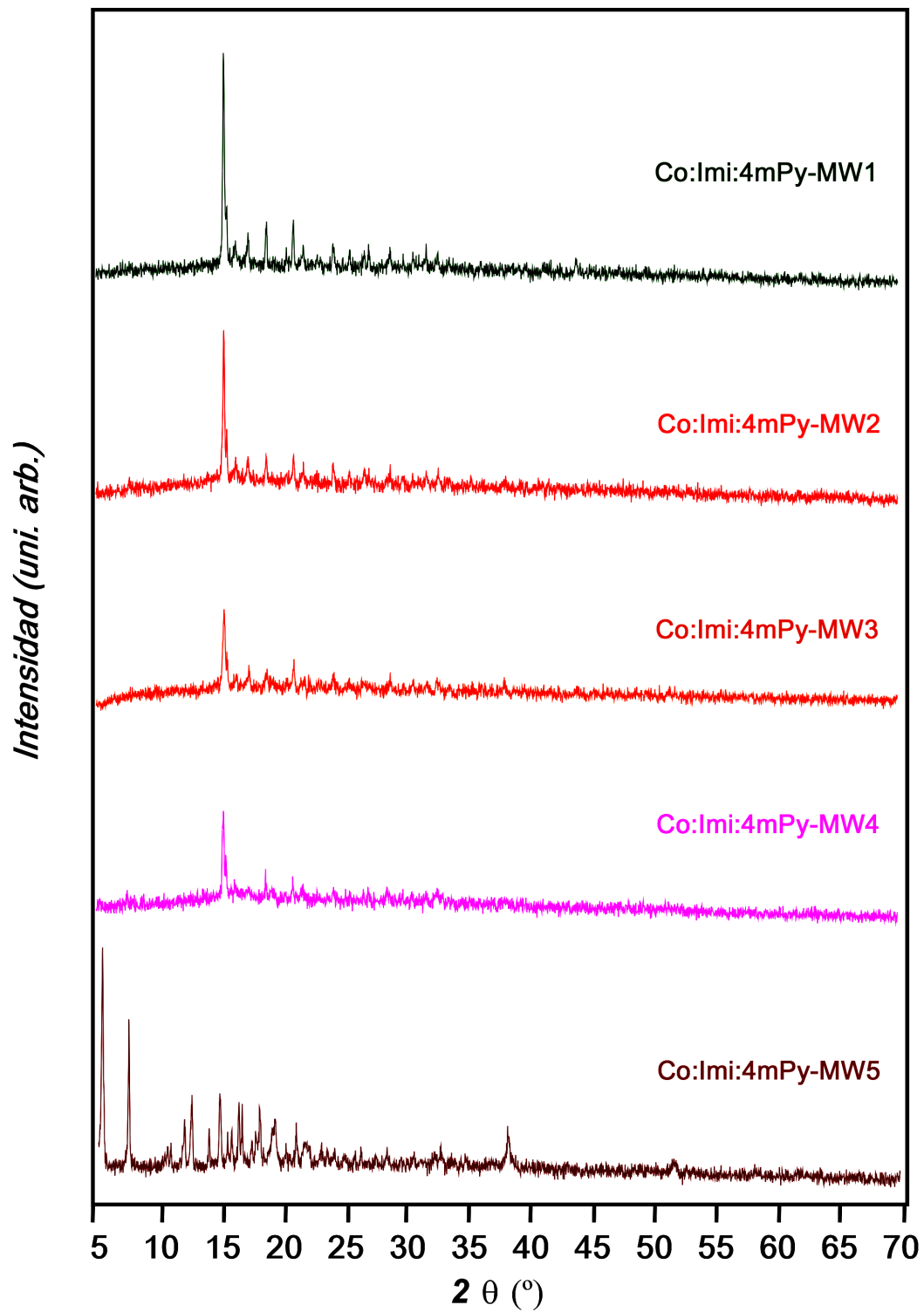


Figura 3.12. Difractogramas sobre las muestras del sistema Co^{II} /imidazolato/4-metilpiridina preparadas mediante irradiación microondas.

A la hora de completar la caracterización de los sistemas se ha procedido al estudio termogravimétrico (Figuras 3.13 y 3.14) comparando los resultados con los obtenidos en el capítulo anterior. Además, en las Tablas 3.4 y 3.5 se recogen los valores de los rendimientos, purezas y temperaturas de descomposición. Hay que tener en cuenta a la hora de analizar los resultados, que debido a que todas las muestras del sistema Zn^{II}/imidazolato/piridina preparadas por irradiación microondas presentan una mezcla de fases, de igual modo que en el anterior apartado, el rendimiento y pureza calculados hacen referencia al imidazolato de zinc(II) formado sin considerar la fase cristalina.

En comparación a las muestras de referencia, la irradiación microondas en el sistema Zn^{II}/imidazolato/piridina proporciona muestras con menor rendimiento, pureza y estabilidad térmica.

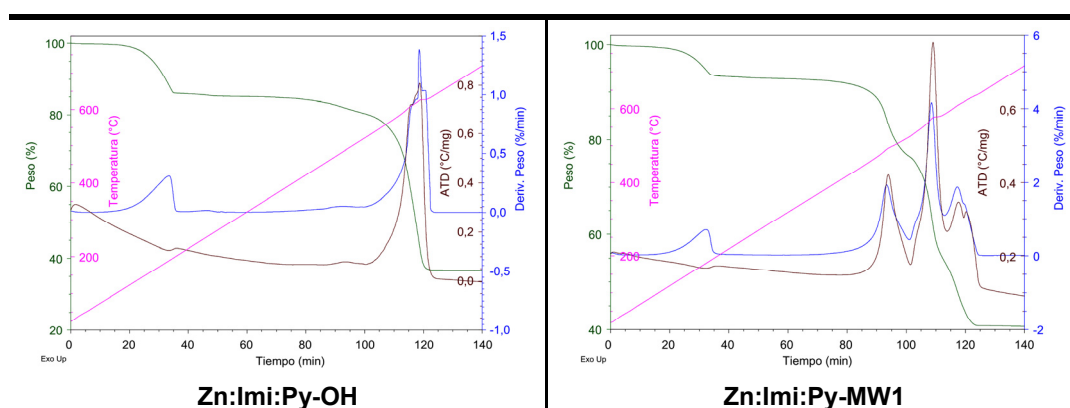


Figura 3.13. Termogramas de las muestras representativas del calentamiento convencional (Zn:Imi:Py-OH) y asistido por microondas (Zn:Imi:Py-MW1) para el sistema Zn^{II}/imidazolato/piridina.

Tabla 3.4. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras del sistema Zn^{II}/imidazolato/piridina obtenidas mediante irradiación microondas y de la muestra de referencia (Zn:Imi:Py-OH).

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	T _{descomposición} (°C)
Zn:Imi:Py-OH	92,4	96,8	518
Zn:Imi:Py-MW1	85,2	93,4	436
Zn:Imi:Py-MW2	71,5	86,0	422
Zn:Imi:Py-MW3	76,2	88,7	415
Zn:Imi:Py-MW4	68,4	84,1	429
Zn:Imi:Py-MW5	65,8	78,2	435

En el sistema Co^{II} /imidazolato/4-metilpiridina, como se ha comentado anteriormente, el efecto de la irradiación microondas ha dado lugar a dos fases de imidazolato de cobalto(II) (la fase correspondiente al código de la CSD *IMYZCO* para las muestras MW1–4 y *Co:Imi:4mPy-OH* para la muestra MW5). Por esta razón, a la hora de analizar los resultados termogravimétricos se procede de la misma forma que para el sistema anterior. Es decir, el rendimiento y pureza calculados hacen referencia al imidazolato de cobalto(II) formado sin considerar la fase cristalina. De esta forma, cuando comparamos con la muestra de referencia se observa que los rendimientos y purezas son del mismo orden para las muestra *Co:Imi:4mPy-MW1–4* mientras que para la muestra *Co:Imi:4mPy-MW5* se obtienen valores muy inferiores.

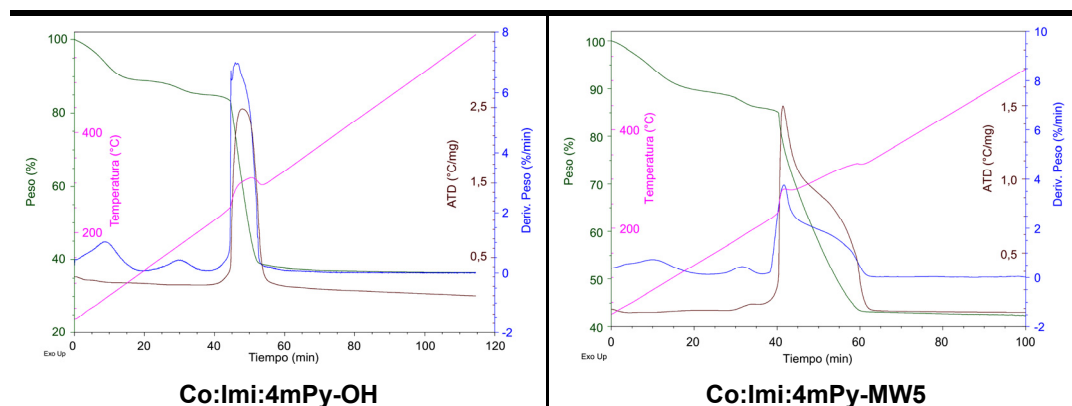


Figura 3.14. Termogramas de las muestras representativas del calentamiento convencional (*Co:Imi:4mPy-OH*) y asistido por microondas (*Co:Imi:4mPy-MW5*) para el sistema Co^{II} /imidazolato/4-metilpiridina.

Tabla 3.5. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras obtenidas mediante calentamiento por microondas del sistema Co^{II} /imidazolato/4-metilpiridina y de la muestra referencia (*Co:Imi:4mPy-OH*).

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	$T_{\text{descomposición}}$ (°C)
<i>Co:Imi:4mPy-OH</i>	96,3	98,2	262
<i>Co:Imi:4mPy-MW1</i>	97,4	98,7	290
<i>Co:Imi:4mPy-MW2</i>	96,6	98,3	290
<i>Co:Imi:4mPy-MW3</i>	96,6	98,3	280
<i>Co:Imi:4mPy-MW4</i>	96,6	98,3	282
<i>Co:Imi:4mPy-MW5</i>	66,8	80,5	236

Las Figuras 3.15 y 3.16 muestran los espectros FTIR para muestras representativas de los sistemas estudiados en este apartado, sintetizadas mediante calentamiento convencional y por microondas.

En general, existe un buen acuerdo entre las bandas de los imidazolatos preparados, por lo que puede descartarse la degradación del imidazol o de la molécula plantilla durante el proceso de irradiación con microondas. En los compuestos Co:Imi:4mPy-MW5 y Co:Imi:4mPy-OH, el desacuerdo entre las intensidades de los picos a 3667 y 487 cm^{-1} , correspondientes a la presencia de $\text{Co}(\text{OH})_2$, se debe a las diferencias en el rendimiento de cada uno de los métodos de calentamiento.

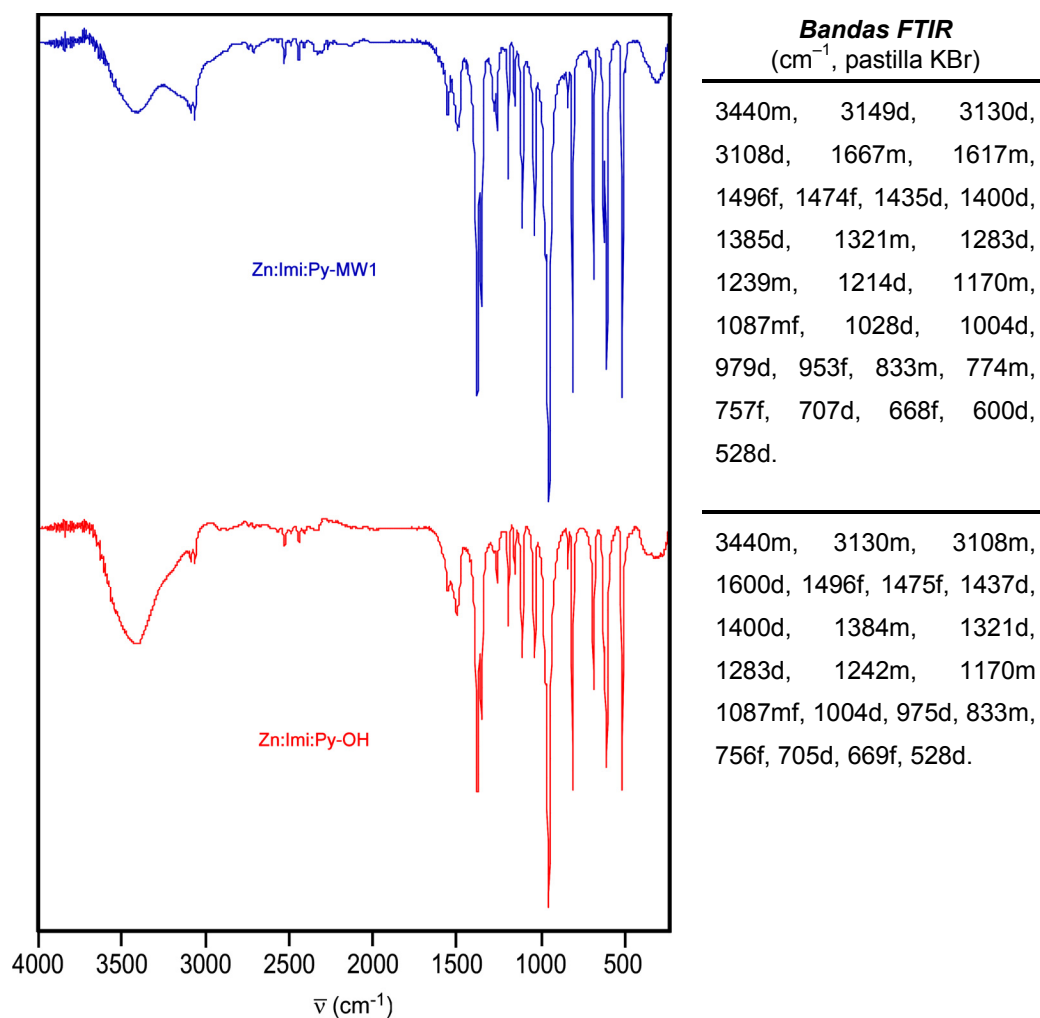


Figura 3.15. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Zn:Imi:Py-OH y Zn:Imi:Py-MW1.

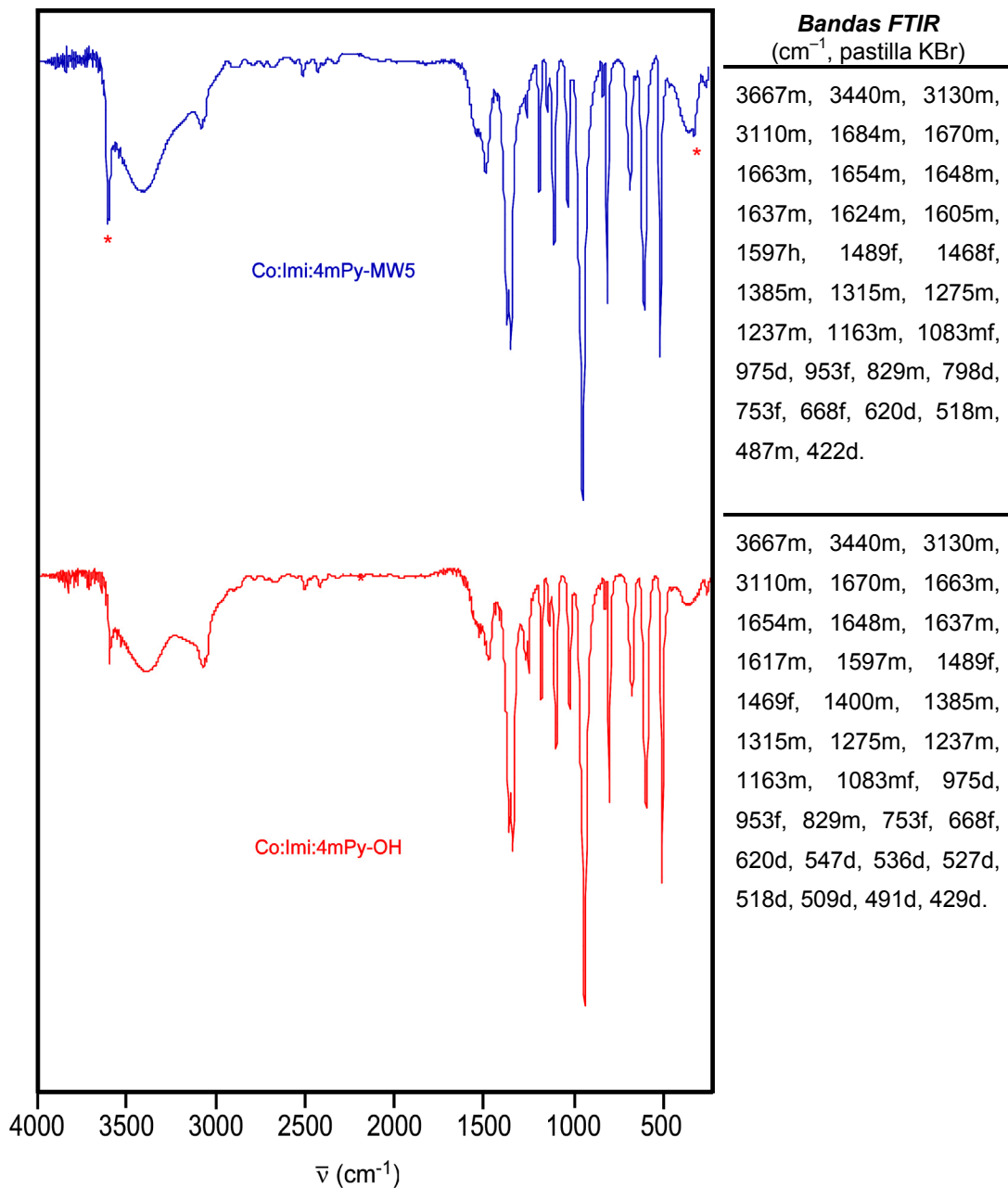


Figura 3.16. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Co:Imi:4mPy-OH y Co:Imi:4mPy-MW5. El asterisco hace referencia a los picos característicos del $\text{Co}(\text{OH})_2$.

3.4. Sistema $M^{II}/2$ -metilimidazolato (M^{II} : Zn, Co)

En este apartado se va a estudiar el método en ausencia de disolvente mediante calentamiento por microondas en dos sistemas, $Zn^{II}/2$ -metilimidazolato y $Co^{II}/2$ -metilimidazolato (mlmi: 2-metilimidazolato), y se procederá a compararlo con los resultados obtenidos en el capítulo anterior. El objetivo es obtener la fase del compuesto Zn:mlmi-OH (ZIF-8; código CSD: *TUDHUW*; topología: *sod*) para el Zn y del compuesto Co:mlmi-OH (ZIF-67; CSD: *GITTOT01*; topología: *sod*) para el Co. Salvo por el método de calentamiento, el procedimiento de síntesis y las cantidades de reactivos utilizadas son los mismos que en el capítulo anterior.

Cuando se emplean potencias de irradiación microondas entre el 50 y el 100% de la capacidad neta de equipo empleado (700 W), la reacción que se produce al sintetizar el compuesto Zn:mlmi es muy exotérmica, hasta el punto que el calor generado hace que la mayoría del 2-metilimidazol sublime antes de reaccionar con el ZnO y posteriormente, éste cristalice en las paredes del recipiente empleado (Figura 3.17). Tras lavar las muestras obtenidas, los difractogramas de rayos X revelan la formación de la fase sodalítica de 2-metilimidazolato de zinc(II), aunque se obtiene con un rendimiento inferior al 17% en base al metal (Figura 3.18). En un nuevo intento, se empleó arena de sílice para dispersar la mezcla de reacción y tratar de disminuir el efecto del calor generado en la reacción, pero esta modificación fue ineficiente y nuevamente la mayor parte del 2-metilimidazol volvió a volatilizarse.

Por otro lado, potencias de irradiación inferiores (< 50%) no consiguen calentar la muestra lo suficiente como para que el 2-metilimidazol funda y, por tanto, la reacción no tiene lugar.



Figura 3.17. Imagen de los cristales de 2-metilimidazol condensados en las paredes del reactor de PTFE después de su sublimación en la síntesis del ZIF-8 mediante calentamiento por microondas.

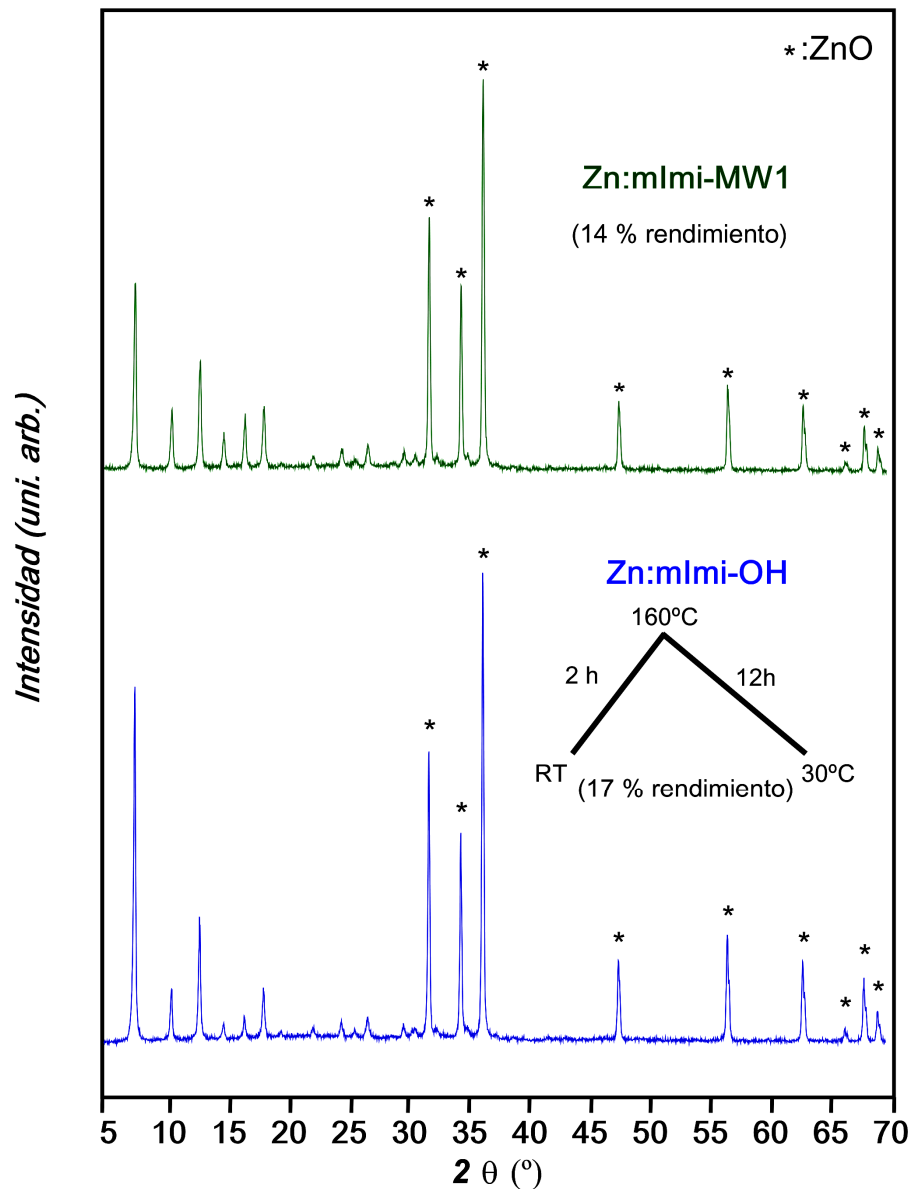


Figura 3.18. Difractogramas de dos muestras de ZIF-8 preparadas mediante irradiación microondas y por calentamiento convencional. Por razones comparativas, la muestra correspondiente al calentamiento convencional corresponde a una síntesis que proporcionó un bajo rendimiento (capítulo 2, apartado 2.1.4).

En el sistema Co^{II} /2-metilimidazolato la reacción asistida por microondas no es tan violenta y permite que la formación del esqueleto metal-orgánico transcurra de forma satisfactoria. Al comparar los patrones de difracción de las muestras generadas mediante los dos tipos de calentamiento, se concluye que la irradiación microondas genera también la fase sodalítica (código CSD: *GITOT01*) (Figura 3.19).

El efecto de la velocidad de calentamiento en la síntesis de los diferentes sistemas sobre la cristalinidad de los compuestos obtenidos es un hecho confirmado en el capítulo anterior. En concreto, en este sistema, la reducción de la velocidad de calentamiento en

un horno convencional da lugar a un aumento de la cristalinidad. Sin embargo, en las síntesis asistidas por microondas no se observa una tendencia clara (Figura 3.20). De hecho, la muestra preparada a máxima potencia y mínimo tiempo de reacción es la que mayor cristalinidad presenta. La comparación de los dos métodos de calentamiento en las síntesis en ausencia de disolvente evidencia que en todos los casos estudiados la irradiación microondas genera muestras de menor cristalinidad que el calentamiento convencional. Además, se puede predecir que el rendimiento obtenido es también menor, ya que todos los difractogramas evidencian un contenido significativo de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

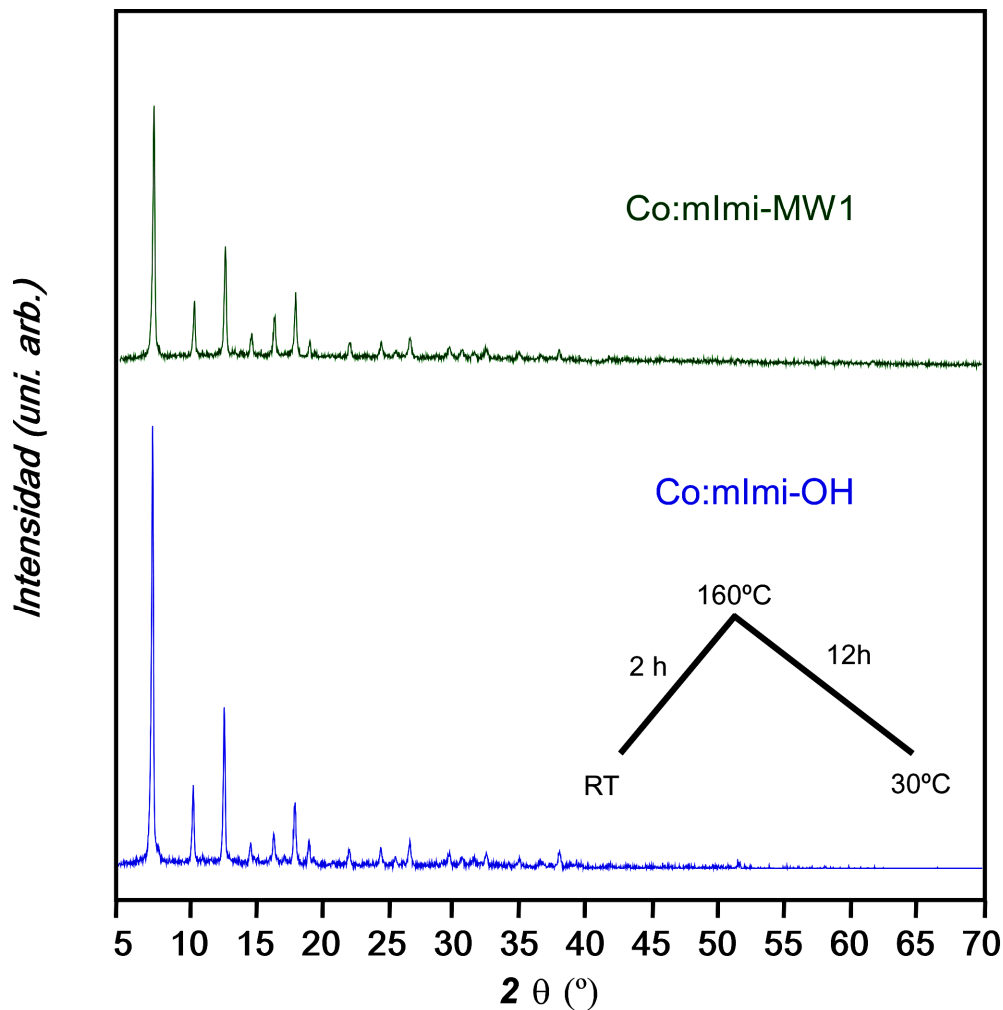


Figura 3.19. Difractogramas de dos muestras de ZIF-67 preparadas mediante irradiación microondas y por calentamiento convencional.

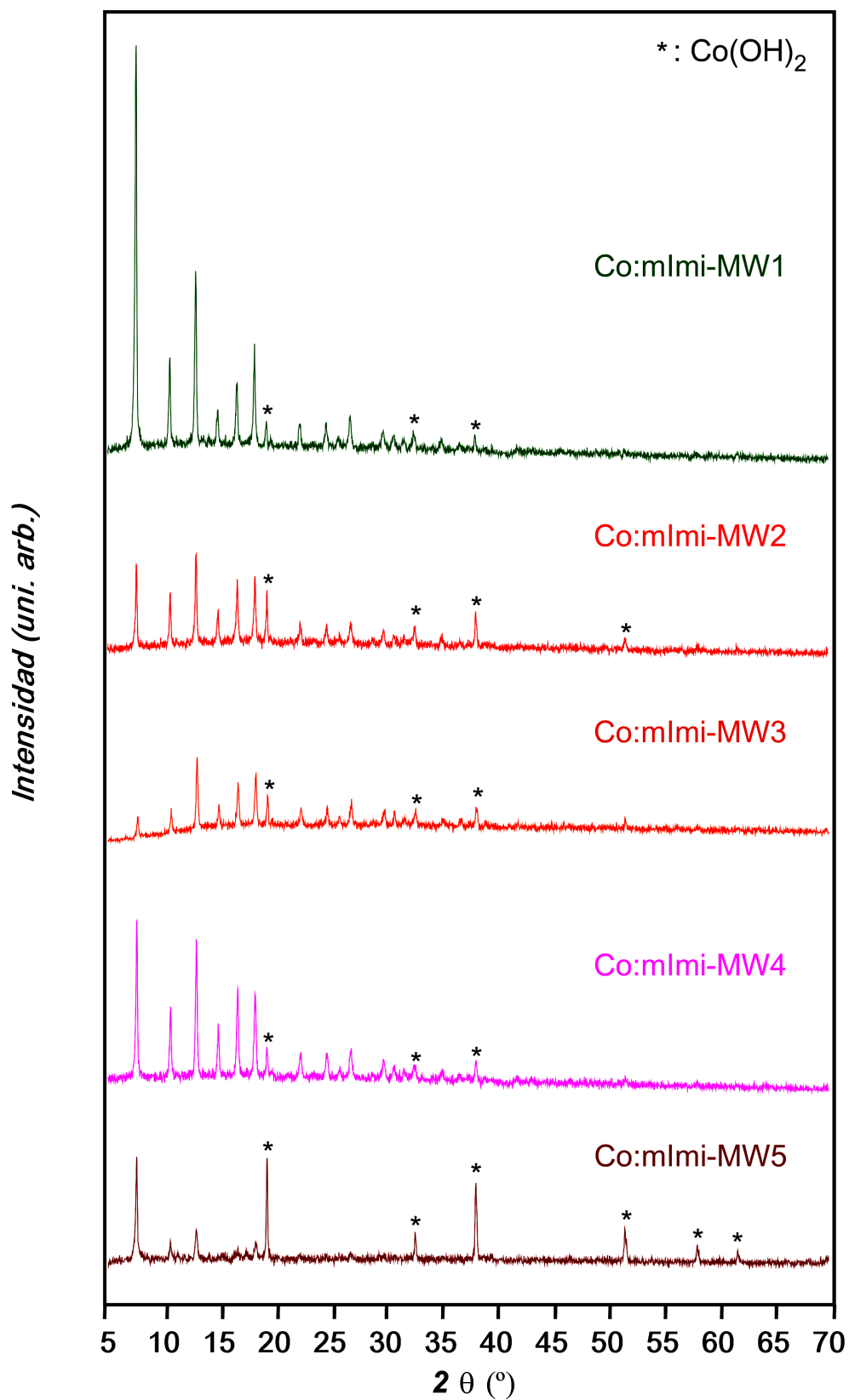
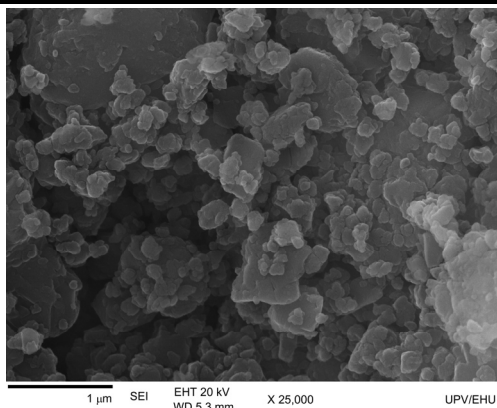
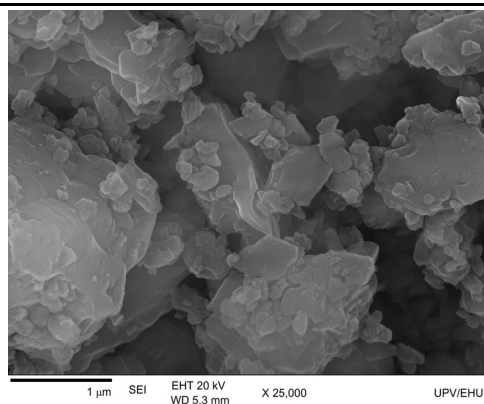


Figura 3.20. Difractogramas sobre las muestras del sistema $\text{Co}^{\text{II}/2}$ -metilimidazolato sintetizadas mediante irradiación microondas.

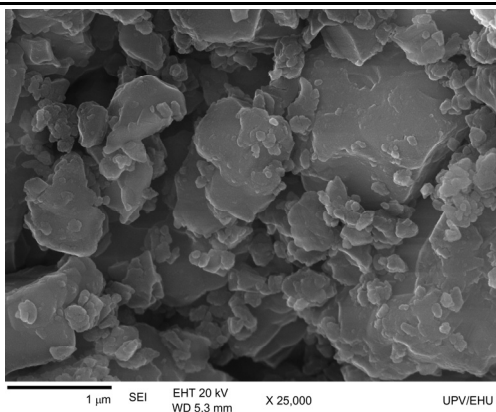
Las imágenes de microscopía electrónica de barrido, SEM, tomadas a 25 kX aumentos (Figura 3.21) no son lo suficientemente concluyentes para afirmar que una muestra es más cristalina que otra, debido a que en todas las micrografías de las muestras preparadas, tanto por calentamiento convencional (Co:mImi-OH) como por microondas (Co:mImi-MW1 y Co:mImi-MW2), se observan partículas submicrométricas fuertemente agregadas.



Co:mImi-OH



Co:mImi-MW1



Co:mImi-MW2

Figura 3.21. Imágenes de SEM a 25 kX aumentos de las muestras de Co:mImi (ZIF-67) preparadas por calentamiento convencional y por calentamiento por microondas.

En la Figura 3.22 se presentan los termogramas de dos muestras representativas preparadas mediante calentamiento convencional (Co:mlmi-OH) e irradiación microondas (Co:mlmi-MW1). Los datos extraídos (rendimiento, pureza y temperatura de descomposición) del estudio termogravimétrico se recogen en la Tabla 3.6.

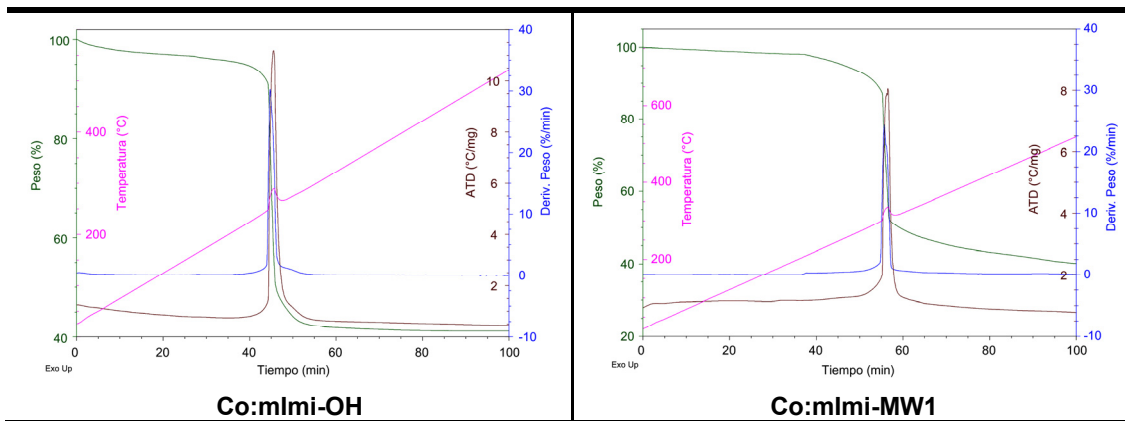


Figura 3.22. Termogramas de dos muestras representativas preparadas mediante calentamiento convencional (Co:mlmi-OH) e irradiación microondas (Co:mlmi-MW1) para el sistema Co^{II} -metilimidazolato.

Tabla 3.6. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras preparadas mediante irradiación microondas del sistema Co^{II} -metilimidazolato y de la muestra de referencia (Co:mlmi-OH).

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	$T_{\text{descomposición}} (^{\circ}\text{C})$
Co:mlmi-OH	88,1	94,6	284
Co:mlmi-MW1	75,7	88,1	302
Co:mlmi-MW2	73,6	86,9	287
Co:mlmi-MW3	70,3	84,9	297
Co:mlmi-MW4	68,2	83,6	289
Co:mlmi-MW5	51,7	71,8	280

Los datos expuestos en la anterior tabla muestran que la síntesis asistida por microondas genera menores valores de rendimiento (52-76%) y pureza (72-88%) que los que proporciona el calentamiento convencional en la muestra Co:mlmi-OH (ca. 88 y 95%). La estabilidad térmica de las muestras sintetizadas mediante irradiación microondas varía entre 280 y 302 $^{\circ}\text{C}$, según el programa de calentamiento empleado.

En la Figura 3.23 se muestran los espectros de FTIR de dos muestras representativas preparadas mediante calentamiento convencional (Co:mlmi-OH) e irradiación microondas (Co:mlmi-MW1). Comparándolos, se observa que nuevamente las bandas concuerdan bastante bien, lo que indica que se puede descartar la formación de subproductos de degradación del 2-metilimidazol.

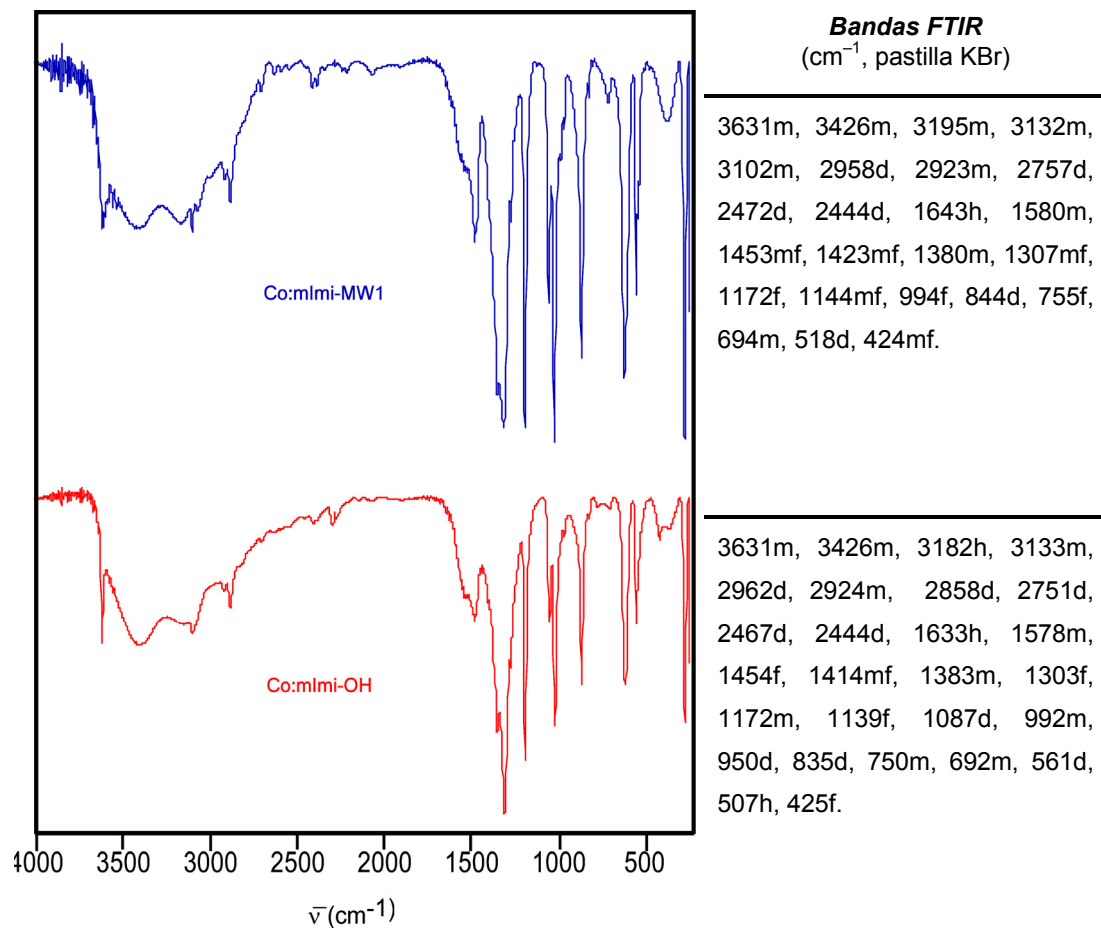


Figura 3.23. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Co:mlmi-OH y Co:mlmi-MW1.

3.5. Sistema Cu^{II}/trimesato

Tras haber evaluado el método de síntesis en ausencia de disolvente mediante calentamiento por microondas en sistemas metal^{II}/azolato, en el presente apartado se probará la eficiencia de esta metodología sobre el sistema Cu^{II}/trimesato. El objetivo propuesto es obtener la fase correspondiente al compuesto comúnmente llamado HKUST-1 (MOF-199, código CSD: *UVPIZ*, topología: *tbo*), como ya se consiguió en el capítulo anterior (Cu:Btc-OH). A lo largo de este capítulo se han mostrado los resultados obtenidos en tiempos relativamente cortos (6–60 min) sobre sistemas metal^{II}/azolato, logrando preparar un compuesto microporoso de especial relevancia (ZIF-67). Por ello, es también interesante, debido a las potenciales aplicaciones del HKUST-1⁸, sintetizarlo mediante este método. De esta forma, los menores tiempos de reacción que impone el calentamiento asistido por microondas permitiría un abaratamiento en los costes de producción.

El procedimiento de síntesis es el mismo que el empleado en sistemas precedentes de este capítulo, el cual se detalla en la Figura 3.3 y en la Tabla 3.2. Las cantidades de los reactivos y el tratamiento previo al calentamiento de los mismos es el que se ha utilizado en el capítulo anterior, siendo la única diferencia el reactor empleado (un pesa-sustancias con tapa de vidrio en este caso).

La Figura 3.24 compara los difractogramas de muestras representativas preparadas mediante irradiación microondas (Cu:Btc-MW2) y calentamiento convencional (Cu:Btc-OH, muestra de referencia). Como se observa la irradiación microondas también genera la fase correspondiente al HKUST-1 o MOF-199, pero la cristalinidad es mucho menor que la conseguida mediante calentamiento convencional.

⁸ (a) Raganati, F y col.: *Chem. Eng. J.* **2014**, *239*, 75; (b) Moellmer, J. y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, *138*, 140; (c) Britt, D. y col.: *Pro. Nalt. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 11623; (d) Ahmed, I. y Jhung, S. H.: *Mater. Today.* **2014**, *17*, 136; (e) Ke, F. y col.: *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3843; (f) Jiang, D. y col.: *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 602; (g) Dhakshinamoorthy, A. y col.: *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 324.

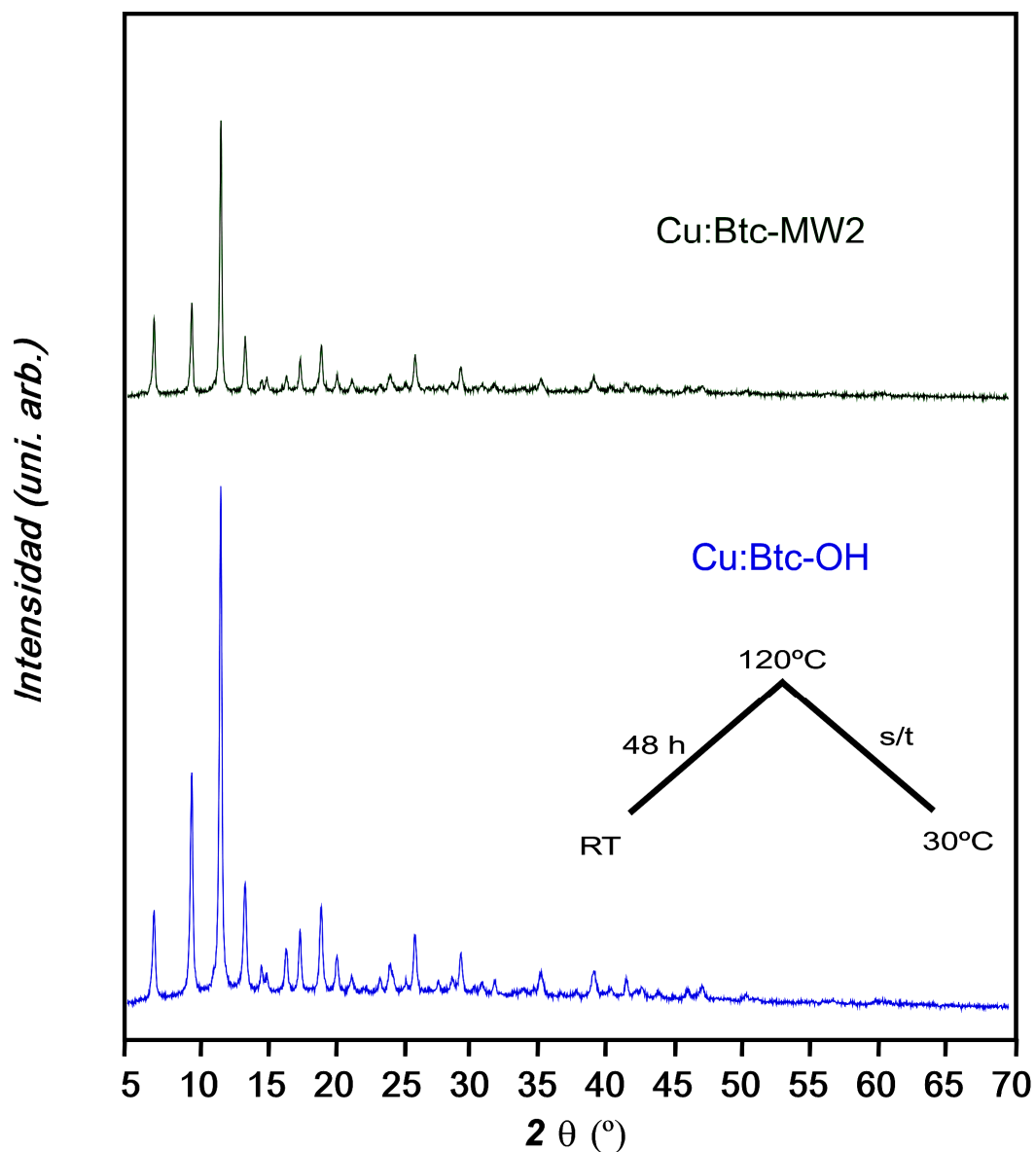


Figura 3.24. Difractogramas del compuesto Cu:Btc preparado mediante irradiación microondas (Cu:Btc-MW2) y por calentamiento convencional (Cu:Btc-OH).

La Figura 3.25 presenta los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas con los cinco programas de calentamiento MW1-5. Como se puede ver, en todos los casos se obtiene la misma fase, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ (MOF-199). La cristalinidad varía de forma irregular según se va cambiando el programa de calentamiento, siendo la muestra preparada con el segundo programa (MW2; potencia: 80%; tiempo: 7,5 min) la más cristalina.

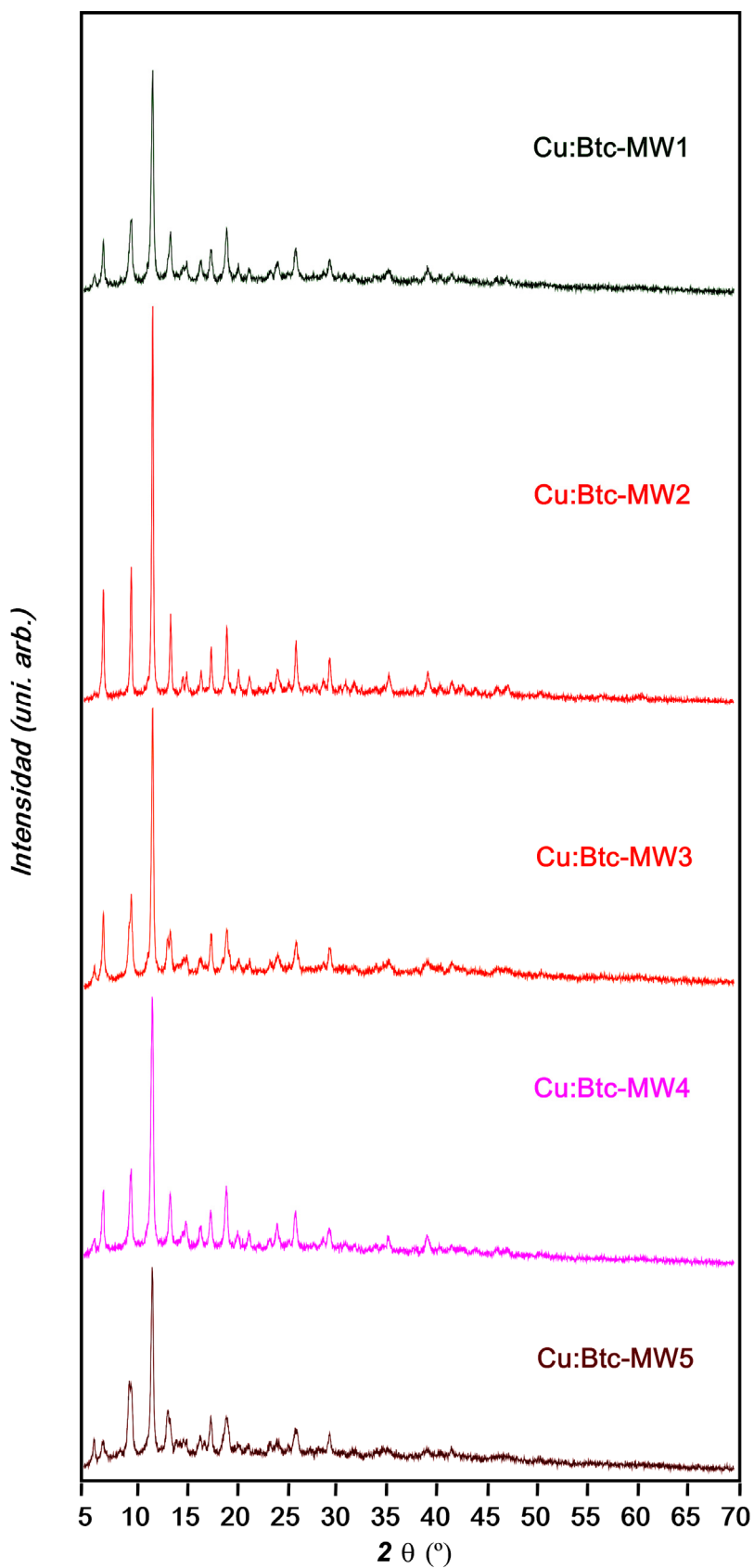


Figura 3.25. Difractogramas sobre muestra policristalina del sistema Cu^{II}/trimesato preparado bajo los programas de calentamiento MW1–5.

La Figura 3.26 recoge los termogramas de las muestras Cu:Btc-MW4 y Cu:Btc-OH, como casos representativos de los dos métodos de calentamiento. En la Tabla 3.8 se presentan una comparativa de los valores de rendimiento y pureza, así como, las temperaturas de descomposición.

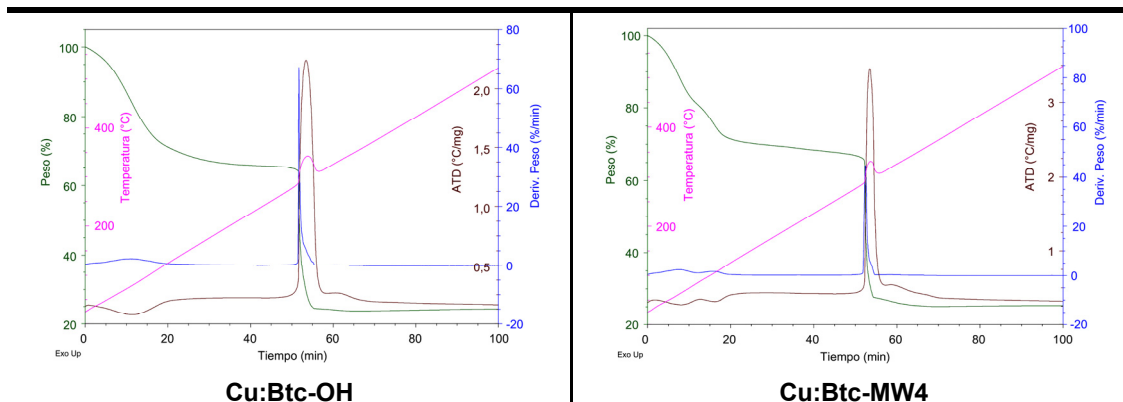


Figura 3.26. Termogramas de las muestras del sistema Cu^{II}/trimesato preparadas mediante calentamiento convencional (Cu:Btc-OH) e irradiación microondas (Cu:Btc-MW4.)

Tabla 3.8. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras del sistema Cu^{II}/trimesato sintetizadas mediante calentamiento por microondas y de la muestra de referencia (Cu:Btc-OH).

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	T _{descomposición} (°C)
Cu:Btc-OH	99,3	99,9	288
Cu:Btc-MW1	97,1	99,6	295
Cu:Btc-MW2	88,8	98,4	296
Cu:Btc-MW3	96,8	99,6	294
Cu:Btc-MW4	97,3	99,6	292
Cu:Btc-MW5	91,5	98,8	284

La temperatura de descomposición es similar en todas las muestras, siendo un poco mayor en aquellas sintetizadas en microondas. Ambos métodos de calentamiento proporcionan muestras con elevados rendimientos y gran pureza. No obstante, la cristalinidad de las muestras preparadas mediante irradiación microondas es algo más baja. Pese a ello, el valor de los resultados obtenidos en la síntesis asistida por microondas lo refuerzan los tiempos de reacción empleados, los cuales son marcadamente menores (MW: 6–60 min; OH: 24–48 h)

A continuación, y para completar la caracterización de las muestras del sistema Cu^{II}/trimesato, se comparan los espectros FTIR de los compuestos Cu:Btc-OH y Cu:Btc-MW2 (Figura 3.27). Nuevamente, los espectros coinciden razonablemente bien, no observándose picos que sugieran la formación de fases impuras, al menos a nivel significativo.

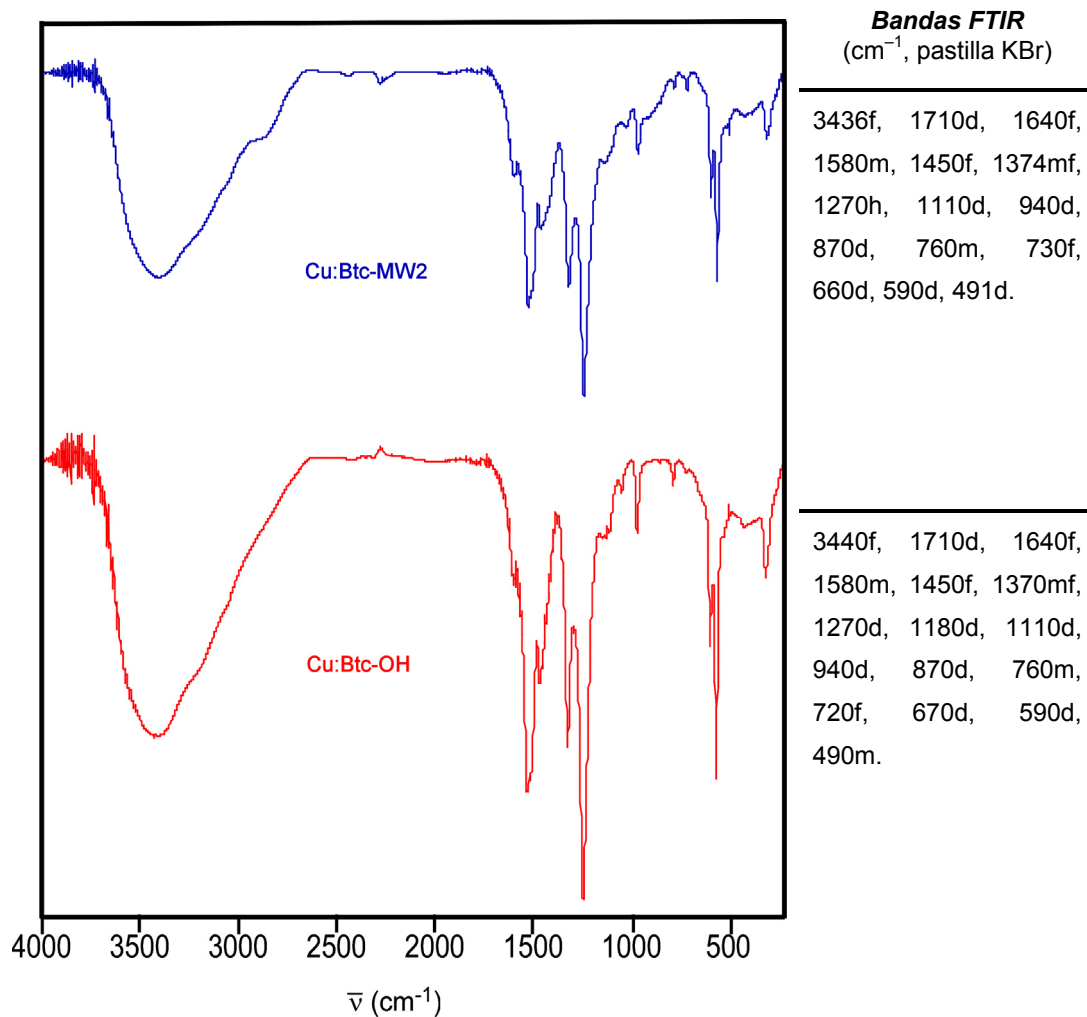


Figura 3.27. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Cu:Btc-OH y Cu:Btc-MW2.

3.6. Sistema M^{II} /adeninato/monocarboxilato (M^{II} : Zn, Co, Ni)

Para concluir con el estudio de validación del método de síntesis en ausencia de disolvente asistido por irradiación microondas, se decide analizar los sistemas metal^{II}/adeninato/propanoato y metal^{II}/adeninato/butanoato. Con la elección de este tipo de sistemas, se pretende verificar si bajo los cortos tiempos de reacción impuestos, la irradiación microondas es capaz de producir buenos resultados en un sistema más complejo, compuesto por un ión metálico y dos ligandos puente diferentes.

El tratamiento previo de los reactivos, así como las cantidades de cada uno, son los mismos que los utilizados en el capítulo anterior. En estos sistemas en vez de utilizar pesa-sustancias con tapa de vidrio como reactores se utilizan reactores roscados de PTFE. El uso de este tipo de reactores atiende a razones técnicas y de seguridad, ya que los ácidos monocarboxílicos seleccionados son altamente volátiles a la temperatura de reacción. El PTFE roscado evita su fuga a la atmósfera del laboratorio y permite que la reacción siga su curso.

Dentro del sistema metal^{II}/adeninato/monocarboxilato se va a explorar la síntesis de cinco compuestos según los ácidos carboxílicos y centros metálicos empleados (Tabla 3.9), aplicando en cada caso los cinco programas de calentamiento que se muestran en la Tabla 3.2.

TABLA 3.9. Compuestos estudiados en el sistema metal^{II}/adeninato/monocarboxilato.^a

M^{II} /Adeninato/monocarboxilato ^a
--

Zn:Ade:Pro

Co:Ade:Pro

Ni:Ade:Pro

Co:Ade:But

Ni:Ade:But

Zn:Ade:But

^a: Pro: propanoato; But: butanoato; Ade: adeninato.

Como en apartados precedentes, tras la síntesis de las muestras, el primer paso consiste en la identificación de las fases cristalinas obtenidas. Para ello, se comparan los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas mediante irradiación microondas (Figuras 3.28 y 3.29) con los patrones de las muestras de referencia sintetizadas por calentamiento convencional (capítulo 2, apartado 2.4).

A excepción del sistema Zn^{II}/adeninato/butanoato, todos los sistemas explorados han permitido generar los MBioFs previstos. En el caso de las muestras Zn:Ade:But-MW1-5, pese a que la reacción ha sido completa (no hay resto de ZnO, ni de adenina), el

producto presenta un carácter amorfo de acuerdo con su patrón de difracción de rayos X. La cristalinidad del resto de muestras es relativamente buena cuando se compara con las muestras de referencia, e incluso las muestras de cobalto(II) preparadas en el horno microondas parecen ser algo más cristalinas.

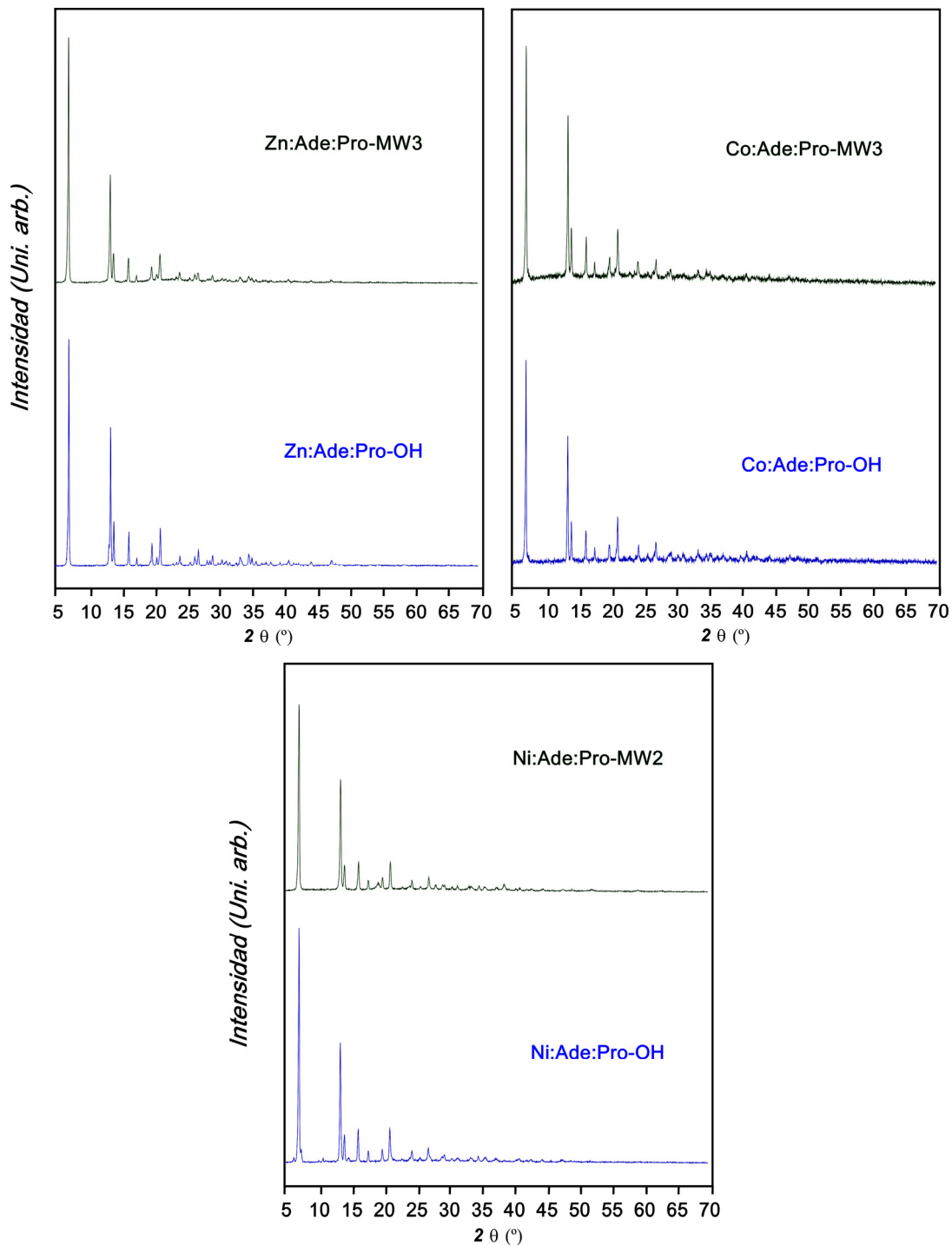


Figura 3.28. Difractogramas de muestras representativas del sistema M^{II} /adeninato/propanoato preparadas mediante irradiación microondas y calentamiento convencional.

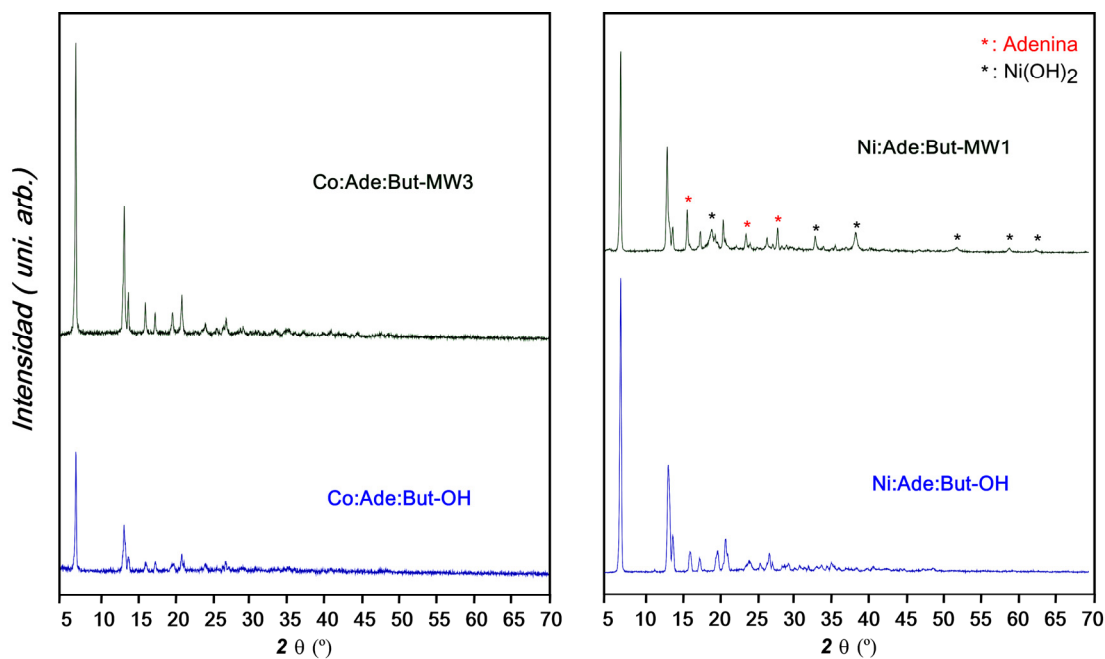


Figura 3.29. Difractogramas de muestras representativas del sistema M^{II} /adeninato/butanoato preparadas mediante irradiación microondas y calentamiento convencional.

En las Figuras 3.30–3.32 se muestra la comparativa de las muestras sintetizadas con los cinco programas de calentamiento seleccionados (Tabla 3.2) para los sistemas M^{II} /adeninato/propanoato y M^{II} /adeninato/butanoato.

En el sistema Zn^{II} /adeninato/propanoato (Figura 3.30) se observa que sólo el programa MW3 (potencia 50%, 12 min) ha generado, de forma pura, la misma fase obtenida mediante calentamiento convencional ($Zn:Ade:Pro-OH$). En ninguno de los difractogramas se observan las reflexiones características del ZnO , lo que sugiere que la reacción ha sido completa. Las muestras preparadas aplicando los programas MW1 y MW2, son prácticamente amorfas aunque se puede intuir una mezcla de fases, las cuales se evidencian más claramente en las muestras $Zn:Ade:Pro-MW4-5$. La mezcla de fases se compone de la fase correspondiente al MBioF ($Zn:Ade:Pro-OH$) y de otra fase no identificada.

A diferencia del sistema anterior, en las muestras de cobalto(II) y níquel(II) preparadas con ácido propanoico, los programas de calentamiento MW1–4 generan el MBioF previsto (Figura 3.31). Ha de mencionarse que las muestras sintetizadas con el programa MW4 presentan algún pico adicional en su patrón de difracción, lo que en este caso puede relacionarse con la presencia del ácido monocarboxílico en los canales del MBioF, provocando una variación del contenido de la celda y la consecuente emersión de ciertas reflexiones. Este fenómeno, ha sido previamente observado en la familia de

compuestos análogos preparados con cobre(II)⁹ y que ocurra tan sólo en el programa MW4, puede deberse a la menor temperatura generada por el empleo de una menor potencia de irradiación. El programa de calentamiento MW5, promueve una reacción casi completa para el sistema de cobalto(II), generando un producto no-cristalino, mientras que en el sistema de níquel(II) estas condiciones de calentamiento resultan ineficientes, detectando un contenido significativo de Ni(OH)₂ y adenina que no han reaccionado.

En los sistemas Co^{II}/adeninato/butanoato y Ni^{II}/adeninato/butanoato (Figura 3.32), al igual que ocurre en los sistemas análogos de propanoato, los programas de calentamiento MW1–4 producen el MBioF correspondiente, aunque los difractogramas de las muestras de níquel(II) siempre evidencian un contenido relativamente importante de restos de reactivos. Nuevamente, el programa MW5 ha generado un compuesto amorfo para el sistema de cobalto(II) y ha resultado ineficaz para promover la reacción de la mezcla de reactivos en el sistema de níquel(II).

⁹ Perez-Yañez, S. y col.: *Inorg Chem.* **2011**, *50*, 5330.

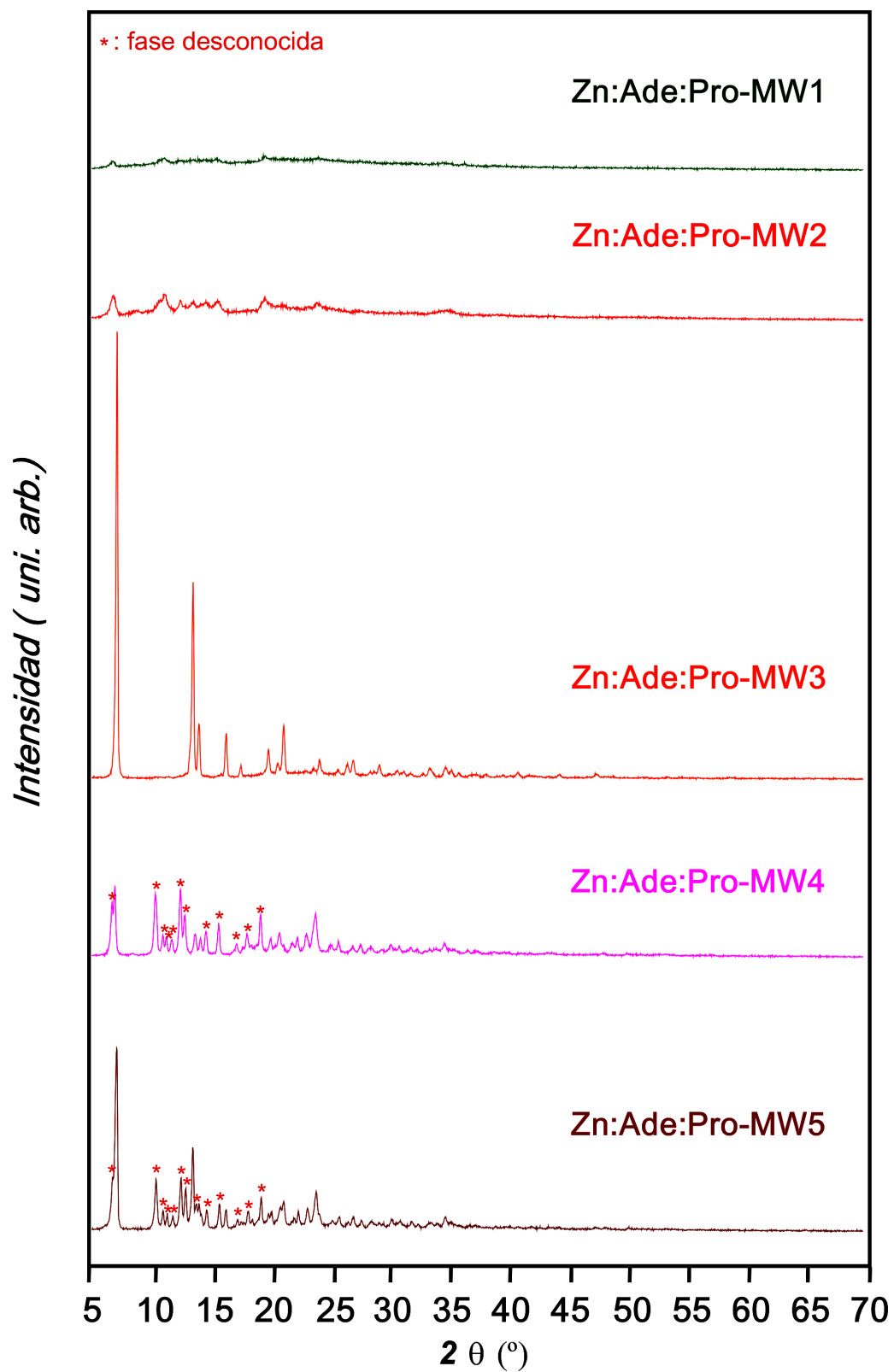


Figura 3.30. Difractogramas de las muestras Zn:Ade:Pro-MW1–5. Por claridad, sólo se indican las reflexiones de la fase no identificada por debajo de 20°.

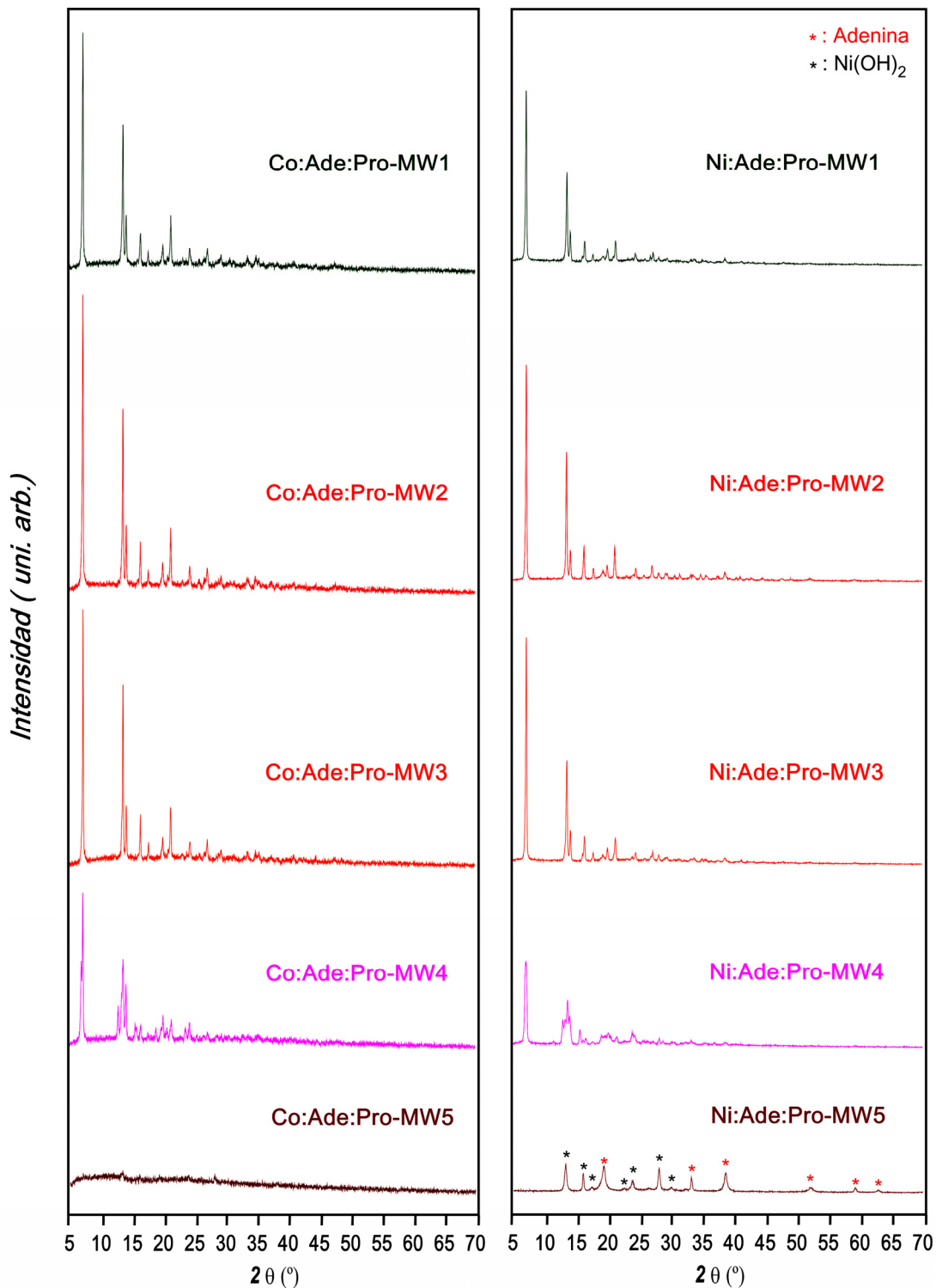


Figura 3.31. Difractogramas de las muestras Co:Ade:Pro-MW1–5, izquierda y de las muestras Ni:Ade:Pro-MW1–5, derecha.

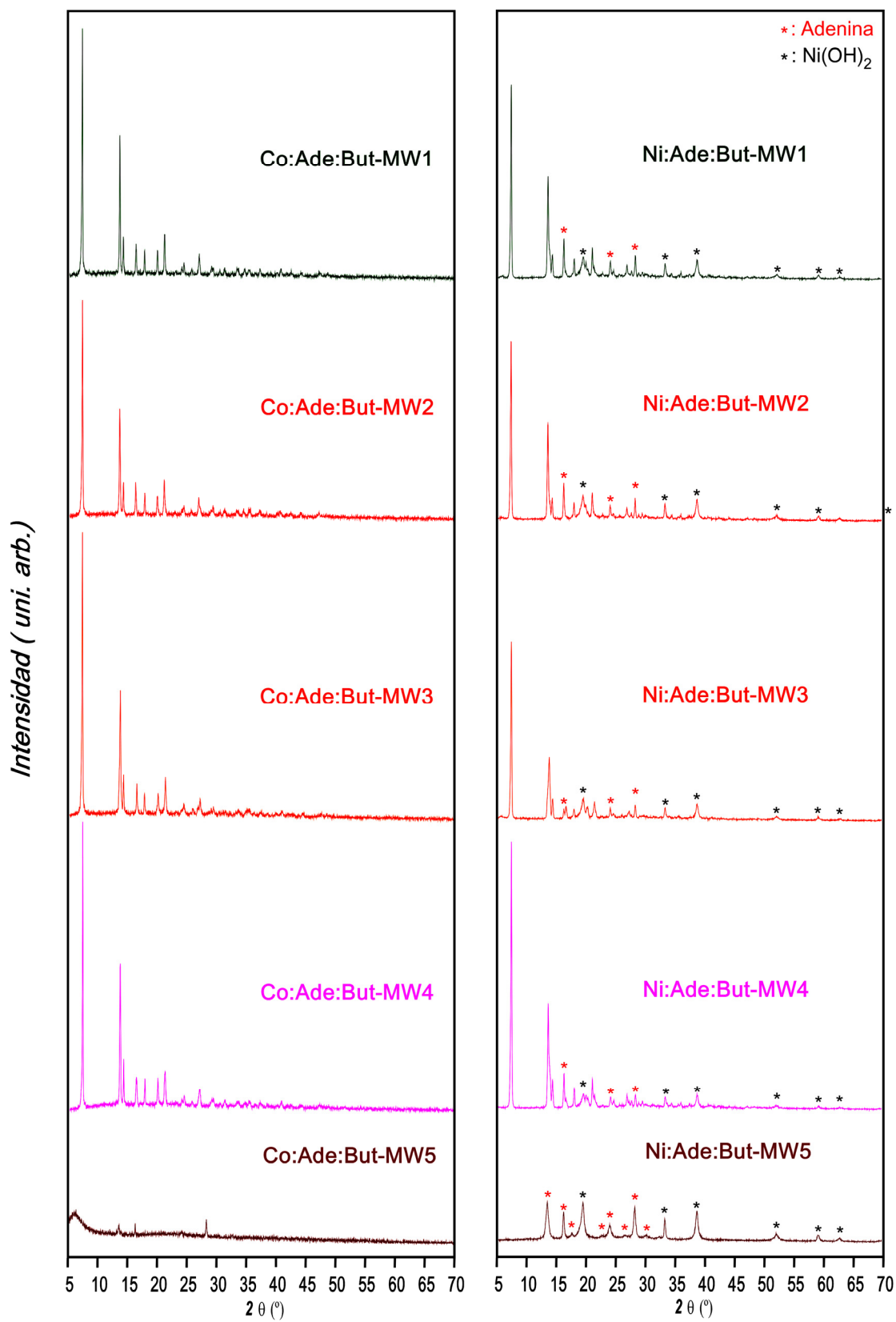


Figura 3.32. Difractogramas de las muestras Co:Ade:But-MW1–5, izquierda y de las muestras Ni:Ade:But-MW1–5, derecha.

Para complementar la caracterización de los sistemas M^{II} /adeninato/propanoato y M^{II} /adeninato/butanoato presentados en este apartado, se realiza un estudio termogravimétrico (Figuras 3.33 y 3.34), comparando los resultados con los obtenidos en el capítulo anterior (apartado 2.4). Además, en las Tablas 3.10 y 3.11 se comparan los rendimientos, purzas y temperaturas de descomposición de las muestras sintetizadas mediante irradiación microondas con las muestras de referencia para cada sistema.

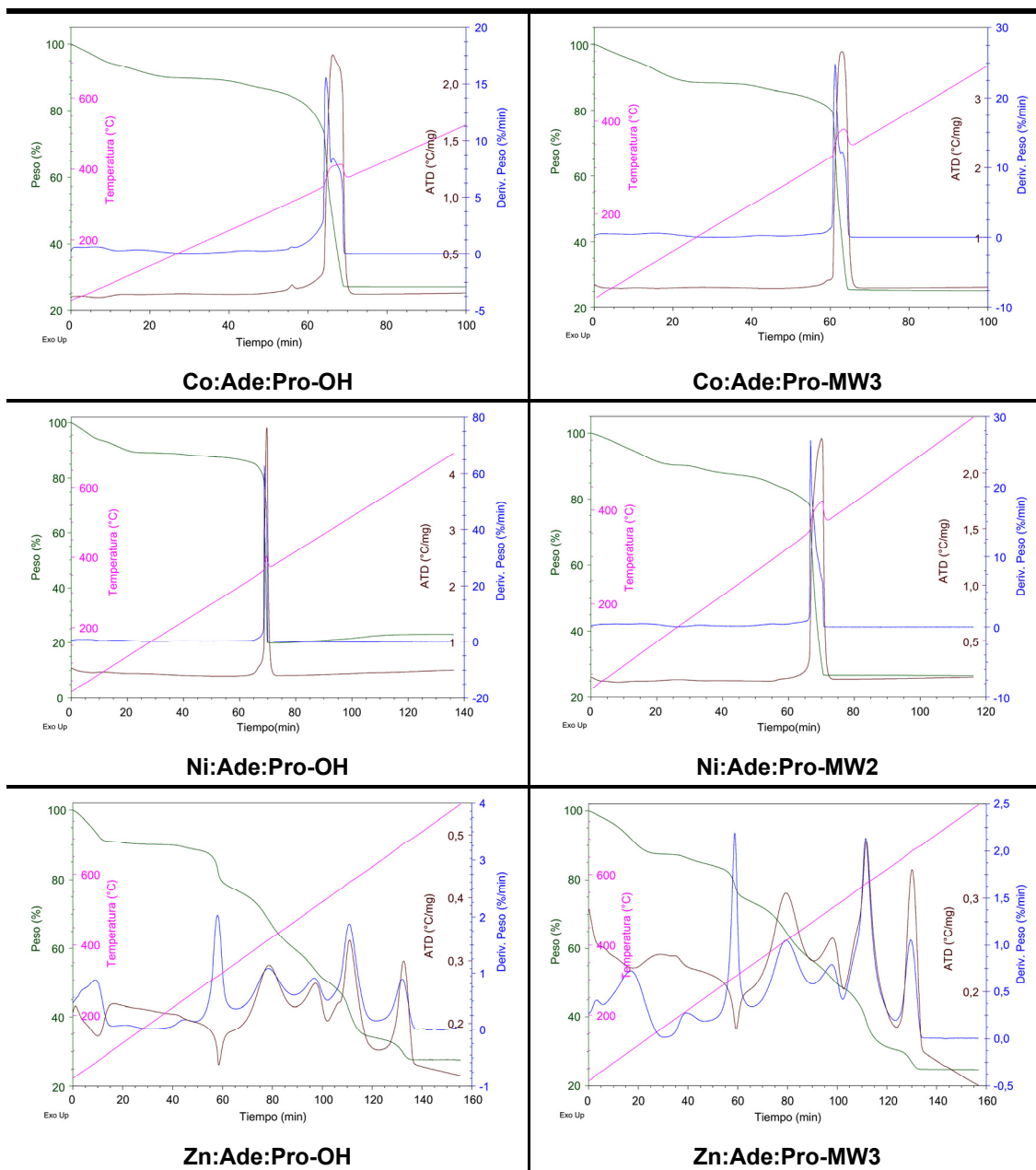


Figura 3.33. Termogramas de muestras representativas del sistema M^{II} /adeninato/propanoato (M^{II} = Zn, Co, Ni) preparadas mediante calentamiento convencional e irradiación microondas.

Tabla 3.10. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras del sistema M^{II}/adeninato/propanoato (M^{II} = Zn, Co, Ni) obtenidas mediante calentamiento convencional e irradiación microondas.

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	T _{descomposición} (°C)
Zn:Ade:Pro-OH	96,5	98,9	259
Zn:Ade:Pro-MW1	---	---	---
Zn:Ade:Pro-MW2	---	---	---
Zn:Ade:Pro-MW3	99,2	99,8	252
Zn:Ade:Pro-MW4	---	---	---
Zn:Ade:Pro-MW5	---	---	---
Co:Ade:Pro-OH	93,9	97,6	351
Co:Ade:Pro-MW1	96,4	98,8	338
Co:Ade:Pro-MW2	98,8	99,6	352
Co:Ade:Pro-MW3	99,5	99,8	328
Co:Ade:Pro-MW4	96,7	98,9	344
Co:Ade:Pro-MW5	---	---	---
Ni:Ade:Pro-OH	97,3	99,0	364
Ni:Ade:Pro-MW1	83,4	93,6	330
Ni:Ade:Pro-MW2	83,2	93,4	356
Ni:Ade:Pro-MW3	87,5	95,3	359
Ni:Ade:Pro-MW4	94,0	97,8	317
Ni:Ade:Pro-MW5	---	---	---

Las muestras Zn:Ade:Pro-MW3 y Co:Ade:Pro-MW1–4 presentan valores de rendimientos (> 96%) y purezas (> 98%) semejantes, sino ligeramente mayores, que los correspondientes a las muestras de referencia. Sin embargo, en el sistema análogo de níquel, la irradiación microondas siempre da lugar a menores rendimientos (83–94%) y muestras menos puras (93–98%).

Los rendimientos (>96,7%) y purezas (>98,9%) de las muestras Co:Ade:But-MW1–4 (Tabla 3.11) son muy semejantes a los valores alcanzados para la muestra de referencia (Co:Ade:But-OH). Tal y como anticipan los restos de Ni(OH)₂ y adenina presentes en los patrones de difracción de rayos X en el sistema análogo de níquel, los rendimientos y la pureza de las muestras preparadas mediante calentamiento por microondas son muy inferiores (rendimiento: < 58,8%; pureza: 88,2%) a los obtenidos por calentamiento convencional (98,2%; 99,4%).

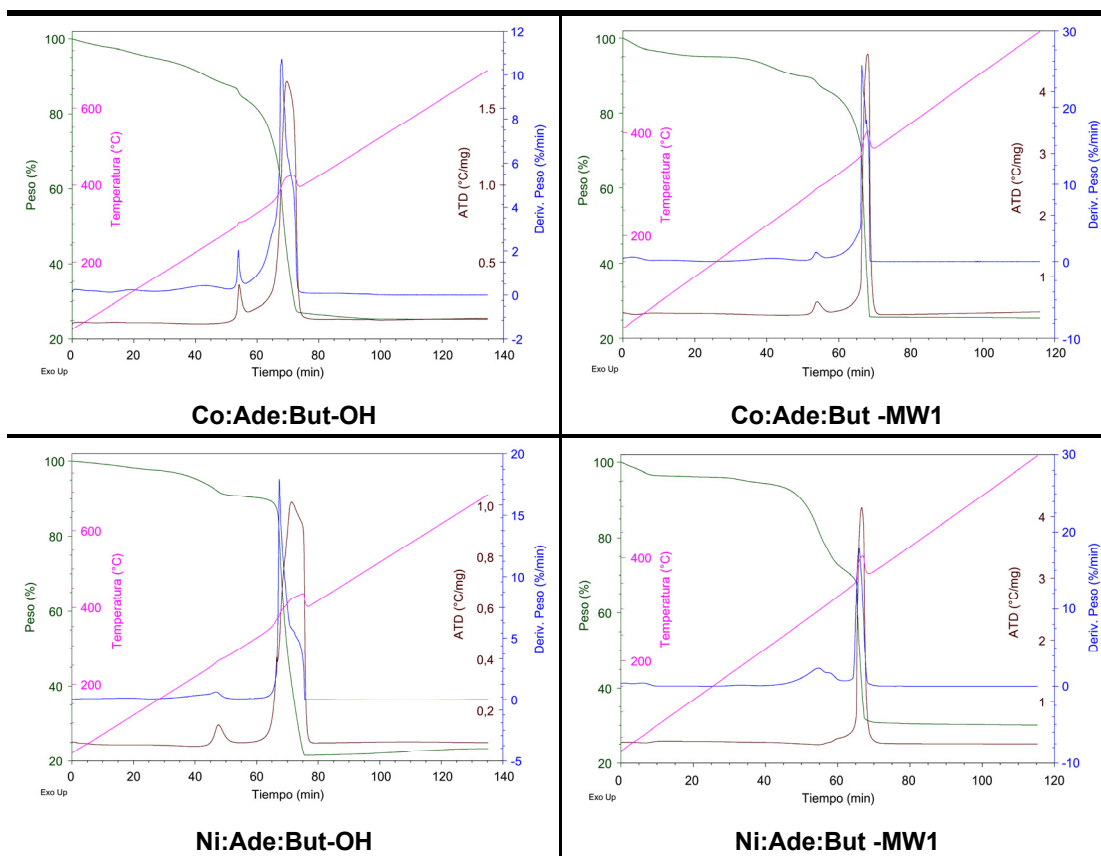


Figura 3.34. Termogramas de muestras representativas del sistema M^{II} /adeninato/butanoato (M^{II} = Co, Ni) preparadas mediante calentamiento convencional e irradiación microondas.

Tabla 3.11. Rendimiento, pureza y temperatura de descomposición de las muestras del sistema M^{II} /adeninato/butanoato (M^{II} = Co, Ni) obtenidas mediante calentamiento convencional e irradiación microondas.

Muestra	Rendimiento (%)	Pureza (%)	$T_{\text{descomposición}}$ (°C)
Co:Ade:But-OH	98,1	99,3	276
Co:Ade:But-MW1	96,7	98,9	270
Co:Ade:But-MW2	98,8	99,6	273
Co:Ade:But-MW3	99,5	99,8	270
Co:Ade:But-MW4	99,6	99,9	267
Co:Ade:But-MW5	---	---	---
Ni:Ade:But-OH	98,2	99,4	371
Ni:Ade:But-MW1	45,9	71,9	355
Ni:Ade:But-MW2	46,9	72,8	345
Ni:Ade:But-MW3	33,2	60,2	364
Ni:Ade:But-MW4	58,8	88,2	365
Ni:Ade:But-MW5	---	---	---

Considerando los menores rendimientos que se obtienen en ambos sistemas de níquel (Ni^{II} /adeninato/propanoato y Ni^{II} /adeninato/butanoato) cuando se emplea radiación microondas, parece que, en este caso, la fuente de metal ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) es más inerte que el resto de óxidos/hidróxidos empleados, y las condiciones de calentamiento (diferentes potencias y cortos tiempos) utilizadas no son suficientes para que la reacción sea completa.

La temperatura de descomposición de la muestra Zn:Ade:Pro-MW3 es del mismo orden, 252 °C que la muestra de referencia (259 °C). Las temperaturas de descomposición del esqueleto del MBioF de las muestras preparadas mediante irradiación microondas para el sistema Co^{II} /adeninato/propanoato oscilan entre 328–352 °C frente a los 351 °C de la muestra de referencia. No obstante, el intervalo de temperaturas de las muestras Ni:Ade:Pro-MW1–4 (317–359 °C) es inferior al valor de la misma muestra preparada mediante calentamiento convencional (364 °C).

En lo que respecta a los compuestos de butanoato, las muestras de cobalto(II) se descomponen a temperaturas muy semejantes a las de referencia (MW: 267–273 °C; OH: 276 °C), mientras que las muestras de níquel(II) lo hacen a temperaturas algo menores (MW: 345–364 °C; OH: 371 °C).

Para concluir, en las Figuras 3.35–3.37 se presentan los espectros FTIR de muestras representativas de los sistemas M^{II} /adeninato/propanoato y M^{II} /adeninato/butanoato, preparadas mediante calentamiento convencional y microondas. En general, existe un buen acuerdo entre las bandas, con la ausencia de otras fases o subproductos. La excepción corresponde a los sistemas de níquel(II), ya que en las muestras preparadas mediante calentamiento por microondas se observan además las bandas características de la adenina y del $\text{Ni}(\text{OH})_2$; hecho que concuerda con los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X.

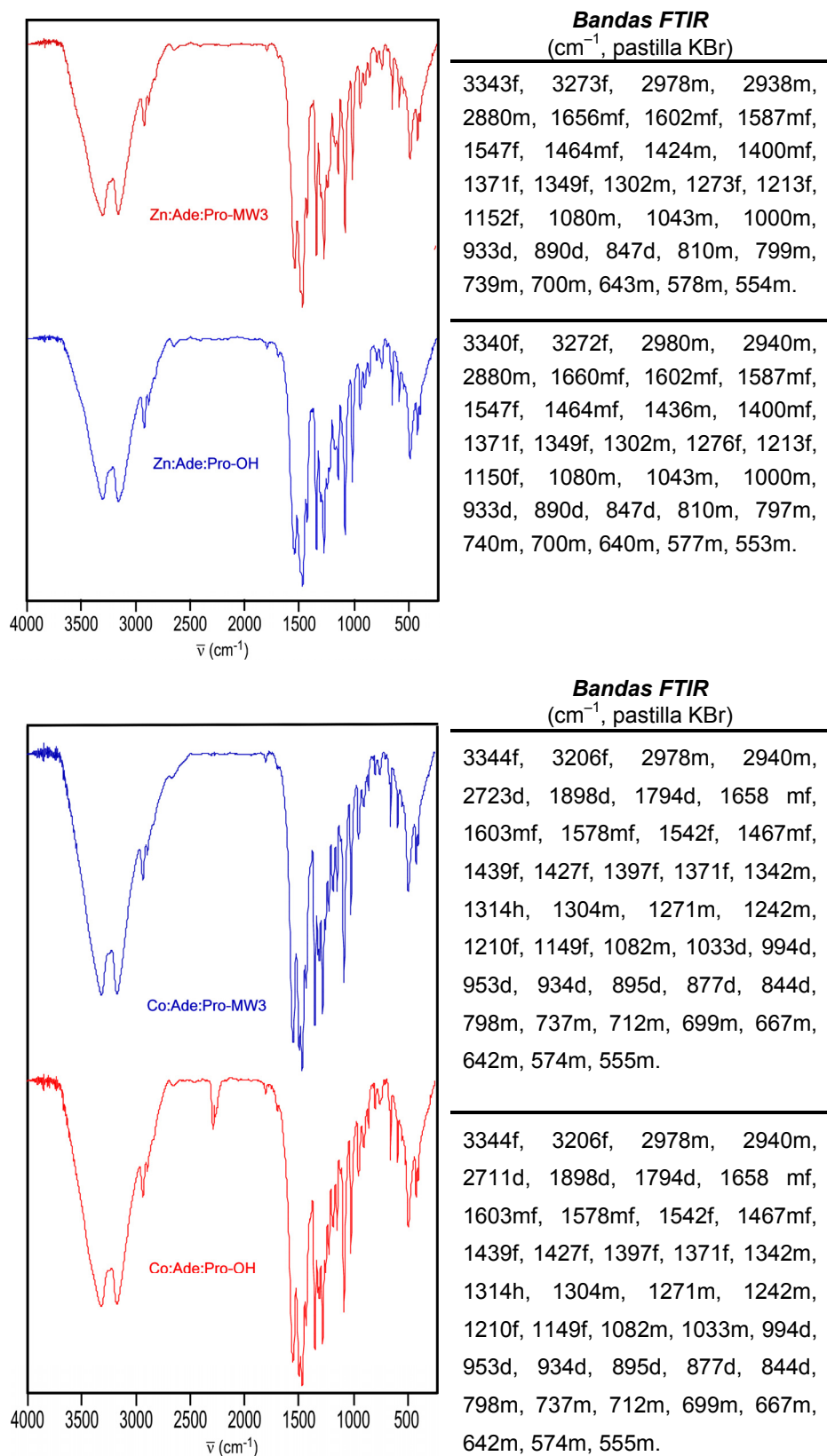


Figura 3.35. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Zn:Ade:Pro (MW3 y OH) (arriba) y Co:Ade:Pro (MW3 y OH) (abajo).

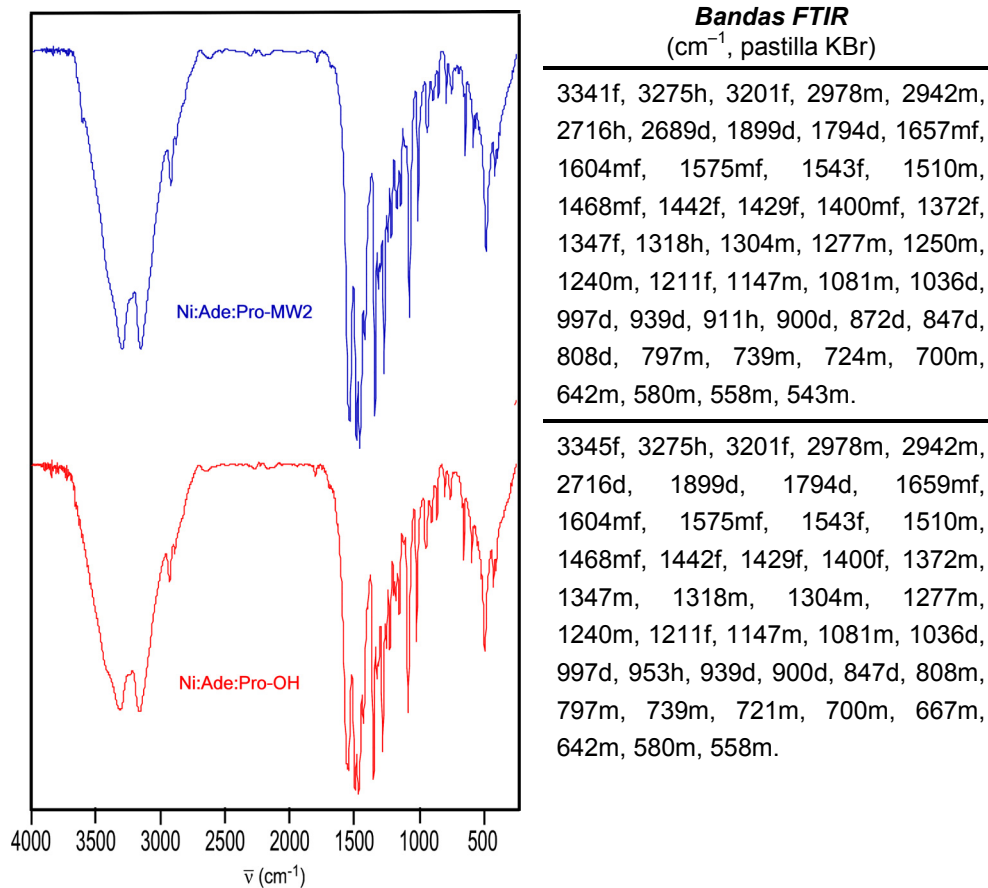
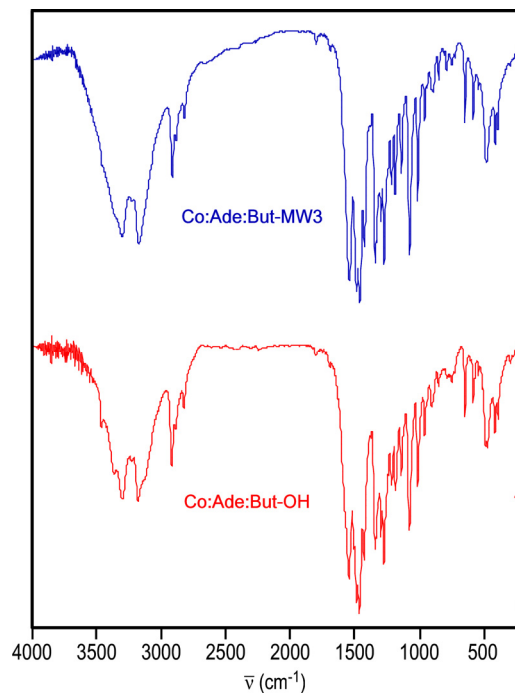


Figura 3.36. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Ni:Ade:Pro (MW2 y OH).



Bandas FTIR
(cm^{-1} , pastilla KBr)

3480m, 3340mf, 3263f, 3214mf, 2962f, 2934m, 2872m, 1899d, 1798d, 1657mf, 1600mf, 1577mf, 1543f, 1497m, 1460mf, 1453mf, 1421mf, 1397mf, 1343f, 1310f, 1270f, 1207mf, 1150f, 1093m, 1080m, 1043m, 993m, 953d, 933d, 897d, 873d, 798m, 758m, 737m, 699d, 640f, 574m, 555m, 461d, 437d.

3480m, 3389f, 3327f, 3257m, 3214f, 2962m, 2934m, 2872m, 1899d, 1798d, 1657mf, 1600mf, 1577mf, 1543f, 1460f, 1453f, 1421f, 1393mf, 1367f, 1340f, 1310f, 1270f, 1207f, 1147f, 1093m, 1077m, 1043m, 993d, 978d, 956d, 933d, 917d, 897d, 873d, 798m, 758m, 737m, 699d, 644m, 631m, 574m, 555m, 461d, 442d.

Bandas FTIR
(cm^{-1} , pastilla KBr)

3640m, 3330m, 3207f, 2970m, 2937m, 2874m, 2690d, 1900d, 1656mf, 1597mf, 1581mf, 1543f, 1506m, 1464mf, 1420f, 1397mf, 1363f, 1347f, 1317f, 1336f, 1311f, 1278f, 1256m, 1207mf, 1147f, 1093m, 1078m, 1053m, 1033m, 993m, 939m, 906m, 893m, 872m, 846d, 797m, 739m, 722m, 698m, 667m, 643f, 580m, 558m, 540m, 464d, 437d.

3481m, 3383m, 3350f, 3259m, 3207f, 2964m, 2937m, 2874m, 2723d, 1900d, 1656mf, 1647mf, 1597mf, 1581mf, 1543f, 1493m, 1464mf, 1442h, 1428f, 1397mf, 1363m, 1347f, 1317f, 1303h, 1278f, 1211f, 1147m, 1093m, 1078m, 1053m, 1036m, 993m, 939d, 893d, 804m, 797m, 739m, 698d, 667m, 642m, 632m, 580m, 558m, 464d, 442d.

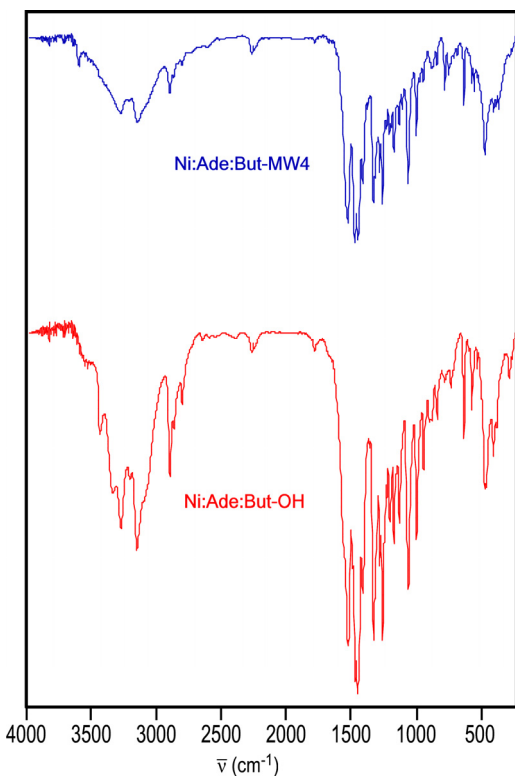


Figura 3.37. Espectros y bandas más características de FTIR de las muestras Co:Ade:But (MW3 y OH) y Ni:Ade:But (MW1 y OH).

4. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN: CALENTAMIENTO EN HORNO VS MICROONDAS

4.1. Introducción

4.2. Sistema $M^{II}/2$ -metilimidazolato (M^{II} : Zn, Co)

4.3. Sistema Cu^{II} /trimesato

4.4. Sistema M^{II} /adeninato/monocarboxilato (M^{II} : Zn, Co, Ni)

4.1. Introducción

En los dos capítulos anteriores se ha descrito la implantación de un nuevo método de síntesis en ausencia de disolvente empleando calentamiento convencional (capítulo 2) o irradiación microondas (capítulo 3). Este capítulo analiza las características microestructurales y la porosidad de las muestras generadas a través de ambos métodos de síntesis. Cabe señalar, que como se ha establecido en el capítulo precedente las muestras preparadas por calentamiento convencional e irradiación microondas se identificarán por los sufijos OH y MW1–5, respectivamente. Las siglas MW y OH hacen referencia a la terminología empleada en inglés, *microwave* y *oven heating*.

Por lo general, las muestras sintetizadas mediante calentamiento convencional son más cristalinas y su pureza es mayor. Estos factores condicionan las propiedades adsorptivas de las muestras ya que, en términos generales, cuanto mayor cristalinidad y pureza presente un polímero de coordinación poroso (un MOF) mayor será su capacidad de adsorción.

En este sentido, a la hora de sintetizar un MOF, el método de síntesis, los reactivos y los disolventes empleados son factores fundamentales que permiten modular la pureza y cristalinidad de una muestra, y por tanto, determinan en gran medida su capacidad de adsorción. Otro punto a tener en cuenta, es que la mayoría de los métodos de síntesis emplean disolventes (DMF, MeOH, H₂O, etc...), los cuales se quedan atrapados en el interior de los poros del MOF como moléculas huésped. Este último aspecto, es importante porque dependiendo del esqueleto tridimensional del MOF y del disolvente empleado, la activación del material puede resultar un proceso tedioso y complejo (sucesivos intercambios de disolvente o lavados supercríticos, seguido de una activación térmica bajo vacío o bajo el flujo de un gas inerte), llegando en ocasiones a ser ineficiente. Si la activación no es completa, la capacidad adsorptiva, en consecuencia, se ve disminuida. En este aspecto, la síntesis en ausencia de disolvente proporciona un material parcialmente activado, con un bajo contenido en moléculas de huésped, y pese a que su lavado con metanol (o etanol) incrementa el contenido de las mismas a priori se evacúan con facilidad.

En este capítulo se va a analizar la porosidad intrínseca de los MOFs (que depende del esqueleto de coordinación), comparando los resultados obtenidos en las síntesis en ausencia de disolvente presentadas en los capítulos 2 y 3, con los obtenidos por otras rutas de síntesis para los mismos sistemas. Otro punto que también se va a analizar es la texturización de la muestra, la cual es generada por las condiciones utilizadas en la síntesis en ausencia de disolvente. Dicha texturización crea una porosidad extrínseca (en forma de meso/macroporos) y proporciona muestras en forma de monolitos, los cuales no han necesitado aditivos de cohesión (aglutinantes), ni técnicas de conformado tediosas y caras.

Por lo general, las rutas de síntesis de MOFs dan como resultado un polvo fino policristalino.¹ Sin embargo, el empleo de este tipo de materiales en demostradores o en aplicaciones industriales requiere de un conformado (*shaping*)² en forma de pastilla o de monolito, siendo este tipo de procesado uno de los principales retos para los MOFs en la industria química. El tipo de conformado que se realiza a los MOFs va en relación a su posterior aplicación (por ejemplo, monolitos para catálisis, fibras para textiles o filtros...). No obstante, el conformado a menudo también busca dotar al material de meso- y macroporos adicionales, ya que la red de coordinación encierra poros de pequeño tamaño (generalmente microporos, i.e. < 2 nm) que dificultan la difusión a través de los canales de especies de interés ralentizando los procesos.

Un problema asociado al proceso de conformado de este tipo de materiales, es el empeoramiento de su capacidad adsorptiva. Esto es debido a que muchas veces se usan los mismos aglutinantes que los usados para zeolitas, cuya eliminación requerirá de una calcinación. Si realizamos ese mismo proceso de eliminación del aglutinante, destruiríamos el MOF. Además, debido al gran tamaño de poro de algunos MOF, los aglutinantes tradicionales también pueden penetrar y bloquear el sistema de poros.

Entre las diferentes técnicas de conformado pueden destacarse aquellas que generan MOFs en forma de gránulos, de perlas y de monolitos:³

- **Pequeñas perlas poliméricas:** están formadas por MOF en forma de polvo y un polímero que actúa de aglutinante.^{3a}
- **Monolitos obtenidos mediante extrusión** (Figura 4.1): se fabrican en 3 etapas: mezclado del MOF con el agente aglutinante o plastificante, extrusión de la mezcla y finalmente, secado durante 20 minutos en microondas.^{3b}

¹ Böhringer, B. y col.: *Metal-Organic Frameworks: Aplicaciones from Catalysis to gas Storage*. 1ra edición. Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA. Alemania. **2011**, 353-379.

² (a) Krogerus, B.: *In Papermaking Science and Technology*. Eds. Gullichsen, J. y Paulapuru, H. Fapet Oy. Helsinki. **1999**, 117-149; (b) Mueller, U. y col.: *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626; (c) Mintova, S. y Valtchev, V.: *Zeolites*. **1996**, *16*, 31; (d) Küsgens, P. y col.: *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 93; (e) Agarwal, S. y col.: *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3343; (f) Greiner, A. y Wendorff, J. H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670; (g) Rose, M. y col.: *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 356; (h) Ostermann, R. y col.: *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 442. (i) Wei, Q. y col.: *Sur. Coat. Tech.* **2008**, *202*, 2535; (j) Guimond, S. y col.: *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1239; (k) Hegemann, D.: *Indian J. Fibre Text.* **2006**, *31*, 99.

³ (a) Finsy, V. y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *120*, 221; (b) Küsgens, P. y col.: *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2476; (c) Alemán, J. y col.: *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1801; (d) Hünsing, N. y Schubert, U.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22; (e) Westcott, A. y col.: *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 902; (f) Luisi, B. S. y col.: *Chem. Commun.* **2007**, 2802; (g) Lohe, M. R. y col.: *Chem. Commun.* **2009**, 6056.

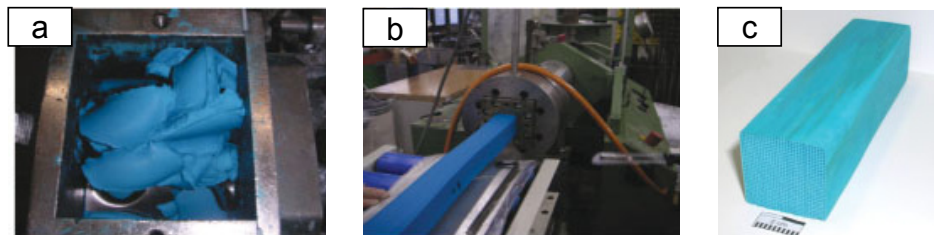


Figura 4.1. Formación de monolitos de HKUST-1 mediante extrusión: (a) mezcla en la tolva de extrusión; (b) proceso de extrusión; (c) monolito final.

- **Monolitos en forma de gel:** los geles de MOFs ofrecen una estructura altamente porosa. Estos geles según el secado al que sean sometidos pueden dar lugar a aerogeles y xerogeles de MOFs (Figura 4.2).^{3c,f,g}

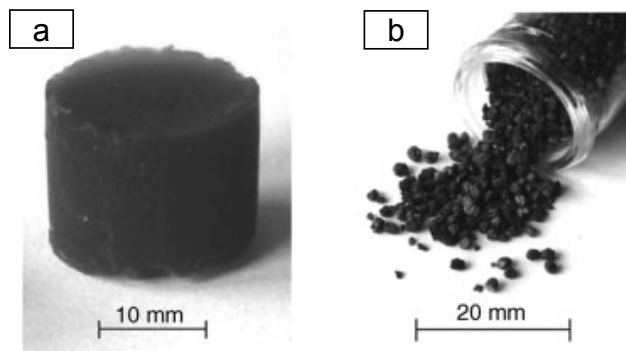


Figura 4.2. Monolitos de MIL-100(Fe) en forma de (a) aerogel y (b) partículas de xerogel.

4.2. Sistema $M^{II}/2$ -metilimidazolato (M^{II} : Zn, Co)

De acuerdo con lo discutido en los apartados 2.1.4 y 3.4 de los capítulos 2 y 3, la síntesis de ZIF-8 y ZIF-67 por calentamiento convencional (Zn:mImi-OH, Co:mImi-OH) y de ZIF-67 por irradiación microondas (Co:mImi-MW) proporciona resultados satisfactorios. Por el contrario, las muestras de Zn:mImi-MW (ZIF-8) se obtienen siempre con rendimientos muy bajos (< 17%), de forma que, en este apartado, no se presentan resultados para las mismas.

En lo que respecta al aspecto del producto, la síntesis en ausencia de disolvente (calentamiento convencional e irradiación microondas) proporciona muestras en forma monolítica (Figura 4.3), al contrario de lo que ocurre en los métodos de síntesis en disolvente, que normalmente generan productos pulverulentos o granulados. Los monolitos presentan densidades relativamente bajas ($0,33$ – $0,35$ g·cm⁻³), inferiores a la densidad cristalográfica de ZIF-8 y ZIF-67 activados ($0,925$ y $0,903$ g·cm⁻³), lo que indica que las muestras presentan una elevada contribución de porosidad microestructural (ca. 35–40%) debida a la texturización que ocurre durante la síntesis. De hecho, cuando se compara el volumen de la mezcla pulverulenta de reactivos inicial frente al volumen del producto monolítico se observa una expansión significativa en el contenedor de la reacción (Figura 2.12 del capítulo 2). Para tener una estimación cualitativa de la consistencia de los monolitos se colocaron sobre los mismos pesas de calibración [Mettler Toledo, 1 mg–200 g, E2, Cal. No. 23169] con diferentes masas (20, 50 y 200 g). Todos ellos soportaron pesas de 20 y 50 g, mientras que con la pesa de 200 g únicamente resistió el monolito de la muestra Zn:mImi-OH (Figura 4.3).

Con objeto de analizar los detalles microestructurales de los monolitos, se procedió a su caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 4.4 recoge las micrografías obtenidas a 2000 aumentos para cada una de la muestras. Todas ellas muestran cristalitas fuertemente agregados, que encierran tanto poros submicrométricos como de varios micrones, lo que explica la baja densidad de los materiales. Respecto al tamaño de partícula, la muestra Zn:mImi-OH presenta cristalitas bien formados y de mayor tamaño ($0,8$ – $2,0$ μm) que el correspondiente a las muestras de Co(II) (< 1 μm).

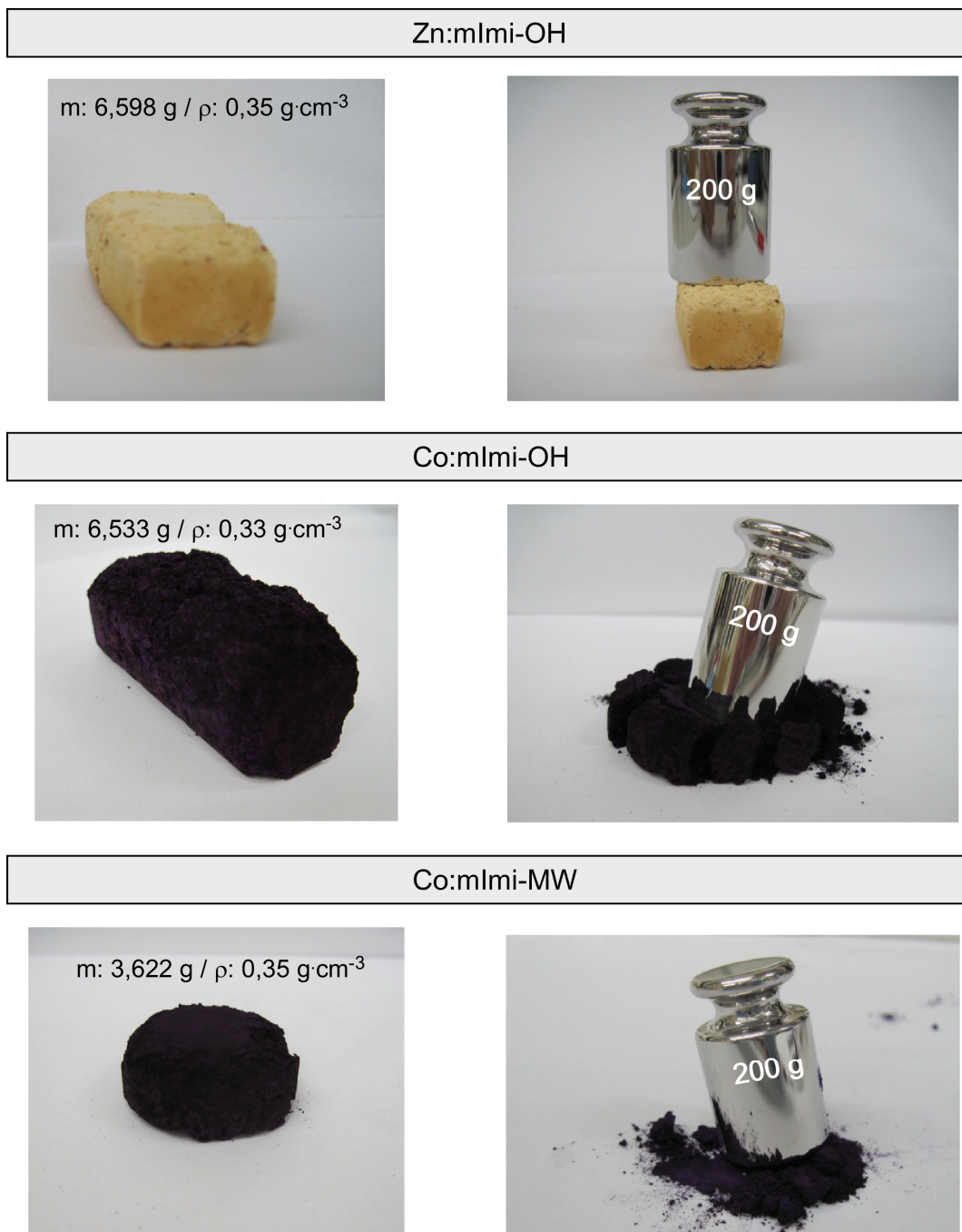


Figura 4.3. Fotografías de los monolitos de ZIF-8 y ZIF-67 mostrando datos de su masa, densidad y resistencia frente a la fuerza compresiva que ejerce una pesa de 200 g.

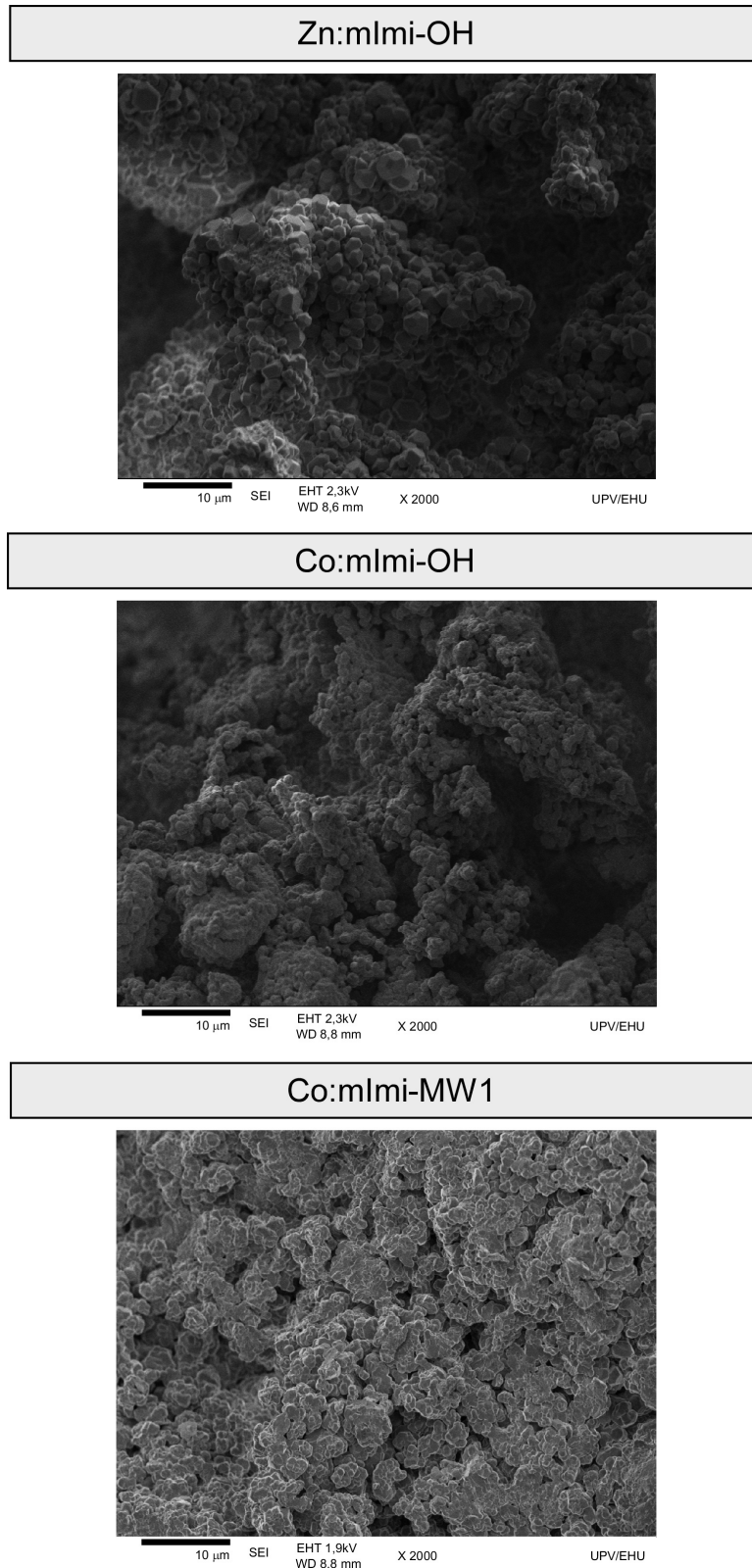


Figura 4.4. Micrografías de SEM tomadas sobre los monolitos de Zn:mlmi-OH, Co:mlmi-OH y Co:mlmi-MW1.

Las medidas adsorción de N_2 (Figura 4.5) muestran en todos los casos isothermas principalmente de tipo I (según la clasificación de la IUPAC),⁴ en las que la adsorción ocurre de forma súbita a presiones relativas bajas alcanzando una meseta a $P/P_0 < 0,1$, característico de los compuestos microporosos. El segundo escalón que se observa a presiones relativas elevadas ($P/P_0 > 0,97$) corresponde al llenado de los macroporos que genera la texturización de la muestra. No obstante, ha de entenderse que las isothermas de N_2 a 77 K, en general, únicamente proporcionan información para poros inferiores a 200 nm, de forma, que no se considera la contribución de los poros de mayor tamaño, infraestimando, en consecuencia, la porosidad total de la muestra.

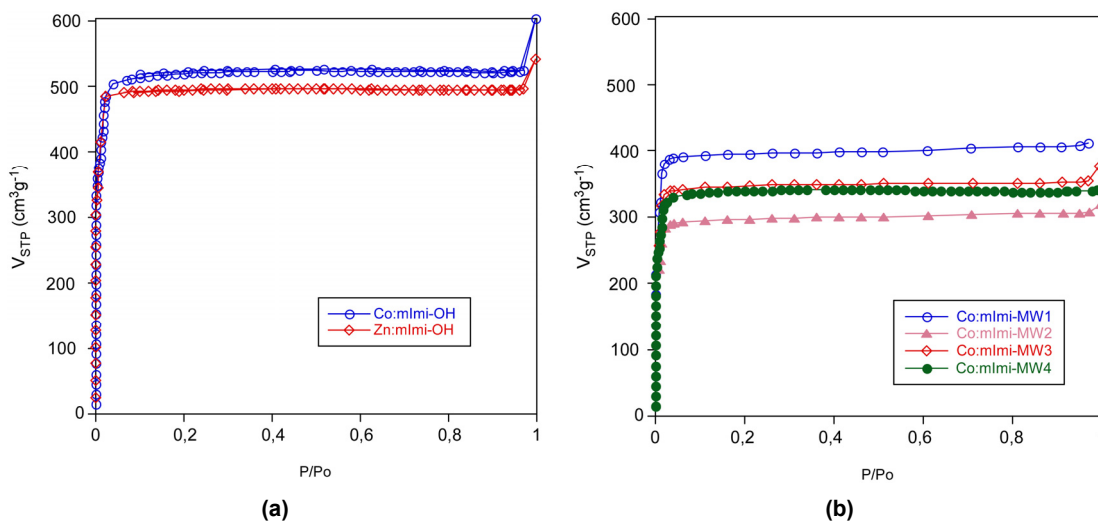


Figura 4.5. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K para muestras de ZIF-8 y ZIF-67 preparadas por (a) calentamiento convencional y (b) irradiación microondas.

La Tabla 4.1 recoge las principales características de la porosidad. La Figura 4.6 muestra, a modo de ejemplo representativo, las curvas $V(P_0-P)$ vs P/P_0 de los compuestos Zn:mlmi-OH y Co:mlmi-OH, empleadas para definir el intervalo de ajuste BET de acuerdo con el primer criterio de consistencia (ver anexo A.3.3). La Tabla 4.2 recoge los valores de área para ZIF-8 y ZIF-67 comerciales. La Tabla 4.3 compara los valores de área superficial obtenidos por las dos rutas de síntesis abordadas en esta memoria frente a los descritos en otros estudios.

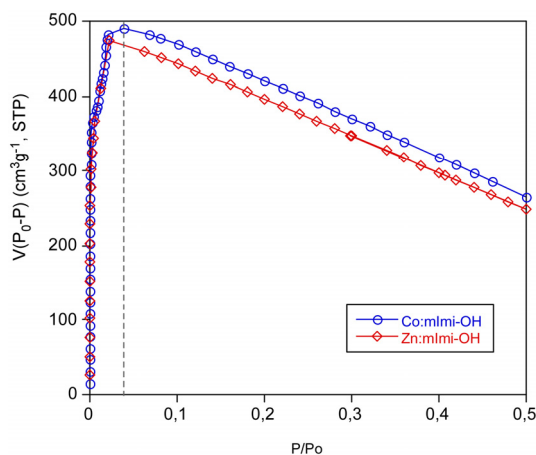


Figura 4.6. Curvas $V(P_0-P)$ vs P/P_0 para muestras de ZIF-8 y ZIF-67 obtenidas mediante calentamiento convencional.

⁴ Sing, K. S. W. y col.: *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

Tabla 4.1. Datos del ajuste BET, área superficial (S_{BET}), volumen de microporo (V_{micro}) y volumen total (V_{T}) de las muestras de ZIF-8 y ZIF-67.

Muestra	Datos del ajuste BET						$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{T}^{c} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
	Rango de P/P ₀	Pendiente	O.O. ^a	R ²	c	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		
Zn:mImi-OH	0,0014 0,0631	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0,9990	846,0	2048	0,768	0,850
Co:mImi-OH	0,0150 0,0396	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$	0,9980	361,0	2311	0,768	0,933
Co:mImi-MW1	0,0097 0,0313	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-6}$	0,9963	361,0	1799	0,600	0,637
Co:mImi-MW2	0,0090 0,0329	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,9970	311,2	1355	0,456	0,494
Co:mImi-MW3	0,0087 0,0340	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$7,06 \cdot 10^{-6}$	0,9950	368,6	1555	0,535	0,583
Co:mImi-MW4	0,0082 0,0140	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^{-6}$	0,9996	313,5	1512	0,511	0,528

^a: O.O.: ordenada en el origen; ^b: el volumen de microporo se determina a partir del método del espesor estadístico (*t-plot method*); ^c: el volumen de poro total se calcula en el último punto de la rama de adsorción (ca. 0,99).

Como se ha mencionado en la introducción del presente capítulo, siempre que el procedimiento de activación sea el mismo, el rendimiento adsorptivo de un MOF está directamente relacionado con la pureza y cristalinidad del mismo. Teniendo en cuenta esta generalidad, las muestras preparadas por calentamiento convencional presentan una elevada cristalinidad y pureza (ver apartado 2.1.4 del capítulo 2), lo que está en concordancia con los elevados valores de área superficial estimados para las muestras Zn:mImi-OH y Co:mImi-OH (2048 y 2311 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente) que son superiores a los publicados hasta la fecha para esos mismos compuestos preparados por otras rutas de síntesis (Tablas 4.2 y 4.3). Respecto a la síntesis en microondas, no parece que haya una correlación sencilla entre el comportamiento adsorptivo y las condiciones de síntesis. Sin embargo, la muestra Co:mImi-MW1, preparada a máxima potencia de irradiación (P100–6 min), presenta un área superficial mayor que el resto, estando de acuerdo con su mayor pureza y cristalinidad (ver Tabla 3.6 y Figura 3.22 del capítulo de 3). Del mismo modo, cuando se consideran los resultados del calentamiento convencional, los menores valores de área superficial de las muestras de Co:mImi-MW preparadas por irradiación microondas (1355–1799 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) vienen también explicados por menor pureza y cristalinidad. Pese a ello, cuando se analizan los valores de la bibliografía (316–1950 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; véanse las Tablas 4.2 y 4.3), los resultados de las muestras preparadas por irradiación microondas pueden considerarse como relativamente buenos, en especial, si

tenemos en cuenta que el valor más alto publicado⁵ corresponde a una muestra preparada por ruta solvotermal (100 °C, 16 h) que requiere de un posterior proceso de lavado en dos etapas que implica el empleo de DMF y MeOH (ca. 1 h de agitación en DMF, y posterior lavado con metanol). En cualquier caso, ha de destacarse que la preparación de ZIF-67 a través de un proceso de síntesis en ausencia de disolvente y asistido por microondas, es una ruta altamente competitiva, pero no únicamente en términos de capacidad de adsorción (tómense como referencia los valores publicados y de los productos comerciales), sino también por los tiempos de síntesis empleados, que se ven reducidos a unos pocos minutos (6–20 min).

Tabla 4.2. Valores de área superficial para ZIF-8 y ZIF-67 comerciales.

Nombre	Casa comercial	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Referencias
Basolite® Z1200 (ZIF-8)	BASF-Sigma Aldrich	1300–1800	6
ZIF-8	MOF-Technologies	1650–1800	7
ZIF-67	MOF-Technologies	1500–1800	7
ZIF-8	Technische Universität Dresden	1000–1200	8

⁵ Mendes, P. A.P. y col.: *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *194*, 146.

⁶ Catálogo de MOFs de Sigma-Aldrich; <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html> (acceso 25/05/2015).

⁷ Catálogo de productos de MOF Technologies; <http://www.moftechnologies.com/order.html> (acceso 25/05/2015).

⁸ Catálogo de MOFs del Centro de Materiales de la Universidad de Dresden; http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials_center/adsorbentien_engl.shtml#mofs (acceso 25/05/2015).

Tabla 4.3. Valores de área superficial para ZIF-8 y ZIF-67 según la ruta de síntesis empleada.

Método de síntesis	Disolvente	Reactivos*	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Referencias
Síntesis en ausencia de disolvente calentamiento convencional	---	Co(OH) ₂	2311	Este trabajo
	---	ZnO	2048	Este trabajo
Síntesis solvotermal	MeOH / DMF	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1950	5
Síntesis en ausencia de disolvente asistida por microondas	---	Co(OH) ₂	1799	Este trabajo
		Zn(NO ₃) ₂	1700	
Síntesis directa con agitación a temperatura ambiente	MeOH	ZnBr ₂	1713	9
		Zn(OAc) ₂	1477	
Síntesis solvotermal	DMF	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1650	10
Síntesis mediante micelas inversas	Brij C10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1478	11
	Ciclohexano H ₂ O			
Síntesis en ausencia de disolvente asistida por vapor de agua	Vapor de agua	Zn(OAc) ₂	1470	12
		Co(OAc) ₂	1319	8
Tubo de difusión	MeOH/NH ₃ (conc)	ZnO	1030	13
Síntesis directa con agitación a temperatura ambiente	Agua	Co(NO ₃) ₂ , TEA	868	14
		Zn(NO ₃) ₂ , TEA	811	10
Ionotermal asistida por microondas	Líquido iónico	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	471	15
Síntesis directa con agitación a temperatura ambiente	Agua	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	316	16

*Todas las síntesis emplean como fuente de ligando 2-metilimidazol.

⁹ Schejn, A. y col.: *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 4493.

¹⁰ Park, K. S.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2006**, *103*, 10186.

¹¹ Zhao, X.J. y col.: *Sci. China. Chem.* **2014**, *57*, 141.

¹² Shi, Q. y col.: *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 672.

¹³ Huang, X.C. y col.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557.

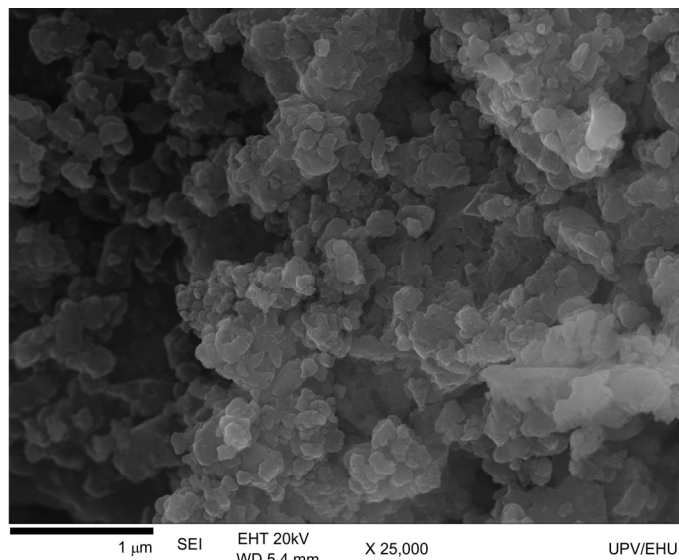
¹⁴ Gross, A. F. E. y col.: *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 5458

¹⁵ Yang, L. y Lu H.: *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1040

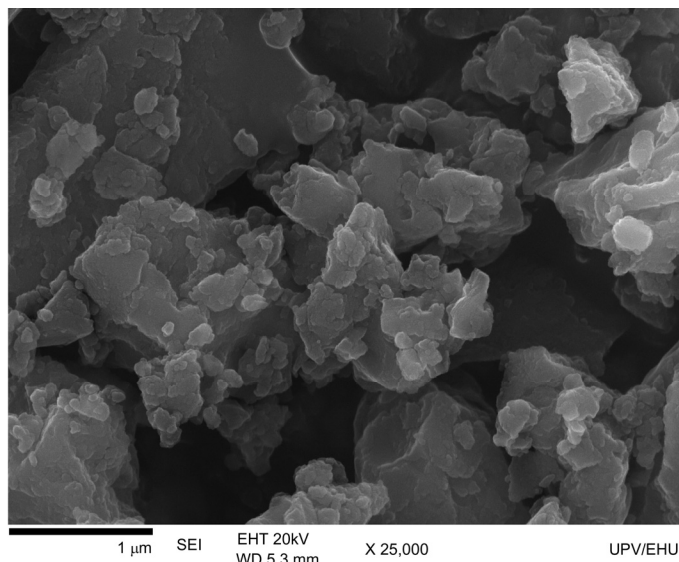
¹⁶ Qian, J. y col.: *Mater. Lett.* **2012**, *82*, 220.

4.3. Sistema Cu^{II}/trimesato

Al contrario que en el sistema anterior, ninguna de las condiciones de síntesis estudiada para el sistema Cu^{II}/trimesato (HKUST-1, MOF-199) permitió generar productos monolíticos, obteniendo en todos los casos muestras de aspecto pulverulento. Sin embargo, las micrográficas SEM (Figura 4.7) revelan que las partículas que forman el producto están constituidas nuevamente por cristalitas submicrométricas cuya agregación texturiza la muestra con macroporos de tamaño irregular.



Cu:Btc-OH



Cu:Btc-MW1

Figura 4.7. Imágenes SEM a 25 kX de las muestras de Cu:Btc (HKUST-1, MOF-199) preparadas por calentamiento convencional e irradiación microondas.

La Figura 4.8 presenta las isotermas de adsorción para dos muestras representativas del sistema Cu^{II}/trimesato preparadas por calentamiento convencional y por irradiación microondas. Las isotermas presentan el comportamiento característico de un compuesto microporoso, de tal forma que el volumen de gas adsorbido incrementa de forma súbita hasta alcanzar una meseta a presiones relativas inferiores a 0,1. Por encima de $P/P_0 = 0,9$, ambas muestras, exhiben un marcado incremento en la rama de adsorción promovido por la microtexturización del sólido. Asimismo, el pequeño ciclo de histéresis de la muestra Cu:Btc-OH, revela que esta texturización genera una contribución significativa de mesoporos, además de los macroporos que se observan en las imágenes de SEM. La estimación del tamaño de meso-/macroporo a partir de la isoterma genera, como es previsible, una distribución no homogénea de tamaño de poros mayores que 8 nm.

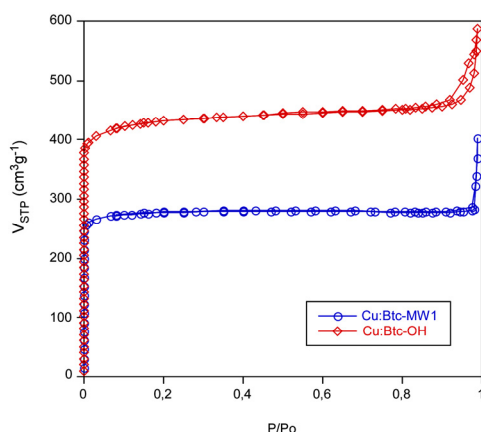


Figure 4.8. Isotermas de N₂ a 77 K para los compuestos Cu:Btc-OH y Cu:Btc-MW.

La Figura 4.9 muestra las curvas $V(P_0-P)$ vs P/P_0 que determinan el intervalo de ajuste BET. Los datos que derivan de la interpretación de las isotermas de adsorción se recogen en la Tabla 4.4.

La comparación del volumen de microporo con respecto al volumen total de la muestra, soporta la texturización de la muestra que provoca el método de síntesis en ausencia de disolvente.

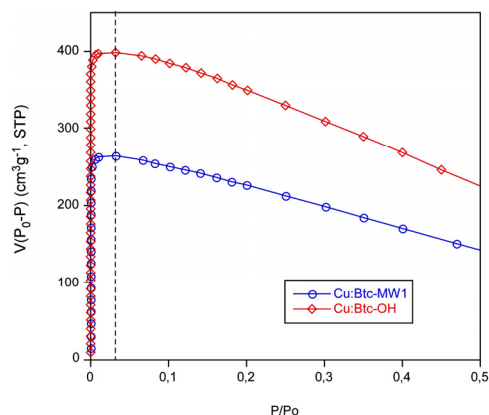


Figura 4.9. Curvas $V(P_0-P)$ vs P/P_0 para muestras de los compuestos Cu:Btc-OH y Cu:Btc-MW.

Del mismo modo que ocurre en el sistema M^{II}/2-metilimidazolato, los mayores valores de área superficial que presenta la muestra Cu:Btc-OH responden a la mayor cristalinidad que proporciona el calentamiento convencional (ver Figura 2.18 del Capítulo 2).

Pese a que el área superficial de la muestra Cu:Btc-OH es relativamente elevada ($1713 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), no supera los valores máximos publicados para el mismo compuesto preparado por rutas de síntesis diferentes (Tabla 4.5), pero queda dentro del intervalo de los productos que ofrecen las casas comerciales (Tabla 4.6). Las muestras que presentan los valores más elevados ($1800\text{--}1900 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) se preparan bajo condiciones solvotermales o síntesis electroquímica. Es de interés destacar, que la muestra preparada por Majano y col.¹⁷ presenta un valor de área de $1749 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y se prepara mediante síntesis a temperatura ambiente empleando un disolvente verde e hidróxido de cobre(II) como fuente del ion metálico.

Tabla 4.4. Datos del ajuste BET, área superficial (S_{BET}), volumen de microporo (V_{micro}) y volumen total (V_{T}) de las muestras de Cu:Btc-OH y Cu:Btc-MW.

Muestra	Datos del ajuste BET						V_{micro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
	Rango de P/P ₀	Pendiente	O.O.	R ²	c	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		
Cu:Btc-OH	0,0008 0,0319	$2,54\cdot 10^{-3}$	$1,02\cdot 10^{-7}$	0,9999	$24,8\cdot 10^3$	1713	0,649	0,908
Cu:Btc-MW	0,0002 0,0316	$3,85\cdot 10^{-3}$	$2,21\cdot 10^{-7}$	0,9999	$17,4\cdot 10^3$	1130	0,428	0,624

Tabla 4.5. Comparación de valores de áreas superficiales para Cu:Btc (HKUST-1, MOF-199).

Método de síntesis	Disolvente	Reactivos ^a	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencias
Solvotermal asistida por microondas	DMF	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1944	18
Electroquímica	Metanol	Cu^0	1820	19
Solvotermal	Agua/etanol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1800	20
Síntesis directa con agitación a temperatura ambiente	Agua/etanol	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1749	17
Síntesis en ausencia de disolvente calentamiento convencional	--	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1713	Este trabajo
Solvotermal asistida por microondas	Agua/etanol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1656	21
Solvotermal	DMF	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1507	22
Síntesis en ausencia de disolvente asistida por microondas	--	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1130	Este trabajo
Sonoquímica	DMF	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1100	23
Solvotermal	Agua/etanol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	692	24

^a: todas las reacciones emplean como fuente de ligando H_3BTC (ácido trimésico).

¹⁷ Majano, G. y Pérez- Ramírez, J.: *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1052

¹⁸ Wong-Foy, A. G. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494.

¹⁹ Mueller, U. y col.: *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.

²⁰ Vitillo, J. G. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8386.

²¹ Seo, Y. K. y col.: *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 119, 331.

²² Rowsell, J. L. C. y Yaghi, O. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304.

²³ Li, Z. Q. y col.: *Mater. Lett.* **2009**, 63, 78.

²⁴ Chui, S. S. Y. y col.: *Science.* **1999**, 283, 1148.

Tabla 4.6. Valores de área superficial para Cu:Btc comerciales.

Nombre	Casa comercial	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Referencias
Basolite® C 300	BASF-Sigma Aldrich	1500–2100	6
HKUST-1	MOF-Technologies	1500–1600	7
HKUST-1	Technische Universität Dresde	1200–1600	8

4.4. Sistema M^{II} /adeninato/monocarboxilato (M^{II} : Zn, Co, Ni)

Al igual que sucedía en el sistema M^{II} /2-metilimidazolato, la síntesis en ausencia de disolvente (calentamiento convencional/irradiación microondas) proporciona también muestras en forma monolítica en los MBioFs que se presentan a lo largo de este trabajo (Figura 4.10). Comparando los dos métodos de síntesis, en una primera inspección visual todas las muestras presentan un aspecto esponjoso, aunque la síntesis en microondas genera monolitos con poros notablemente mayores. De acuerdo con ello, los valores de densidad aparente de los monolitos preparados mediante irradiación microondas son sensiblemente inferiores (irradiación microondas: $0,26\text{--}0,58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; calentamiento en horno: $0,44\text{--}1,24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Un ejemplo ilustrativo de esta tendencia se encuentra en el compuesto Zn:Ade:Pro, en cuyo caso la densidad del monolito preparado mediante calentamiento convencional es $1,09\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, mientras que la irradiación microondas da lugar a una muestra con una densidad de $0,26\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, valor comparable al que presentan las espumas de poliuretano.²⁵ Como se indicó anteriormente, para tener una estimación cualitativa de la consistencia de los monolitos se colocaron sobre los mismos pesas de calibración [Mettler Toledo, 1 mg–200 g, E2, Cal. No. 23169] con diferentes masas (20, 50 y 200 g). Todas las muestras soportaron pesas de 200 g.

Del mismo modo que las imágenes de la cámara digital óptica evidencian la presencia de una importante porosidad extrínseca, al menos, a nivel macroscópico, las imágenes de SEM (Figura 4.11 y 4.12) desvelan una contribución significativa de poros de menor tamaño, sin ningún orden o preferencia en su distribución de tamaños. En general, el calentamiento convencional produce cristales de mayor tamaño en las muestras de propanoato ($10\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$) con respecto a las muestras de butanoato ($< 1\text{ }\mu\text{m}$), mientras que la irradiación microondas da lugar siempre a cristales de tamaños submicrométricos. Es de especial interés mencionar que la muestra Zn:Ade:Pro-MW3 presenta una microestructura laminar que explica la extremada ligereza del monolito ($0,26\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

²⁵ Grünbauer, H. J. M. y col.: *Rigid polyurethane foams. In Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*; Lee, S.T., Ramesh, N.S., Eds.; CRC Press. EEUU. 2004.



Figura 4.10. Fotografías de los monolitos de los sistemas M^{II}/adeninato/monocarboxilato (M^{II}: Co, Ni, Zn) mostrando datos de su masa, densidad y resistencia frente a la fuerza compresiva que ejerce una pesa de 200 g.

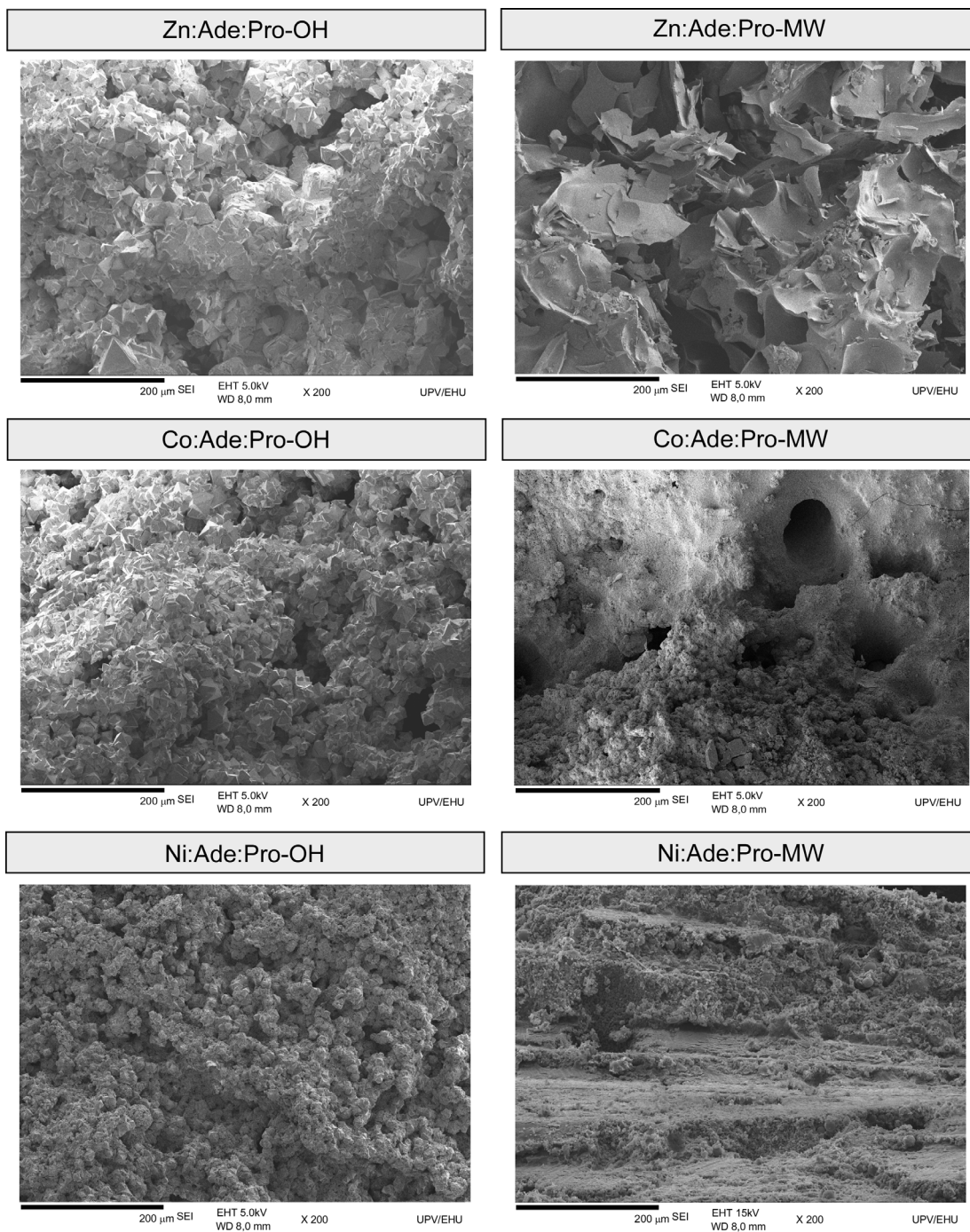


Figura 4.11. Micrografías SEM sobre muestras del sistema M^{II}/adeninato/propanoato (M^{II}: Zn, Co y Ni) sintetizadas mediante calentamiento convencional e irradiación microondas.

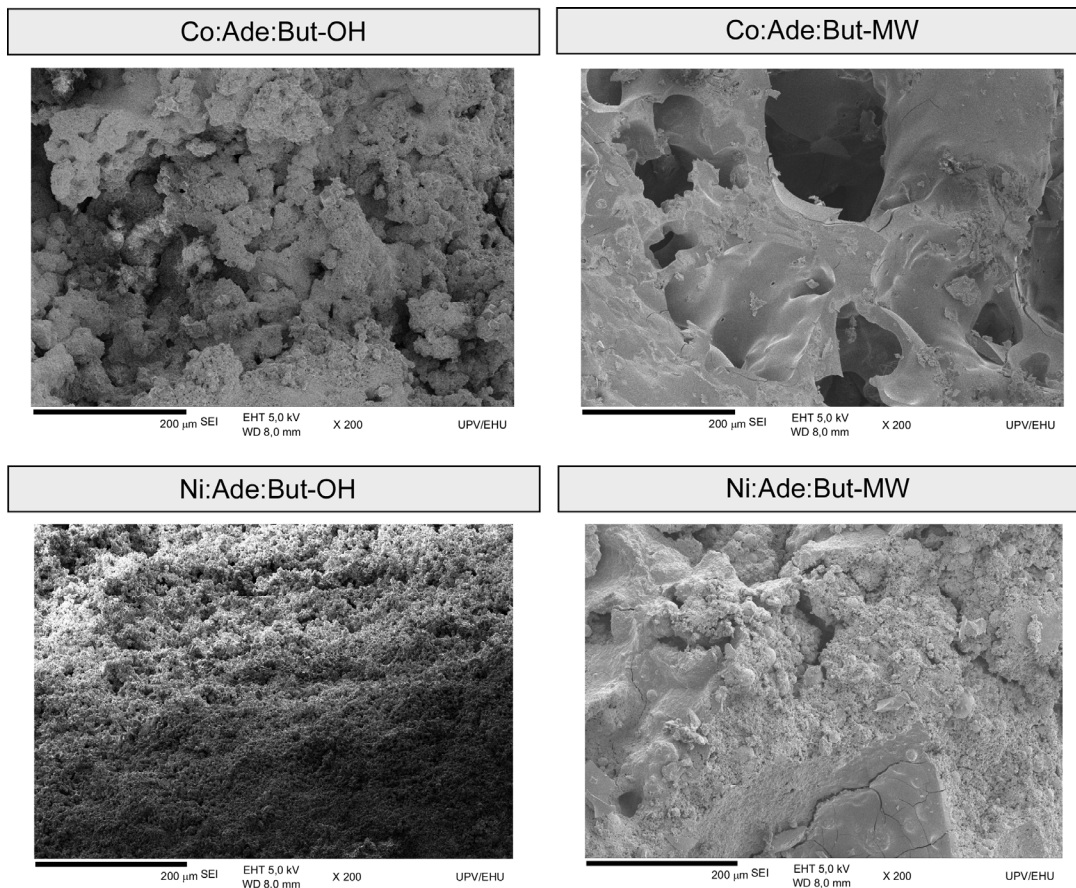


Figura 4.12. Micrografías SEM sobre muestras del sistema M^{II} /adeninato/butanoato (M^{II} : Co y Ni) sintetizadas mediante calentamiento convencional e irradiación microondas.

Debido a la elevada selectividad que presentan este tipo de MBioFs hacia la adsorción de dióxido de carbono^{26,27}, además de las isothermas de N_2 a 77 K se han medido isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K (Figura 4.13). La Tabla 4.7 recoge los datos numéricos obtenidos del análisis de las isothermas. Siguiendo la misma tónica que en casos anteriores, los macroporos que genera la texturización de las muestras provoca en muchas de ellas un incremento súbito a presiones relativas elevadas, no observándose ciclo de histéresis en ninguno de los casos. A continuación, se procede a describir por separado el comportamiento adsorptivo de los sistemas de propanoato y de butanoato, debido a las peculiaridades que presenta cada uno de ellos.

Los compuestos M^{II} :Ade:Pro-OH presentan valores de área superficial de 415, 601 y 232 $m^2 \cdot g^{-1}$ para Co(II), Ni(II) y Zn(II), respectivamente. Estos valores son superiores a los encontrados en la familia de compuestos M^{II} :Ade:Pro-MW (260, 307 y 146 $m^2 \cdot g^{-1}$). En

²⁶ (a) Pérez-Yañez, S. y col.: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5921; (b) Pérez-Yañez, S. y col.: *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5330.

²⁷ (a) Li, T. y col.: *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1746; (b) An, J. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 38.

relación a los resultados de adsorción de CO₂ a 273 K, la tendencia es semejante a la que se observa para los valores de área superficial, a excepción del compuesto Zn:Ade:Pro-MW3 que presenta un valor de $V_{\text{STP}(\text{CO}_2, 1 \text{ bar})}$ (36,9 cm³·g⁻¹) superior al de sus homólogos de Co y Ni (27,8 y 31,9 cm³·g⁻¹, respectivamente) preparados por microondas. Este inesperado comportamiento, puede deberse a la presencia de defectos que obstruyen el acceso a las cavidades, ya por sí estrechas, que presenta el compuesto. En este sentido, el menor radio cinético del CO₂, su mayor momento cuadrupolar y/o la mayor temperatura del experimento pueden hacer que las cavidades estéricamente impedidas sean más accesibles para el CO₂ que para el N₂. En consecuencia, la porosidad que sondea el CO₂ y el N₂ no tiene porque coincidir, justificando las diferentes tendencias halladas en cada caso.

Este último fenómeno ocurre de forma más evidente en el caso de los compuestos de butanoato, donde la mayor longitud de la cola alifática del ácido monocarboxílico estrecha aún más los cuellos del poro. A través de dichos cuellos, el N₂ no puede acceder y da lugar a una adsorción nula como reflejan las isothermas de N₂ (77 K) tomadas sobre los compuestos Co:Ade:But-OH y Ni:Ade:But-OH (Figura 4.13). Sin embargo, al emplear CO₂ a 273 K, este adsorbato accede a las aún existentes cavidades libres y genera una adsorción significativa ($V_{\text{STP}(\text{CO}_2, 1 \text{ bar})}$: 21,02 y 26,10 cm³·g⁻¹ para los compuestos de Co(II) y Ni(II)). En lo que respecta a las muestras preparadas por irradiación microondas, la reducción de la cristalinidad del compuesto de Ni(II) genera un producto que no absorbe N₂, ni CO₂. Sin embargo, el inesperado incremento de cristalinidad que ocurre en el compuesto de Co:Ade:But-MW (Figura 3.29 del capítulo 3), reduce el número de defectos haciendo las cavidades más accesibles, lo que provoca un incremento en la adsorción de CO₂ y en especial, en la adsorción de N₂. De hecho, el valor de área específica para este compuesto (261 m²·g⁻¹) alcanza el intervalo descrito para los compuesto análogos de propanoato.

Esta selectividad hacia el CO₂ que presenta la familia de compuestos M:Ade:RCOO, es más marcada cuanto mayor es la longitud de la cadena alifática,^{26(a)} de tal forma que incluso en muestras altamente cristalinas preparadas por síntesis solvotermal con DMF, el pentanoato impide por completo el paso de N₂, adsorbiendo aún una cantidad significativa de CO₂ ($V_{\text{STP}(\text{CO}_2, 1 \text{ bar})} = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).^{27(a)}

La Tabla 4.8 ofrece una comparativa de los valores de área superficial y capacidad de adsorción de CO₂ para los compuestos aquí sintetizados y los obtenidos por otras rutas de síntesis. Como se puede ver, todos los valores son inferiores al obtenido en el compuesto de propanoato preparado con Co(II) en DMF por tratamiento solvotermal (1008 m²·g⁻¹)^{27(a)}, a la vez que comparables al área superficial que proporciona una vía húmeda para el compuesto análogo de Cu(II) (301 m²·g⁻¹).^{26(a)} Sin embargo, en los compuestos de butanoato se obtienen valores muy inferiores a los publicados en la bibliografía^{26,27} para compuestos homólogos, a excepción del Co:Ade:But-MW (261 m²·g⁻¹

¹), el cual da un valor ligeramente superior al análogo de Cu^{II} ($202 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^{26(a)}. En los compuesto Ni:Ade:But-OH se observa claramente la selectividad de adsorción de CO₂ frente a N₂, comentada en el párrafo anterior. Es decir, mientras el área superficial es prácticamente nula ($1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y su $V_{\text{STP}}(\text{N}_2, P/P_0: 0,15)$ es $0,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, el $V_{\text{STP}}(\text{CO}_2, 1 \text{ bar})$ da un valor similar al publicado para el compuesto de cobre(II)^{26(a)} ($26,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el compuesto Ni:Ade:But-OH frente a $29,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el compuesto análogo de Cu(II)).

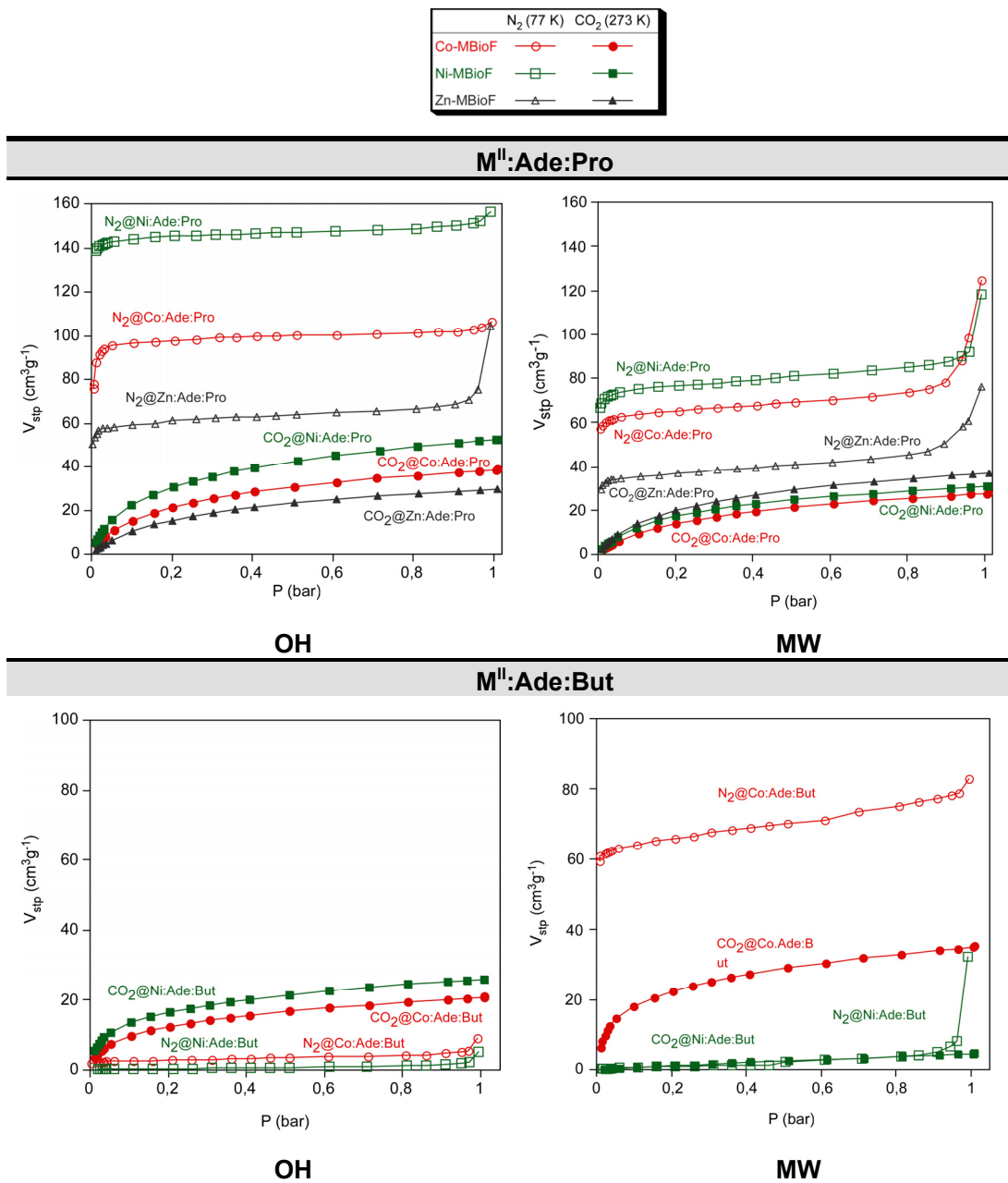


Figura 4.13. Isothermas de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K para muestras de M^{II}:Ade:Pro y M^{II}:Ade:But preparadas por calentamiento convencional y asistido por microondas.

Tabla 4.8. Comparación de valores de áreas superficiales estimadas a partir de las isotermas de N₂ a 77 K y valores de V_{STP} (CO₂, 1bar) a 273 K para el sistema M^{II}/adeninato/monocarboxilato.

Método de síntesis	Disolvente	Reactivos*	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _{STP} (CO ₂ , 1bar) (cm ³ ·g ⁻¹)	Ref
M^{II}:Ade:Ace					
Liofilización la mezcla de reacción y calentamiento a 130 °C durante 24h	DMF/agua	Co(OAc) ₂ ·3H ₂ O HAc	1148	147,00	27(a)
Tubo de difusión	Agua/MeOH	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O HAc	505	52,90	26(a)
M^{II}:Ade:Pro					
Liofilización la mezcla de reacción y calentamiento a 130 °C durante 24h	DMF/agua	Co(OPro) ₂ ·3H ₂ O HPro	1008	100,00	27(a)
Síntesis en ausencia de disolvente, calentamiento convencional	--	Ni(OH) ₂ , HPro	601	52,60	Este trabajo
Síntesis en ausencia de disolvente, calentamiento convencional	--	Co(OH) ₂ , HPro	415	38,83	Este trabajo
Síntesis en ausencia de disolvente, asistida por microondas	--	Ni(OH) ₂ , HPro	307	31,90	Este trabajo
Tubo de difusión	Agua/MeOH	Cu(Opro) ₂ ·3H ₂ O HPro	301	33,04	26(a)
Síntesis en ausencia de disolvente, asistida por microondas	--	Co(OH) ₂ , HPro	260	27,79	Este trabajo
Síntesis en ausencia de disolvente, calentamiento convencional	--	ZnO, HPro	232	29,60	Este trabajo
Síntesis en ausencia de disolvente, asistida por microondas	--	ZnO, HPro	146	36,90	Este trabajo
M^{II}:Ade:But					
Liofilización la mezcla de reacción y calentamiento a 130 °C durante 24h	DMF/agua	Co(OBut) ₂ ·3H ₂ O HBut	412	60,00	27(a)
Síntesis en ausencia de disolvente asistida por microondas	--	Co(OH) ₂ , HBut	261	35,28	Este trabajo
Tubo de difusión	Agua/MeOH	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O HBut	202	29,41	26(a)
Síntesis en ausencia de disolvente, calentamiento convencional	--	Co(OH) ₂ , HBut	12	21,02	Este trabajo
Síntesis en ausencia de disolvente, calentamiento convencional	--	Ni(OH) ₂ , HBut	1	26,10	Este trabajo
Síntesis en ausencia de disolvente, asistida por microondas	--	Ni(OH) ₂ , HBut	3	4,60	Este trabajo

*Todas las síntesis emplean como fuente de ligando adenina.

6. MATERIALES MESOPOROSOS BASADOS EN MOFs

6.1. Introducción

6.1.1. Geles, xerogeles y aerogeles

6.1.2. Aerogeles de MOFs (aeroMOFs)

6.2. Aerogeles y xerogeles de ZIF-8 y ZIF-67: aeroZIFs y xeroZIFs

6.2.1. Síntesis de aerogel y xerogel de Zn:mlmi (aeroZIF8 y xeroZIF8)

6.2.2. Síntesis de aerogel y xerogel de Co:mlmi (aeroZIF67 y xeroZIF67)

6.2.3. Caracterización de los aerogeles y xerogeles de ZIF-8 y ZIF-67

6.3. Aerogeles y xerogeles híbridos de MOFs: MOF@SiO₂ y MOF@Al₂O₃

6.3.1. Síntesis de los geles cerámicos

6.3.1.1. Síntesis del gel de sílice

6.3.1.2. Síntesis del gel de alúmina

6.3.2. Incorporación de los MOFs en los geles cerámicos

6.3.3. Caracterización de los aerogeles y xerogeles híbridos

6.1. Introducción

En los anteriores capítulos se han mostrado distintos métodos de síntesis. En los capítulos 2 y 3 se describe un nuevo método de síntesis en ausencia de disolvente mediante calentamiento convencional y calentamiento por microondas, respectivamente. Dichos métodos producen MOFs a bajo coste a través de un proceso técnicamente sencillo y fácilmente escalable. Los productos obtenidos mediante dicha vía se caracterizan por presentar una microporosidad intrínseca (capítulo 4) definida por la estructura cristalina o por la red de coordinación, pero además las condiciones de síntesis en ausencia de disolvente texturizan el material con una porosidad extrínseca en forma de meso- y macroporos. En este aspecto, en general, ha de entenderse que los MOFs son materiales microporosos (< 2 nm), y si bien, en varios casos el diseño reticular ha permitido alcanzar el límite inferior de la mesoporosidad (2–9 nm),¹ resulta complicado aumentar aún más el tamaño de poro debido a la limitación que implica la accesibilidad comercial o la síntesis de puentes orgánicos extendidos de mayor tamaño. Por ello, las aplicaciones de estos prometedores materiales se ven limitadas por el relativo pequeño tamaño de las moléculas huésped que pueden ser acogidas en su estructura o por los problemas de las bajas velocidades de difusión. Un ejemplo de tal limitación consiste en la separación cromatográfica y la catálisis donde se requieren poros de mayor tamaño (meso- y/o macroporos) para que la difusión sea más eficiente.

Por otro lado, trabajos recientes han demostrado que el empleo de micelas plantilla de gran tamaño en la síntesis de MOFs, dota al material de mesoporos extrínsecos a expensas de provocar una disminución en la microporosidad del material y en su área superficial.² Mientras que el empleo de pequeñas micelas plantilla aunque puede incrementar notablemente el área superficial del material (véase capítulo 5), no genera poros adicionales de gran tamaño (es decir, introduce poros generalmente por debajo de 2 nm).

Existe otra vía para sintetizar MOFs mesoporosos, la cual consiste en el secado supercrítico de un gel coloidal, generando un material al que se le denomina aerogel y cuyas características micro-estructurales permiten aumentar la porosidad del material. Esta técnica es ampliamente conocida para materiales cerámicos, existiendo también múltiples ejemplos de aerogeles de óxidos metálicos, orgánicos y de carbono. Pero, su

¹ (a) Peng, L. y col.: *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4465; (b) Fang, Q. R. y col.: *Chem. Commun.* **2012**, **48**, 254; (c) Wang, X. S. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, **128**, 16474.

² (a) Choi, K. M. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, **133**, 11920; (b) Qiu, L. G. y col.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, **47**, 9487; (c) Górká, J. y col.: *Chem. Commun.* **2010**, **46**, 6798; (d) Do, X. D. y col.: *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, **141**, 135; (e) Roy, X. y MacLachlan, M. J.: *Chem. Eur. J.* **2009**, **15**, 6552; (f) Yuan, D. y col.: *Chem. Sci.* **2011**, **2**, 103.

aplicación en la síntesis de MOFs es relativamente reciente y se reduce a unos pocos ejemplos.^{3,4,5} La razón de este bajo número es que cada tipo de MOF necesita unas condiciones de gelificación específicas, pudiendo ser dichas condiciones muy diferentes de las que impone otro sistema. Y es aquí donde radica la dificultad, es decir, encontrar las condiciones de gelificación para cada sistema. Teniendo esto último en mente, en este apartado se plantean dos estrategias para tratar de preparar MOFs meso-/macro porosos:

- La primera estrategia consiste en la preparación de geles de MOFs (en concreto ZIF-67 y ZIF-8) que serán secados supercríticamente para poder generar los aerogeles de MOFs correspondientes (aeroMOFs).
- La segunda consiste en la modificación post-sintética de un gel cerámico (de alúmina y de sílice) creciendo sobre el mismo una película de MOF. El interés de esta ruta alternativa radica en que la preparación de los geles cerámicos es bastante conocida y simplemente bastaría con hacer crecer una película del MOF, de forma que se puede plantear para múltiples sistemas. Es conveniente aclarar, que desde el punto de vista de las propiedades de adsorción o actividad catalítica, lo importante es el material expuesto a la superficie. Teniendo en cuenta esto, esta ruta permitiría, en cierto modo, preparar MOFs meso/macroporosos con una funcionalidad análoga a la que proporcionan otro tipo de conformados o texturizaciones.

En relación al objeto del presente capítulo, el primero de los dos siguientes subapartados introductorios trata las generalidades sobre la elaboración de aerogeles, mientras que el segundo describe el estado del arte en la elaboración de aerogeles de MOFs.

6.1.1. Geles, xerogeles y aerogeles

En 1861 Thomas Graham se refirió como estado “gel” a una sustancia con aspecto de estructura cristalina rígida y dura pero con la suavidad de un coloide gelatinoso el cual le otorga fluidez para la difusión de un líquido, como es el caso del agua.⁶ Pero no fue hasta unos años después, 1926, cuando Dorothy Jordon Lloyd escribió que la condición coloidal del estado “gel” era más fácil verla que definirla por lo que propuso una sola regla: para que se considere gel debe estar construido a partir de dos componentes, uno líquido a la temperatura de síntesis y otro sólido que, en la mayoría de los casos, actúe

³ Lohe, M. R. y col.: *Chem. Commun.* **2009**, 6056.

⁴ Xiang, S. y col.: *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1862.

⁵ Yang, Q. y col.: *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, 187, 108.

⁶ Graham, T.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, 151, 183.

como agente gelificante. El gel, en sí, debe tener el comportamiento mecánico de un sólido, es decir, mantiene su forma bajo la tensión que ejerce su peso, pero puede deformarse bajo una tensión mecánica determinada. Desde entonces, se propusieron definiciones más rigurosas con intención de relacionar las propiedades microscópicas y macroscópicas de un gel. Recopilando todas ellas, se puede decir que una sustancia es un gel si tiene una estructura microscópica con dimensiones macroscópicas, la cual es permanente en el tiempo y se comporta reológicamente como un sólido a pesar de que en su mayoría esta compuesta por líquido.⁷

En general, un sistema gaseoso o líquido que consta de dos o más componentes se convierte en un gel cuando uno de los componentes forma una red tridimensional sólida. La presencia de esta red sólida restringe el flujo del fluido, y como resultado todo el sistema parece macroscópicamente un sólido.

Una vez descrito y definido el estado “gel”, se puede realizar una clasificación en función de la naturaleza de los entrecruzamientos que forman el gel. De esta manera se puede distinguir dos tipos: geles químicos y geles físicos. En los geles físicos los entrecruzamientos son esencialmente supramoleculares (enlaces de hidrógeno, interacciones Van der Waals, etc...),⁸ es decir no covalentes, lo que implica un carácter reversible según las condiciones a las que esté sujeto el sistema. Los geles químicos por el contrario, forman entrecruzamientos covalentes lo que impide tal reversibilidad, degradándose cuando se rompen dichos enlaces. Dentro de este último grupo, nos encontramos con una gran diversidad como por ejemplo, geles de silice,⁹ geles de alúmina,¹⁰ geles de agar-agar, y diferentes geles metal orgánicos (*Metal-Organic Gels*, MOGs).^{3,4,5}

En función del medio dispersante del gel se pueden clasificar en organogeles (medio dispersante un disolvente orgánico) e hidrogeles (agua como medio dispersante). Cuando se extrae el disolvente o medio dispersante se pueden distinguir xerogeles (mediante un secado convencional) donde la estructura tridimensional colapsa, criogeles (mediante liofilización) y aerogeles (mediante secado supercrítico). Estos últimos, a diferencia de los xerogeles y gracias al secado supercrítico, mantienen prácticamente su forma inicial, quedando vacíos los huecos donde se albergaban las moléculas de disolvente. Generalmente, el volumen ocupado por el disolvente en un gel es mayor del

⁷ Zweep, N. y Van Esch, J.H.: *Functional Molecular Gels*. Capítulo 1, 1. ed. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. **2014**

⁸ (a) Smith, D. K.: *Nat. Chem.* **2010**, 2, 162; (b) Yu, G. y col.: *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6697.

⁹ (a) Tamón, H. y col.: *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 197, 353; (b) Aegerter, M. A. y col.: *Aerogels handbook*. Springer. New York, **2011**.

¹⁰ Repositorio electrónico de acceso abierto sobre ciencia y tecnología de los aerogeles <http://www.aerogel.org> (acceso 25/05/2015)

50%, por lo que al eliminarlo y mantener su forma inicial, los aerogeles, presentan un volumen libre o vacío elevado. Según la definición técnica de aerogel,¹⁰ un aerogel es una espuma sólida mesoporosa que se compone de una red nanoestructural tridimensional, la cual posee una porosidad mayor del 50%.

Esta mesoporidad tan elevada que presentan los aerogeles, les confiere baja densidad, alta resistencia térmica y una elevada transparencia. Estas propiedades hacen interesante a este tipo de material en diversas aplicaciones como aislante térmico y acústico, catálisis, para materiales dieléctricos y termoeléctricos, membranas de ultrafiltración, liberación controlada de medicamentos, kits de derrames de petróleo y detectores de radiación Cheronkov, entre otras.^{9b}

6.1.2. Aerogeles de MOFs (aeroMOFs)

Como se ha mencionado previamente, los aeroMOFs son materiales relativamente novedosos y sus ejemplos se reducen a tan solo tres casos. El primero de ellos, un aerogel de Fe(III) y benceno-1,3,5-tricarboxilato (aerogel de MIL-100(Fe))³, abrió una nueva vía para la aplicación de MOFs como catalizadores o soportes catalíticos debido a su dualidad micro-/meso- o macroporosa. Desde entonces, sólo se han publicado un par de ejemplos más. Uno de ellos es la familia de aeroMOFs basados en Cr³⁺/Fe³⁺ y ligandos carboxílicos.⁴ Estos compuestos se construyen a partir de ligandos carboxílicos para obtener estructuras inspiradas, una vez más, en los conocidos compuestos MIL-100. En 2014, se ha descrito el último ejemplo donde se analiza la dependencia del proceso de formación de un aerogel de Al³⁺/Cr³⁺ y acetilacetonato con diversos parámetros de síntesis.⁵

Los aeroMOFs presentan las características propias de los aerogeles (baja conductividad térmica, baja densidad y un elevado volumen de poro) con la ventaja añadida de que abren la posibilidad al diseño de materiales mesoporosos con propiedades físico-químicas a la carta. Estos materiales presentan un enorme potencial en catálisis heterogénea porque evitan la necesidad de incorporar el catalizador disperso homogéneamente dentro de una matriz porosa (que es uno de los principales retos). Asimismo, la versatilidad en la funcionalidad química propia del esqueleto polimérico metal-orgánico hace que el desarrollo de aeroMOFs abra una alternativa prometedora en el campo de la separación y captura de especies moleculares bien para fines tecnológicos o analíticos.

6.2. Aerogeles y xerogeles de ZIF-8 y ZIF-67: *aeroZIFs* y *xeroZIFs*

En este apartado se presenta la síntesis de MOFs en forma de geles (un tipo de gel metal-orgánico), sobre los que la eliminación del disolvente permitirá dirigir la porosidad microestructural del material. Así, mediante secado supercrítico se obtienen aerogeles que agrupan la microporosidad intrínseca de la red de coordinación junto con la porosidad propia de la microestructura del gel precursor; mientras que, el secado en condiciones ambientales proporciona un xerogel caracterizado por presentar una microestructura compacta.

Los sistemas escogidos han sido $Zn^{II}/2$ -metilimidazolato (ZIF-8) y $Co^{II}/2$ -metilimidazolato (ZIF-67), dado que se tratan de dos de los sistemas más explorados a lo largo del presente trabajo.

6.2.1. Síntesis de aerogel y xerogel de Zn:mlmi (*aeroZIF8* y *xeroZIF8*)

Se mezcla en 3 mL de etanol, 1,6587g (20 mmol) de 2-metilimidazol junto con 2,9 mL (20 mmol) de trietilamina, llevando la mezcla al interior de una jeringuilla cuya boca ha sido seccionada con objeto de facilitar la posterior extracción del gel (Figura 6.1). Mientras se sonica la mezcla en un baño de ultrasonidos, se añade una disolución etanólica de (2 ml) de 3,0048 g (10 mmol) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Una vez añadido el metal sobre el ligando basificado, se agita suavemente la mezcla con una espátula (manteniendo la sonicación) hasta la formación del gel. Formado el gel, se trasvasa con cuidado a un recipiente de plástico con tapa de rosca donde se realizan 3 lavados por día con etanol a lo largo de 3 días, para eliminar los restos de reactivos y los subproductos generados. El gel formado se divide en dos partes. La primera de ellas se seca en condiciones ambientales generando un xerogel de ZIF-8 (*xeroZIF8*). El segundo fragmento del gel, es sometido a 4 lavados con CO_2 líquido (15–20 °C, 50–60 bar) de media hora cada uno, con objeto de intercambiar el etanol contenido en los poros por CO_2 líquido (ver Anexo A.3.8). A continuación, el fragmento de gel se seca en condiciones supercríticas (Figura 6.2) elevando la temperatura del reactor a 40 °C para alcanzar presiones de 90-95 bar (T_c : 30,98 °C; P_c : 73,77 bar).

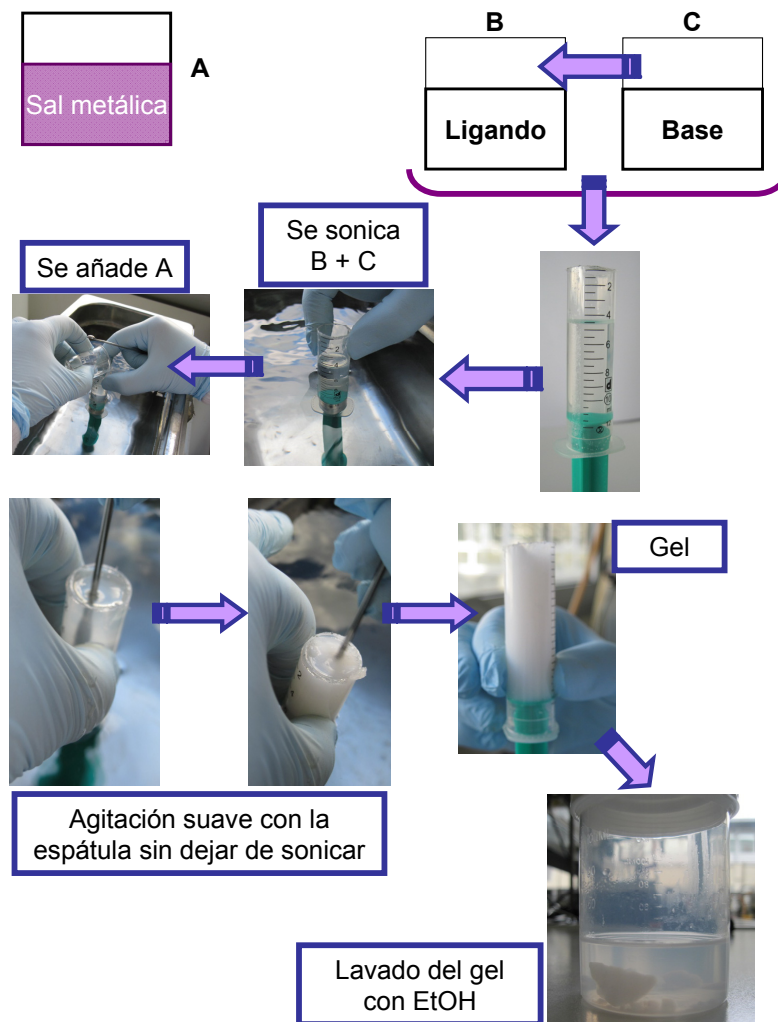


Figura 6.1. Esquema del procedimiento para la obtención de gel de ZIF-8.

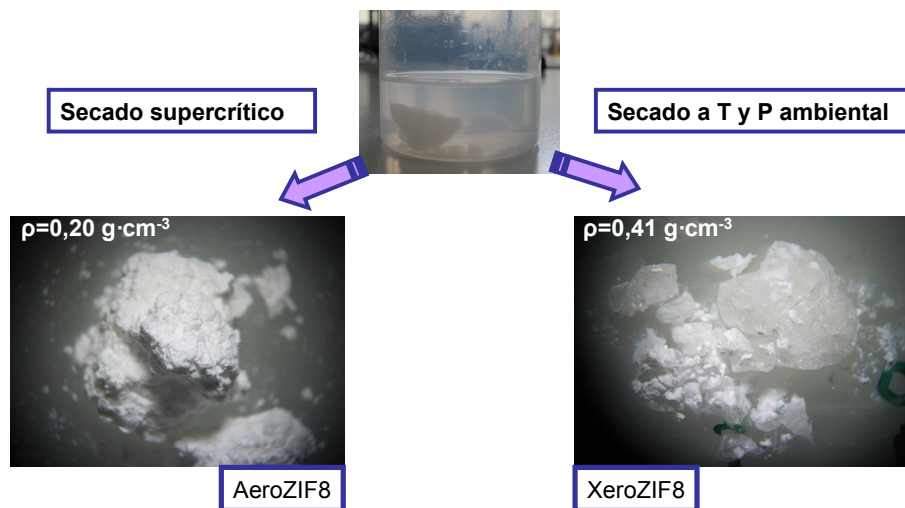


Figura 6.2. Imágenes del gel de ZIF-8, del aeroZIF8 y del xeroZIF8.

Las diferencias en las densidades aparentes del *aeroZIF8* ($0,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y *xeroZIF8* ($0,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), validan el proceso de secado supercrítico y anticipan una mayor porosidad microestructural para la muestra de *aeroZIF8*.

6.2.2. Síntesis de aerogel y xerogel de Co:mImi (*aeroZIF67* y *xeroZIF67*)

Se ha empleado 2,970 g (10 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente del metal. Debido a que el gel formado es demasiado endeble, éste se introduce en una funda de papel de filtro para protegerlo durante el proceso de lavado con etanol (Figura 6.3), que se realiza de acuerdo con las condiciones descritas para el gel análogo de $\text{Zn}(\text{II})$.

Tras el lavado con etanol, el gel es fragmentado en dos partes para preparar las muestras de *aeroZIF67-1* y *xeroZIF67-1* (Figura 6.3), mediante secado con CO_2 supercrítico y secado a condiciones ambientales, respectivamente (ver detalles en la sección 6.2.1). El aspecto vítreo del *aeroZIF67-1*, sugiere que el material presenta una escasa cristalinidad y que el proceso de secado supercrítico no ha funcionado como se esperaba (asemejándose, más a la textura que pudiera presentar un xerogel). Las razones del colapso pueden deberse a las características del gel de ZIF-67 formado, el cual pudiera no considerarse "un gel" en el sentido más estricto (es decir, es demasiado endeble y se deforma bajo su propio peso). Así, con objeto de mejorar la consistencia del gel formado, se prepara un nuevo gel al que se le aplica un tratamiento solvotermal en etanol calentando a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 h. Tras ello, el gel se somete al mismo proceso de lavado con etanol y de secado supercrítico, obteniendo una muestra de aerogel, codificada como *aeroZIF67-2* (Figura 6.3). La densidad de esta muestra ($0,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) es sustancialmente menor que la correspondiente a la muestra de *aeroZIF67-1* ($0,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), lo cual aboga por la eficacia del tratamiento térmico post-sintético realizado sobre el gel.



Figura 6.3. Imágenes del gel de ZIF-67 en etanol durante el proceso de lavado, y de los aerogeles (aeroZIF67-1 y -2) y del xerogel (xeroZIF67-1).

6.2.3. Caracterización de los aerogeles y xerogeles de ZIF-8 y ZIF-67

Se procede a la caracterización de los geles sintetizados mediante diversas técnicas instrumentales. Primero, mediante difracción de rayos X, se comprueba que los materiales preparados conservan la estructura cristalina de las fases correspondientes a ZIF-8 y ZIF-67, tomando como referencia los patrones de difracción de las muestras Zn:mImi-OH y Co:mImi-OH (preparadas mediante síntesis en ausencia de disolvente por calentamiento convencional, Capítulo 2). Segundo, se presenta la caracterización termogravimétrica, que compara la estabilidad térmica de los aerogeles y xerogeles con los productos policristalinos preparados en el capítulo 2. Finalmente, se describe la caracterización microestructural de los materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis de las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

La Figura 6.4 presenta los patrones de difracción de rayos X del aeroZIF8 y de la muestra Zn:mImi-OH. Como puede observarse, las reflexiones principales de ambos difractogramas coinciden razonablemente bien, con la excepción de dos pequeños picos presentes en la muestra de aeroZIF8 a $11,26$ y $18,96^\circ$ que corresponden a una fase no identificada. Así mismo, la muestra de aeroZIF8 es notablemente menos cristalina que la muestra de referencia.

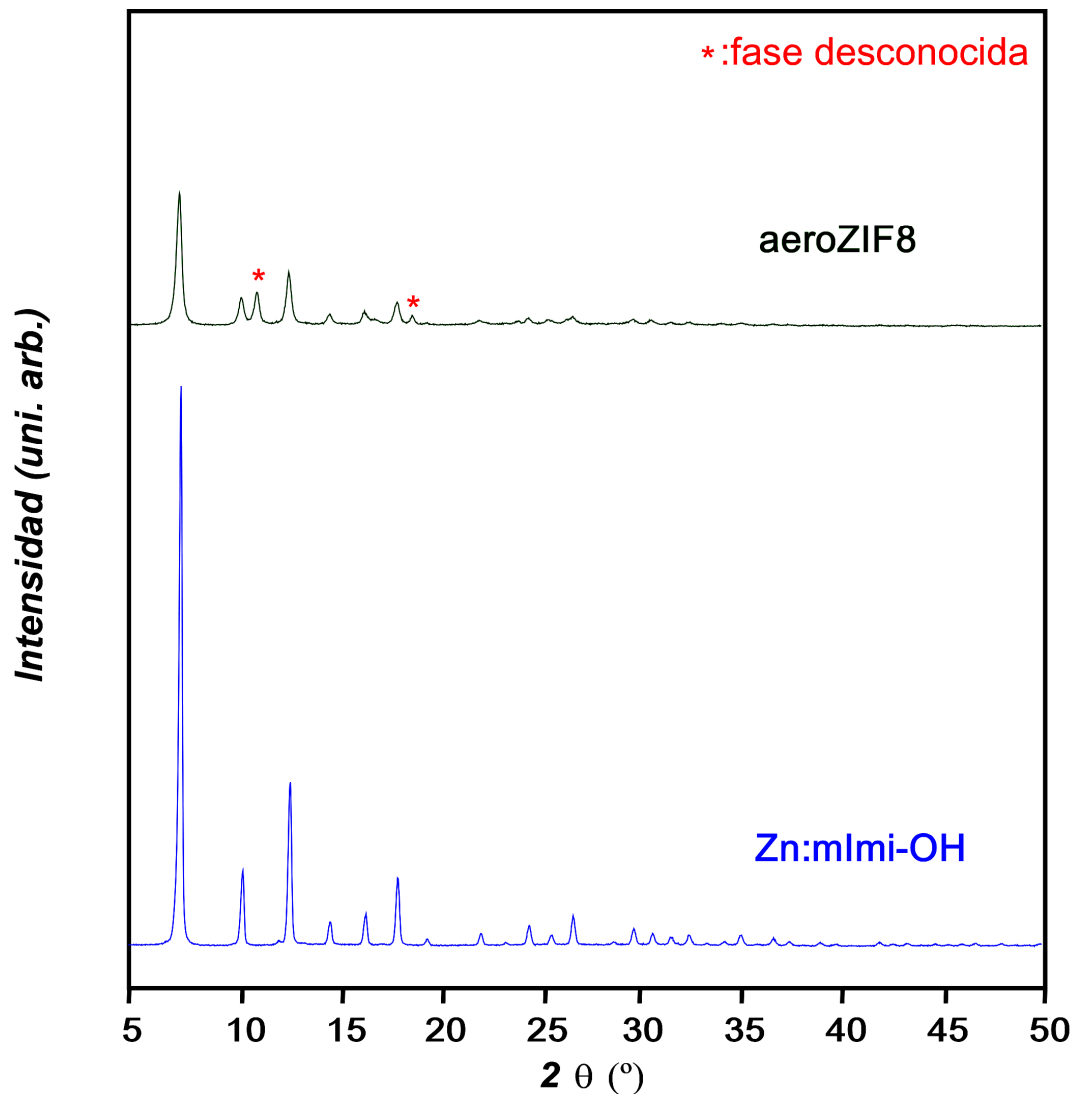


Figura 6.4. Difractogramas del aeroZIF8 y de la muestra de referencia Zn:mImi-OH.

En cuanto a los aerogeles de ZIF-67, los picos principales de los difractogramas concuerdan con las reflexiones observadas en la muestra de referencia, Co:mImi-OH (Figura 6.5). Del mismo modo que ocurre en las muestras de zinc, la cristalinidad de los aerogeles es sustancialmente menor, pero se mejora de forma evidente la cristalinidad del aeroZIF67-2 con respecto al aeroZIF67-1 cuando se somete al gel precursor a un tratamiento térmico.

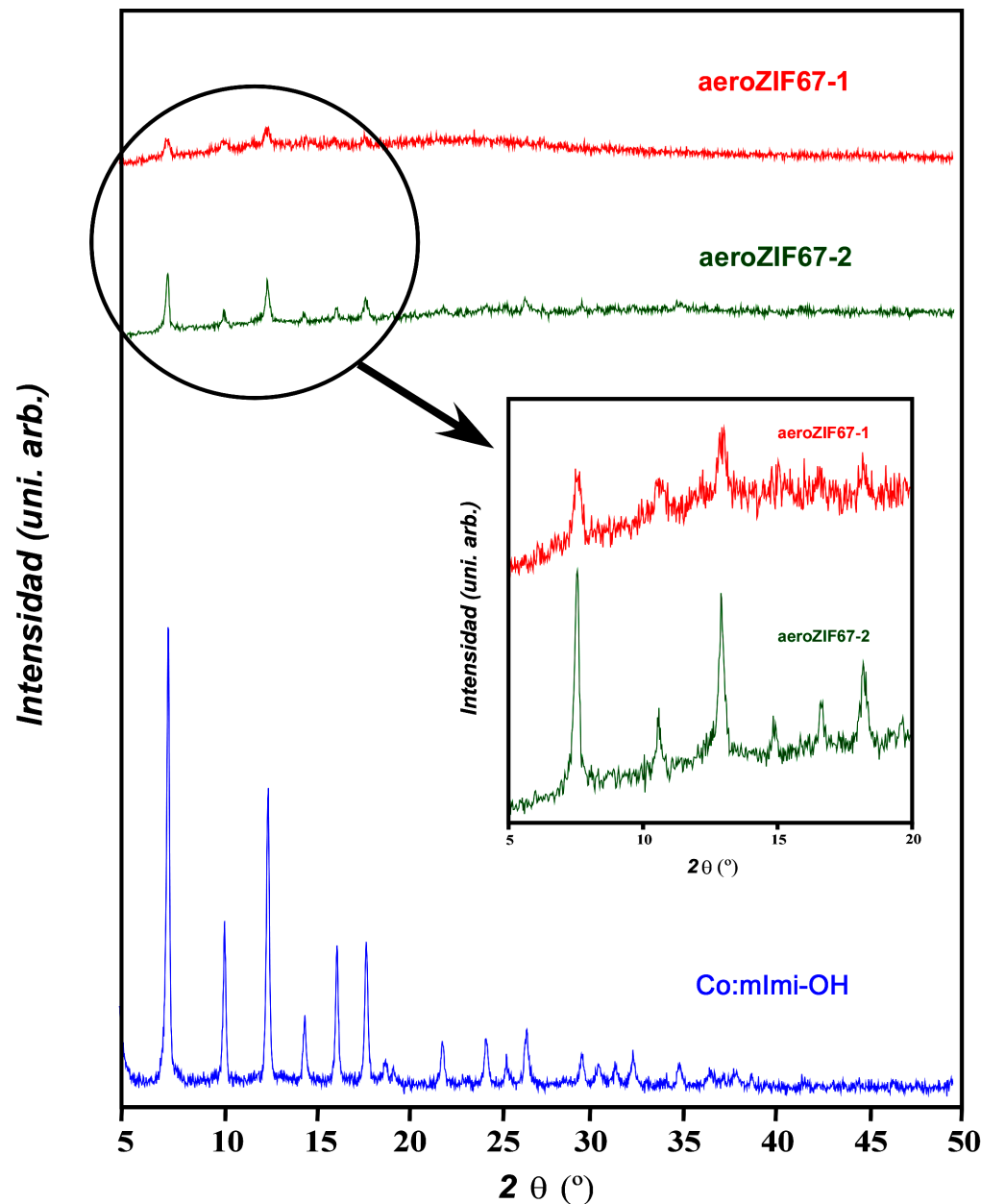


Figura 6.5. Difractogramas del aeroZIF67-1, del aeroZIF67-2 y de la muestra de referencia Co:mlmi-OH.

La estabilidad térmica de los aerogeles y xerogeles preparados se analiza en los termogramas de la Figura 6.6, junto con las muestras de referencia Zn:mlmi-OH y Co:mlmi-OH. Debido a que en cada muestra el contenido en componentes volátiles puede cambiar, la discusión se centra sobre las descomposiciones de naturaleza exotérmica que presenta el esqueleto metal-orgánico. En el sistema Zn^{II}/2-metilimidazolato, la descomposición de los aerogeles y xerogeles comienza a menor temperatura (320 y 327 $^{\circ}$ C, respectivamente) que la muestra de referencia (380 $^{\circ}$ C) y presenta un aspecto más complejo donde se solapan múltiples procesos, lo que puede deberse a su menor cristalinidad y/o presencia de impurezas u otras fases. Asimismo, la

menor temperatura de descomposición del aeroZIF8 respecto al xeroZIF8, puede atribuirse a la presencia de una cantidad significativa de porosidad microestructural en el aerogel, que permite evacuar más rápidamente los productos de la descomposición y, por tanto, acelerar el proceso.

En el sistema $\text{Co}^{\text{II}}/2$ -metilimidazolato la descomposición exotérmica del aerogel y del xerogel ocurre por debajo de la temperatura de descomposición de la muestra de referencia (Co:mImi-OH) de igual forma que sucedía con el sistema análogo de zinc.

Asimismo, el análisis de las curvas termogravimétricas indica que existe un exceso de 2-metilimidazol con respecto a la cantidad estequiométrica que exigen las fórmulas del ZIF-8 y ZIF-67, y permite estimar las fórmulas generales $[\text{Zn}(\text{mImi})_2(\text{HmImi})_{0,4}]_n \cdot 0,4n(\text{H}_2\text{O})$ y $[\text{Co}(\text{mImi})_2(\text{HmImi})_{0,5}]_n \cdot 0,6n(\text{H}_2\text{O})$ para los aerogeles y xerogeles sintetizados. Este exceso de 2-metilimidazol viene asociado a los defectos generados en la rápida formación del gel.

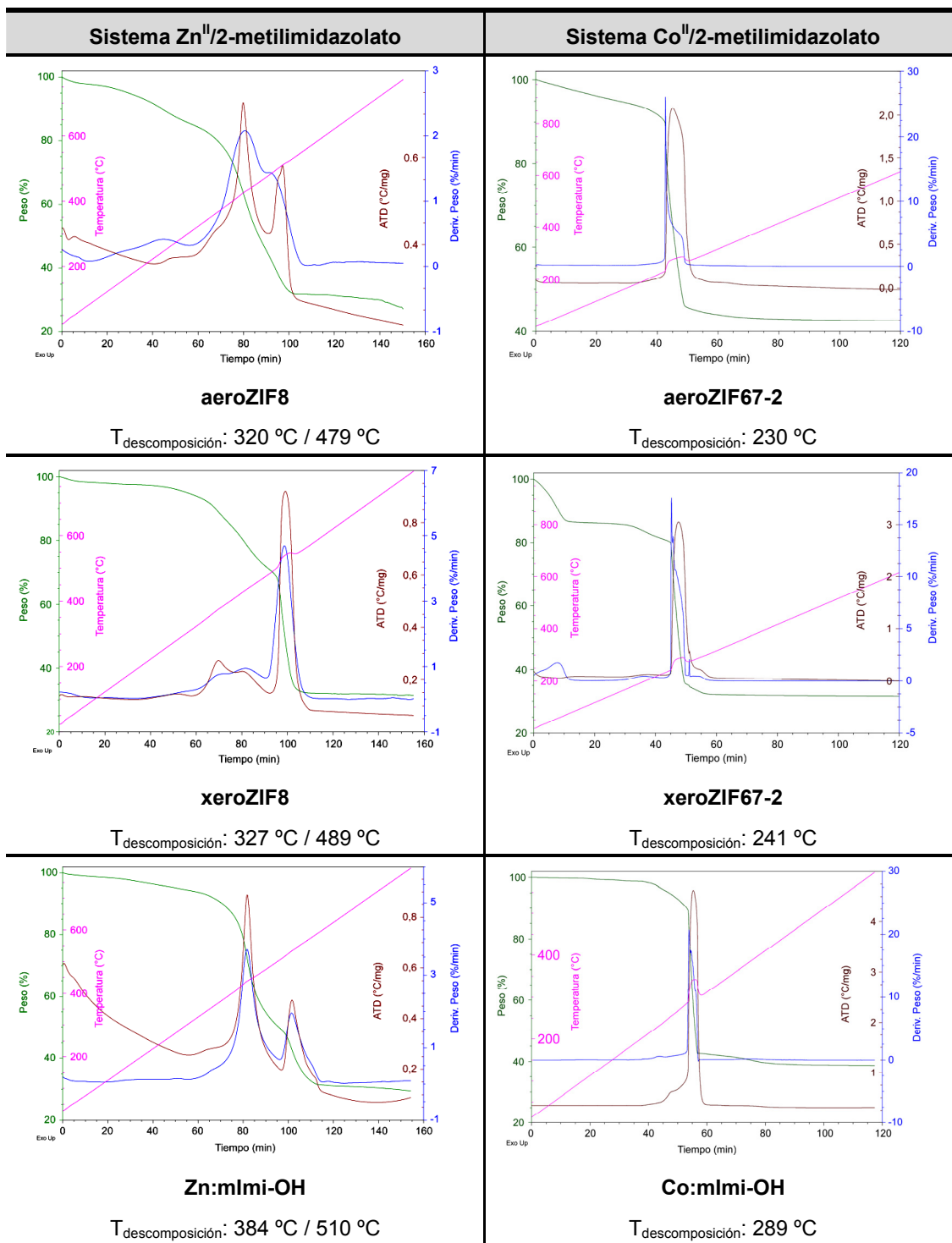
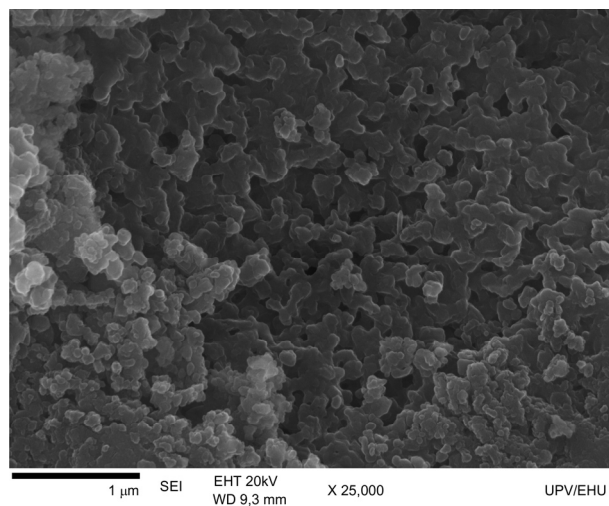


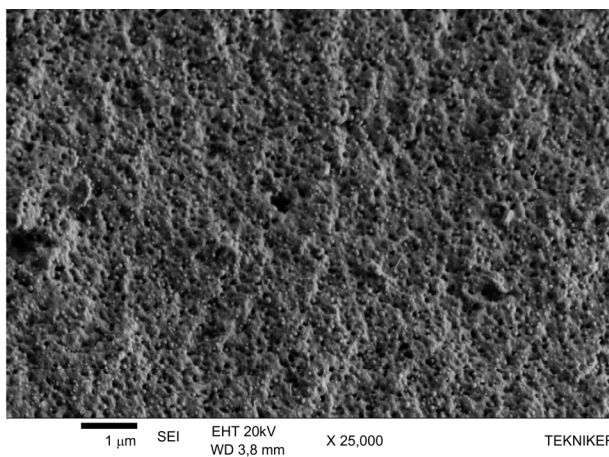
Figura 6.6. Difractogramas de las muestras sintetizadas, ZIF-8 y ZIF-67 (aerogel y xerogel), y las muestras de referencia, Zn:mlmi-OH y Co:mlmi-OH.

Como se ha mencionado al inicio del presente apartado, el estudio microestructural de los aerogeles se realiza mediante microscopía electrónica de barrido y análisis de las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K. No se incide sobre las muestras de xerogel dado que, *a priori*, frente a las muestras de referencia, no aportan mejora alguna en la texturización de la muestra o en sus propiedades adsorptivas. Ha de entenderse que, en general, la medida de las isothermas de N_2 a 77 K ofrece información complementaria al análisis microestructural por SEM, con la limitación de no poder analizar la contribución de poros por encima de aprox. 200 nm.

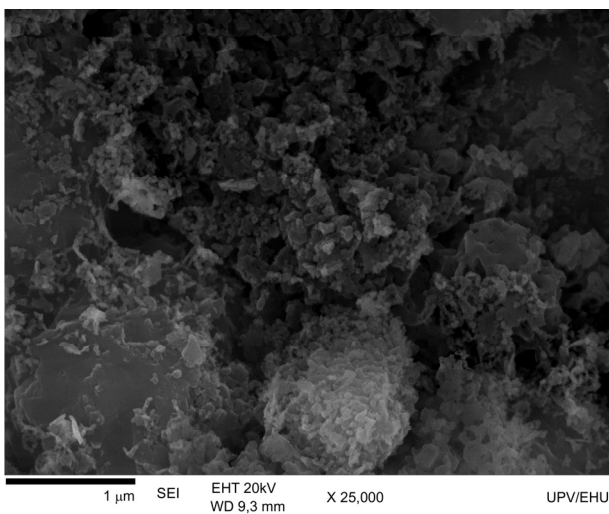
La Figura 6.7 recoge las imágenes de SEM de las muestras aeroZIF8, aeroZIF67-1 y aeroZIF67-2 a 25 kX aumentos. De acuerdo con ello, la muestra de aeroZIF8 se presenta en forma de cristales submicrométricos fuertemente agregados que encierran un gran contenido de poros comprendidos aproximadamente entre 50–500 nm, y que son resultado del proceso de secado supercrítico al que ha sido sometido el gel precursor. La muestra de aeroZIF67-1 presenta un aspecto poco cristalino y una microestructura más compacta que es consecuencia del colapso ocurrido durante su preparación. Por último, la muestra de aeroZIF67-2 presenta una textura menos homogénea que las anteriores, donde se observan zonas compuestas por la agregación de cristales submicrométricos y micrométricos.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.7. Imágenes de SEM (a) aeroZIF-8, (b) aeroZIF67-1 y (c) aeroZIF-67-2.

La Figura 6.8 muestra las curvas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K tomadas sobre los aerogeles del sistema M^{II} /2-metilimidazolato, así como la distribución de tamaños de poro estimada por el método BJH (ver anexo apartado A.4.3). Los datos numéricos que derivan del análisis de las isotermas se exponen en la Tabla 6.1.

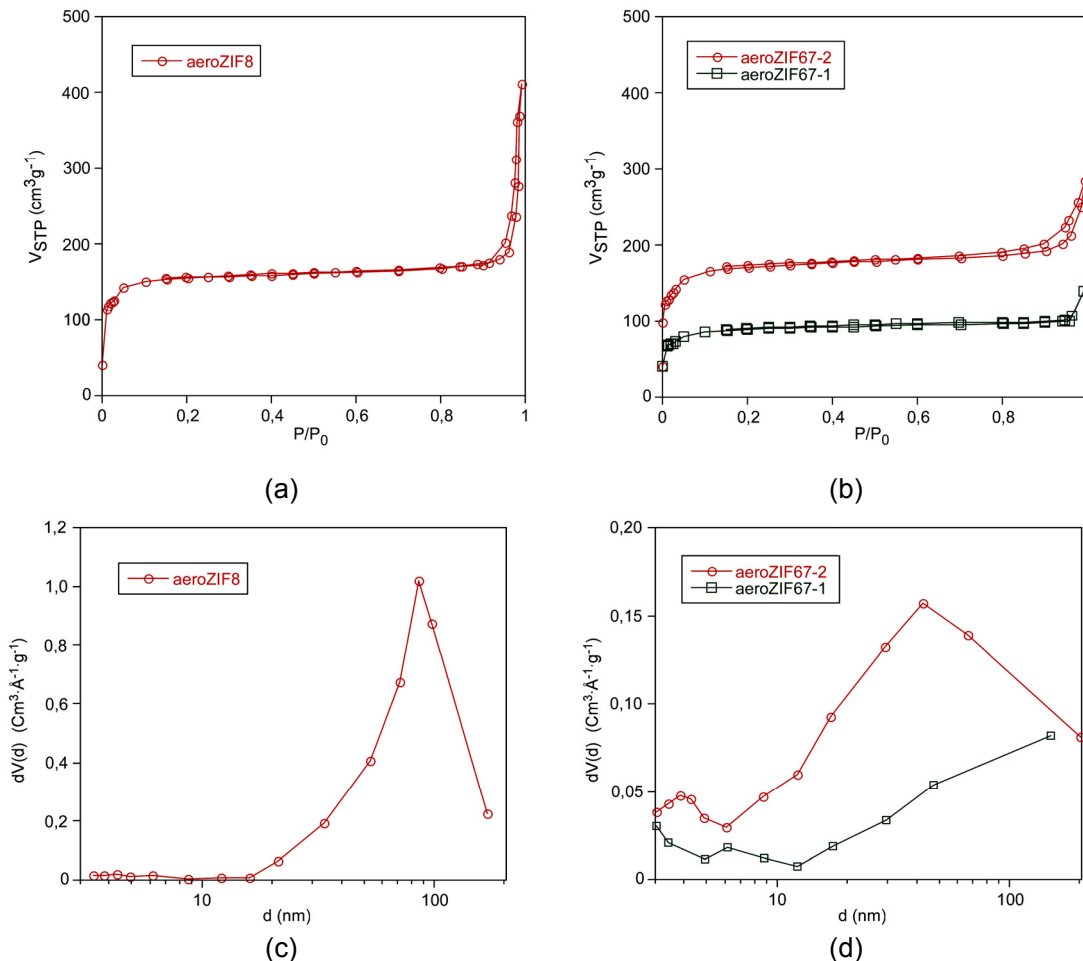


Figura 6.8. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (a, b) y distribución de tamaños de poro (c, d) de las muestras de aeroZIF8, aeroZIF67-1 y aeroZIF67-2.

A presiones relativas bajas todas las muestras presentan curvas de adsorción que se asemejan a una isoterma de tipo I (según la clasificación de la IUPAC¹¹), como resultado de la contribución de los microporos intrínsecos de la red de coordinación. En este sentido, la mejora de la cristalinidad observada por difracción de rayos X en la muestra de aeroZIF67-2 respecto a aeroZIF67-1, supone un incremento notable en la microporosidad de la muestra (S_{micro} : 318 y 596 $m^2 \cdot g^{-1}$; V_{micro} : 0,129 y 0,237 $cm^3 \cdot g^{-1}$ para aeroZIF67-1 y -2, respectivamente). A presiones relativas elevadas ($P/P_0 > 0,9$) se

¹¹ (a) Brunauer, S. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723; (b) Sing, K. S. W. y col.: *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603; (c) Rouquerol, J. y col.: *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739.

observa un incremento súbito en las isothermas como consecuencia de la condensación capilar. La ausencia de una nueva meseta en las tres muestras sugiere una contribución de poros de tamaño relativamente elevado (macroporos), mientras que los ciclos de histéresis presentes en las muestras de *aeroZIF8* y *aeroZIF67-2* pueden atribuirse a un contenido significativo de mesoporos. De hecho, de acuerdo con la distribución de tamaños de poro estimada por BJH, se encuentra que los meso- y macroporos contribuyen de forma semejante a la porosidad total de la muestra (*aeroZIF8*: 16–200 nm; *aeroZIF67-1*: 20–200 nm; *aeroZIF67-2*: 10–200 nm). Por otro lado, la relación entre el volumen de meso/macroporo y el volumen total indica que los aerogeles presentan un contenido importante de porosidad microestructural siendo algo mayor para el *aeroZIF8* (65 %) que para *aeroZIF67-1* y *aeroZIF67-2* (40–45%). Esto último, está en buen acuerdo con el mayor carácter macroporoso observado para la muestra de *aeroZIF8* en las micrografías SEM de la Figura 6.7.

Tabla 6.1. Valores de área superficial (S), volumen de poro (V), contribución meso/macroporosa y moda de la distribución de tamaños de poro (d).^a

Muestra	Áreas ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			Volúmenes ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			Contribución meso/macroporo (%)	d (nm)
	S_T	S_{micro}	$S_{\text{meso/macroporo}}$	V_T	V_{micro}	$V_{\text{meso/macroporo}}$		
aeroZIF8	556	512	45	0,637	0,220	0,417	65	87
aeroZIF67-1	341	318	24	0,216	0,129	0,087	40	186
aeroZIF67-2	661	596	65	0,441	0,237	0,204	46	43

^a: el valor de área superficial total (S_T) ha sido estimado por el método BET. El área y volumen de microporo (S_{micro} ; V_{micro}) derivan del análisis del espesor estadístico (método *t-plot*). El volumen total de poro (V_T) se calcula a $P/P_0 = 0,992-0,994$. Área y volumen meso/macroporoso ($S_{\text{meso/macroporo}}$; $V_{\text{meso/macroporo}}$) se estiman sustrayendo la contribución microporosa de la total. La contribución meso/macroporosa se estima respecto al volumen total de poro. El parámetro d corresponde al valor de la moda en la distribución de diámetros de poro estimada por el método BJH.

Los valores de área superficial de las muestras de *aeroZIF* están muy por debajo de los correspondientes a las muestras preparadas mediante síntesis en ausencia de disolvente ($1500-2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Tabla 4.1 del capítulo 4). Sin embargo, los volúmenes de poro total no difieren tanto (síntesis en ausencia de disolvente; $0,53-0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) como consecuencia de la incorporación de una cantidad significativa de volumen extrínseco en forma de meso/macroporos durante la formación de los aerogeles.

6.3. Aerogeles y xerogeles híbridos de MOFs: MOF@SiO₂ y MOF@Al₂O₃

Este apartado describe la incorporación de MOFs en aerogeles y xerogeles de sílice y alúmina mediante la modificación post-sintética de un gel cerámico precursor. Los MOFs que se han seleccionados para este fin han sido ZIF-67, ZIF-8 y HKUST-1.

En primer lugar, se presenta la síntesis de los geles cerámicos. Seguidamente, se detalla el procedimiento de incorporación del MOF y la preparación de los aerogeles y xerogeles híbridos. Finalmente, se muestran los resultados de su caracterización tomando como referencia los materiales cerámicos puros.

6.3.1. Síntesis de los geles cerámicos

Las síntesis de los geles cerámicos de sílice y alúmina se han llevado a cabo según procedimientos previamente publicados,¹² modificando ligeramente algunos parámetros para optimizar la formación de los geles.

6.3.1.1. Síntesis del gel de sílice

En una mezcla de 15 mL de HCl (1 M) y 5 mL de H₂O (pH ~ 0,53) se adiciona gota a gota sobre una disolución de metasilicato de sodio (trioxosilicato de sodio, *water glass*) hasta alcanzar un pH ~ 4,7 (~ 3,1 mL), todo ello bajo agitación vigorosa. Una vez alcanzado ese valor de pH, se introduce la mezcla, rápidamente, en tubos de plástico herméticamente cerrados. Aunque la gelificación comienza transcurridos unos segundos, se dejan envejecer los geles 4 días. Pasado ese tiempo, se extraen los geles que han adquirido una forma cilíndrica, determinada por la geometría del tubo empleado durante su formación. Para eliminar los restos de reactivos y el agua contenida en el gel se procede a su lavado con etanol, realizando 3 intercambios de disolvente por día y durante un total de 3 días.

6.3.1.2. Síntesis del gel de alúmina

En una mezcla de 10 mL de etanol y 10 mL de agua se disuelven 4,6930 g (12,26 mmoles) de Al(NO₃)₃·9H₂O. Una vez preparada la disolución, siempre con agitación vigorosa, se procede a añadirle 15 mL (0,2122 moles) de óxido de propileno. Se deja unos segundos agitando la mezcla para asegurar la homogeneidad de la misma. A continuación, se trasvasa la mezcla a tubos de plástico sellándolos de forma hermética.

¹² (a) Brinker, C. J. y Scherer, G. W.: *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Boston, **1990**; (b) Poco, J. F. y col.: *J. Non-Cryst. Solids*. **2001**, 285, 57.

Los geles se dejan en reposo durante 4 días para después lavarlos con etanol de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito para la sílice.

6.3.2. Incorporación de los MOFs en los geles cerámicos

El procedimiento de incorporación es independiente del soporte cerámico empleado, y depende del tipo de MOF empleado. Así, se han optimizado dos procedimientos para la preparación de los materiales híbridos, uno para la familia de los ZIFs y otro para el HKUST-1.

En lo que respecta a la familia de los ZIFs, el primer paso del procedimiento (Figura 6.9) consiste en introducir el gel cerámico en un recipiente roscado de plástico, donde se añade una disolución de la mezcla metal-ligando (Zn^{2+} o Co^{2+} y 2-metilimidazol) y se dejan en contacto durante 72 horas. Pasado ese tiempo, se procede al lavado con etanol durante 2 días para eliminar el exceso de reactivo. Tras ello, el gel impregnado con la mezcla de metal-ligando se cubre con etanol, se añade trietilamina como base para promover la desprotonación de ligando. Se deja actuar la base durante 48 horas y pasado ese tiempo, se procede al lavado del gel con etanol realizando 3 intercambios de disolvente por día durante 2 días. Llegado a este punto, el gel se somete a los mismos procedimientos de secado descritos en el apartado 6.2.1. En la Tabla 6.2 se muestran las cantidades de reactivos y etanol empleado durante la modificación post-sintética de los geles cerámicos, así como, la codificación de los xerogeles y aerogeles correspondientes. Asimismo, como muestras de referencia se han preparado aerogeles y xerogeles de los soportes cerámicos sin modificar ($aeroSiO_2$, $aeroAl_2O_3$, $xeroSiO_2$ y $xeroAl_2O_3$).

Tabla 6.2. Cantidades, volúmenes y codificación empleada para la síntesis de aerogeles y xerogeles híbridos de ZIF-8 y ZIF-67.

Código	M ^{II} /2-metilimidazolato		
	Metal ^a (10 mL de EtOH)	2-metilimidazol (20 mL de EtOH)	Base ^b (30 mL de EtOH)
aeroZIF67@SiO ₂ xeroZIF67@SiO ₂	1,0336 g (3,48 mmol)	0,6648 g (8,02 mmol)	284 µL (2 mmol)
aeroZIF8@SiO ₂ xeroZIF8@SiO ₂	1,0457 g (3,48 mmol)	0,6648 g (8,02 mmol)	284 µL (2 mmol)
aeroZIF67@Al ₂ O ₃ xeroZIF67@Al ₂ O ₃	1,0336 g (3,48 mmol)	0,6648 g (8,02 mmol)	284 µL (2 mmol)
aeroZIF8@Al ₂ O ₃ xeroZIF8@Al ₂ O ₃	1,0457 g (3,48 mmol)	0,6648 g (8,02 mmol)	284 µL (2 mmol)

^a: Fuente de metal: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para el ZIF-67; $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para el ZIF-8; ^b: trietilamina.

La incorporación del HKUST-1 en los soportes cerámicos se lleva a cabo a través de un procedimiento semejante al anterior siendo la mayor diferencia el orden de adición de los reactivos, sus estequiometrías y los volúmenes de disolvente empleados (Tabla 6.3). El proceso comienza impregnando los geles precursores con una disolución etanólica de nitrato de cobre(II) dentro de un recipiente cerrado que se deja en reposo durante 72 h. Pasado ese tiempo, se procede a su lavado con etanol (3 intercambios a lo largo de un día) y, seguido, se añade una disolución etanólica de ácido trimésico que se deja en contacto durante 72 h. El gel impregnado de la sal metálica y el ligando, se vuelve a lavar con etanol previo a la adición de la base (trietilamina). El resto del procedimiento es el mismo que el empleado en los aeroZIFs y xeroZIFs híbridos.

Tabla 6.3. Cantidades, volúmenes y codificación empleada para la síntesis de aerogeles y xerogeles híbridos de HKUST-1.

Código	Cu ^{II} /trimesato		
	Cu(NO ₃) ₂ ·H ₂ O (40 mL de EtOH)	Ácido trimésico (40 mL de EtOH)	Base ^a (40 mL de EtOH)
aeroHKUST1@SiO ₂ xeroHKUST1@SiO ₂	2,9584 g (12 mmol)	1,7696 (8 mmol)	852 μL (8 mmol)
aeroHKUST1@Al ₂ O ₃ xeroHKUST1@Al ₂ O ₃	2,9584 g (12 mmol)	1,7696 (8 mmol)	852 μL (8 mmol)

^a: trietilamina.

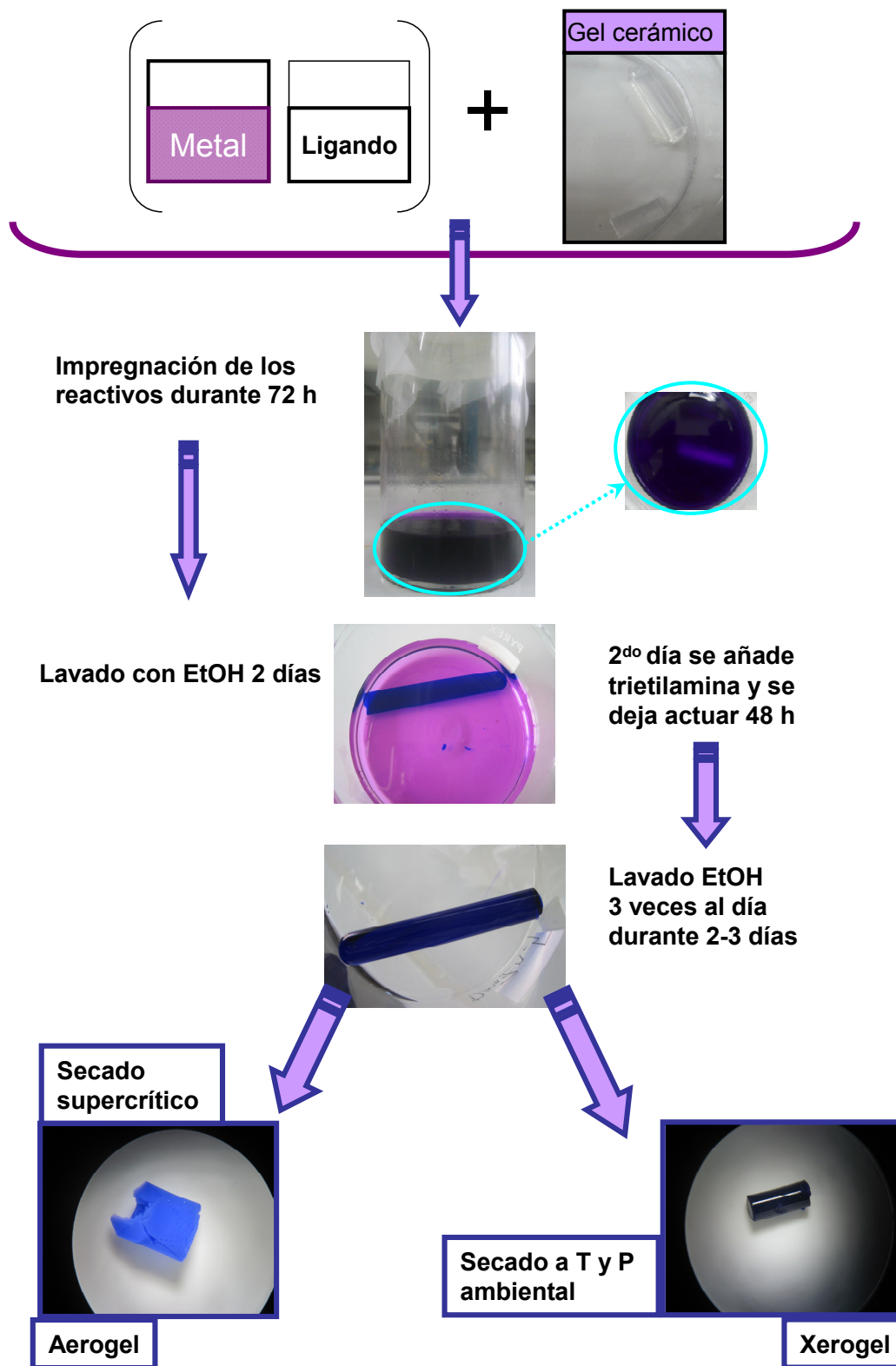


Figura 6.9. Procedimiento de síntesis de aerogeles y xerogeles híbridos de MOFs.

La Figura 6.10 muestra las fotos tomadas a través de un microscopio óptico sobre fragmentos de los aerogeles y xerogeles híbridos. Para la realización de dichas fotos se utilizó una cámara digital Canon modelo PowerShot A1100 IS. Como se puede observar en las fotografías, los aerogeles de alúmina tienen un aspecto menos monolítico debido a que, en general, son más endebles y se desmenuzan durante su manipulación.

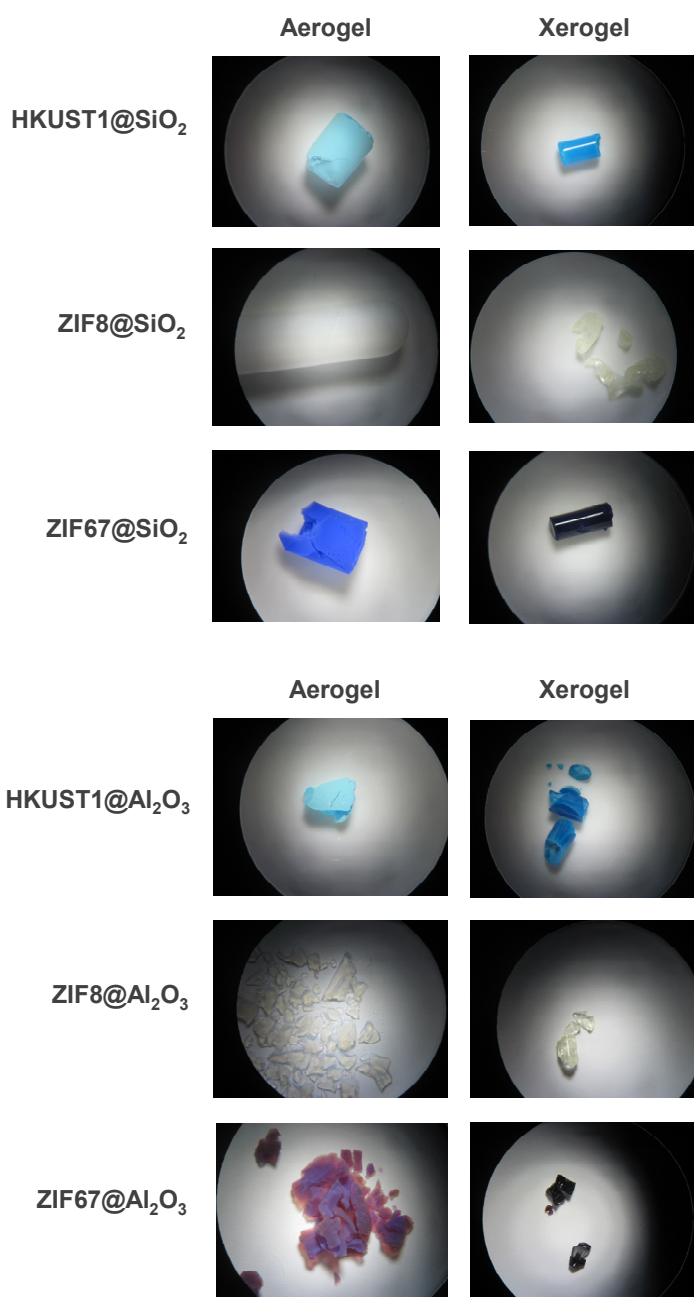


Figura 6.10. Fotos de los aerogeles y xerogeles híbridos MOFs@SiO₂ y MOFs@Al₂O₃.

6.3.3. Caracterización de los aerogeles y xerogeles híbridos

Una vez realizado el secado de los geles híbridos para obtener sus xerogeles y aerogeles, se procede a su caracterización física, cristalográfica, térmica y microestructural.

Respecto a la caracterización física, inicialmente se analizó el grado de contracción de los aerogeles y xerogeles mediante la comparativa porcentual de sus diámetros, tomando como referencia el diámetro gel precursor. La Figura 6.11 y la Tabla 6.4 recogen los valores porcentuales del diámetro junto con la densidad aparente de cada muestra.

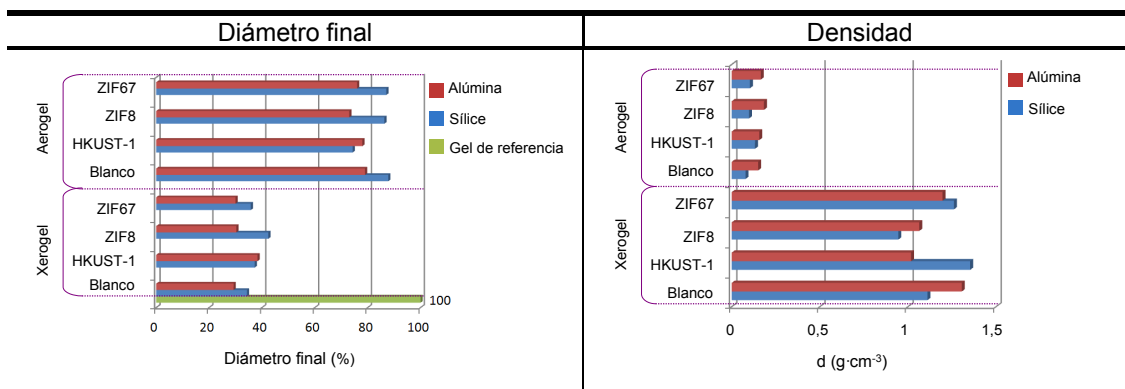


Figura 6.11. Representación gráfica del diámetro porcentual y de la densidad aparente de las muestras de aerogeles y xerogeles.

Tabla 6.4. Valores del diámetro porcentual y de la densidad aparente de las muestras de aerogeles y xerogeles.^a

Muestra	Diámetro (%)	Densidad (g·cm ⁻³)	Muestra	Diámetro (%)	Densidad (g·cm ⁻³)
Sílice					
Aerogel			Xerogel		
aeroZIF67@SiO ₂	82,7	0,103	xeroZIF67@SiO ₂	34,0	1,57
aeroZIF8@SiO ₂	82,0	0,098	xeroZIF8@SiO ₂	40,3	0,94
aeroHKUST1@SiO ₂	70,6	0,132	xeroHKUST-1@SiO ₂	35,4	1,38
aeroSiO ₂	83,4	0,078	xeroSiO ₂	32,6	1,11
Alúmina					
Aerogel			Xerogel		
aeroZIF67@Al ₂ O ₃	68,7	0,17	aeroZIF67@Al ₂ O ₃	28,5	1,20
aeroZIF8@Al ₂ O ₃	65,5	0,20	aeroZIF8@Al ₂ O ₃	28,8	1,06
aeroHKUST1@Al ₂ O ₃	69,4	0,16	aeroHKUST1@Al ₂ O ₃	36,4	1,02
aeroAl ₂ O ₃	70,4	0,16	aeroAl ₂ O ₃	27,8	1,30

^a: El diámetro inicial de los geles es de 9 mm.

En general, los aerogeles de sílice reducen su tamaño en torno a un 20% para alcanzar valores de densidad de $0,08\text{--}0,13\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En los aerogeles de alúmina, la contracción es algo mayor (30%) y presentan valores de densidad de $0,13\text{--}0,38\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Estas diferencias no son tan claras en lo que a los xerogeles respecta, presentando en ambos tipos (sílice y alúmina) intervalos de valores de contracción (60–70%) y de densidad ($0,94\text{--}1,58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) semejantes. *A priori*, no parece que la incorporación de los MOFs haya ejercido una influencia significativa en la contracción de los soportes cerámicos y en los valores de densidad medidos.

En las Figuras 6.12 y 6.13, se muestran los difractogramas de aerogeles híbridos MOFs@SiO₂/Al₂O₃ y de los aerogeles de sílice y alúmina no modificados. Todos los aerogeles de sílice presentan una banda ancha situada aproximadamente a 23°, característica del orden a corto alcance en el soporte de sílice amorfa. El soporte de alúmina (probablemente en forma de óxido/hidróxido de aluminio) no es muy cristalino y muestra una banda ancha y de poca intensidad aproximadamente sobre 6,53°. En las muestras de ZIF-67 no emerge pico alguno que pueda ser identificado con la fase metal-orgánica correspondiente, lo cual puede deberse a la baja cristalinidad del material metal-orgánico, que a su vez se encuentra diluido en el soporte cerámico. Por el contrario, los aerogeles de ZIF-8 y HKUST-1 muestran las reflexiones características de las fases metal-orgánicas previstas, y no se observa la contribución de ninguna impureza cristalina (ver indexaciones en las Fichas 5 y 12 del capítulo 2).

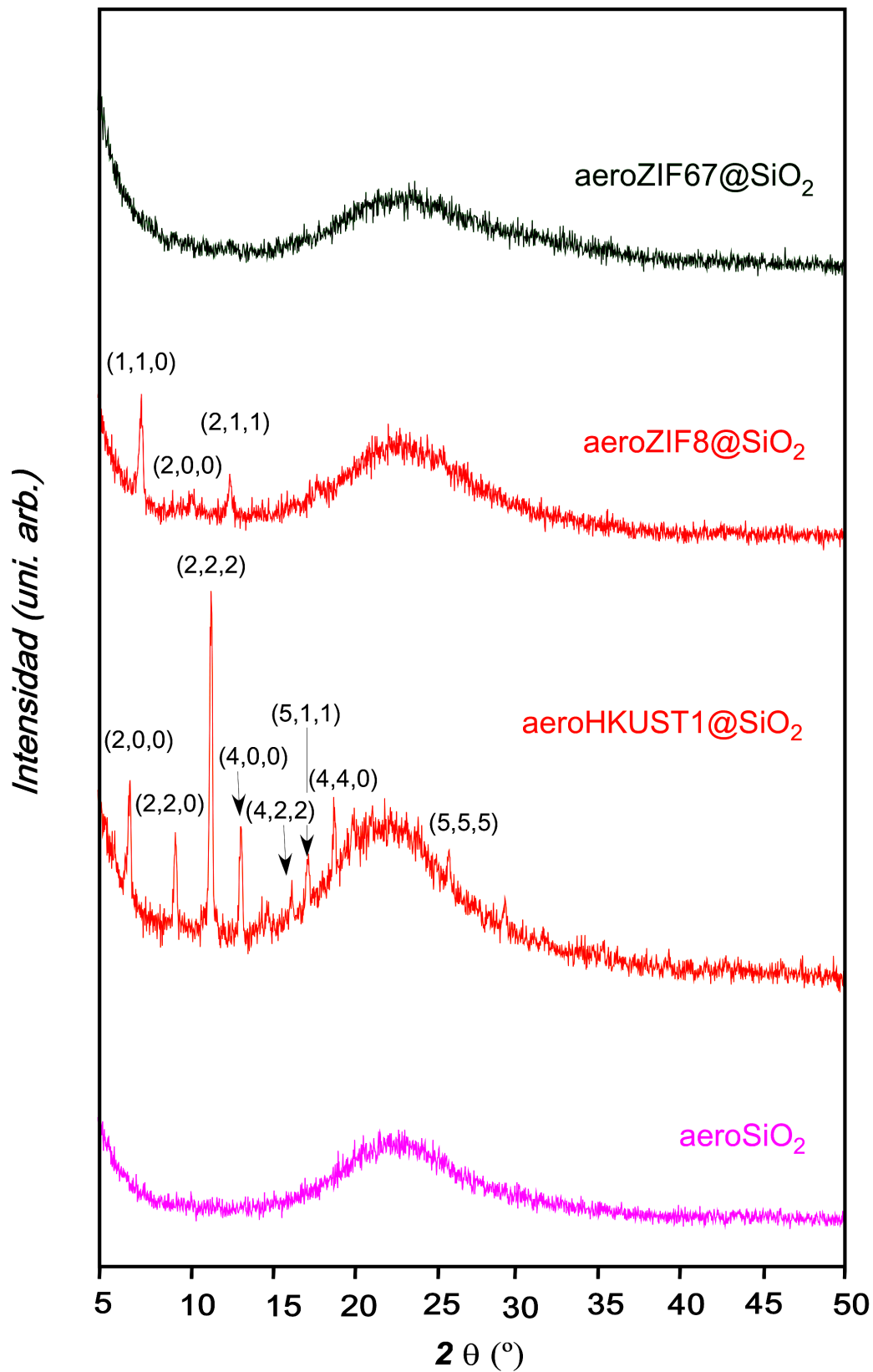


Figura 6.12. Difractogramas del aerogel de sílice y de los aerogel híbridos MOFs@SiO₂, indicando las reflexiones características de los esqueletos metal-orgánicos.

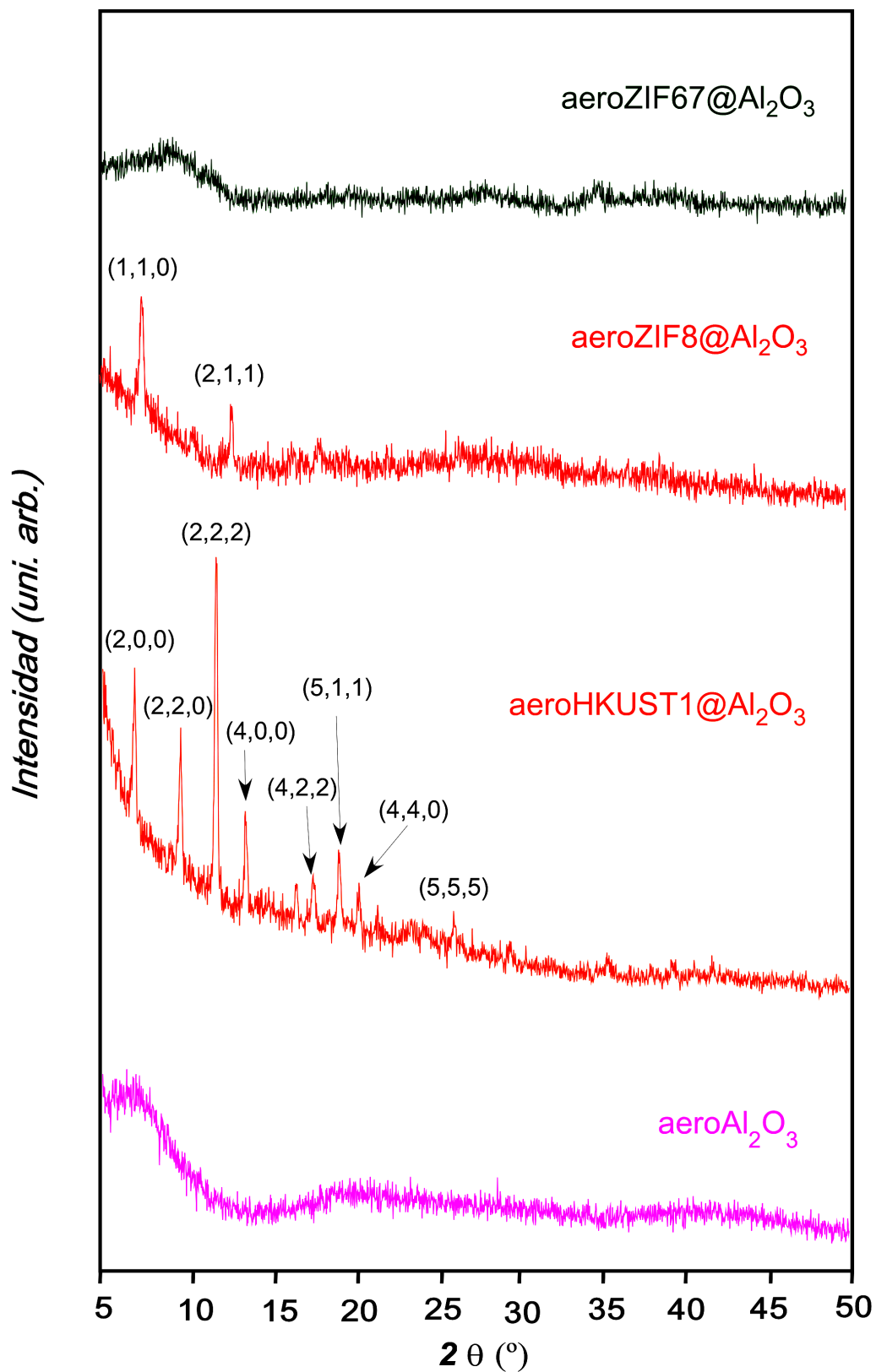


Figura 6.13. Difractogramas del aerogel de alúmina y de los aerogel híbridos MOFs@Al₂O₃, indicando las reflexiones características de los esqueletos metal-orgánicos.

La caracterización térmica de las muestras comienza con la medida de las curvas termogravimétricas para los soportes de sílice y alúmina en forma de aerogel (Figura 6.14). La sílice presenta una descomposición en dos etapas principales que puede asociarse a la pérdida de agua débilmente ligada (8%; $T < 108\text{ }^{\circ}\text{C}$) y a la deshidroxilación de grupos Si-OH (6%, $T: 250\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$). En el sustrato de alúmina se distinguen tres procesos de pérdidas de agua que pueden asociarse con agua fisisorbida (21%, $T < 160\text{ }^{\circ}\text{C}$), agua de coordinación (25%, $T > 190\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la deshidroxilación de grupos Al-OH (9%, $T: 408\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$). El pico de naturaleza exotérmica que aparece a $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ se asocia con la eliminación de nitratos. Este fenómeno ya se ha observado en la descomposición térmica de otros compuestos que usan como fuente de metal sales de nitrato¹³. Sin embargo, para comprobar que es así, se realiza un estudio de espectroscopía FTIR, donde se observa a temperaturas inferiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ la banda característica de nitratos (1387 cm^{-1}). Dicha banda desaparece cuando se somete a la muestra a una temperatura superior a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. La interpretación de los termogramas permite establecer las fórmulas $[\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,3}]_n$ y $[\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{NO}_3)_{0,3}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]_n$ para los soportes cerámicos en forma de aerogeles.

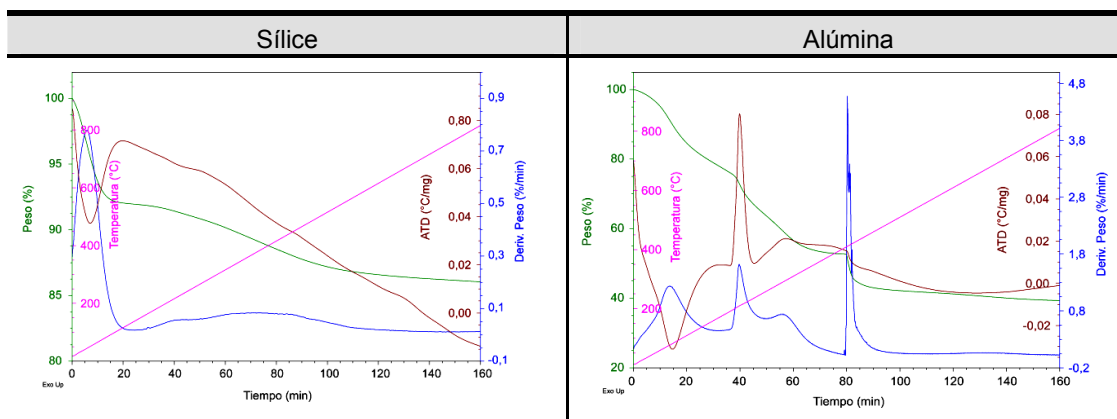


Figura 6.14. Termogramas de los aerogeles de los soportes empleados (aeroSiO₂ y aeroAl₂O₃).

Las Figuras 6.15–6.18 muestran los termogramas de los aerogeles y xerogeles híbridos de sílice y alúmina y de las muestras de MOFs preparadas por síntesis en ausencia de disolvente, por razones comparativas. En todos los casos, la descomposición del MOF se solapa con la deshidratación del soporte cerámico, pero puede distinguirse por la presencia de un pico o una serie de picos exotérmicos en la curva ATD, que son comparables a los de las muestras de referencia y nos permiten establecer una temperatura de descomposición para el MOF concreto. En este sentido, pese a que las señales ATD exotérmicas del ZIF-8 en las muestras de aerogel son muy débiles (debido a la baja cantidad de muestra que puede acoger el porta-muestras y al relativamente bajo contenido de MOF), las señales coinciden con las observadas en las

¹³ Lanchas, M. y col.: *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 425.

muestras de xeroZIF8@SiO₂/Al₂O₃ y de ZIF-8 de referencia. En términos generales, los termogramas sobre los soportes de alúmina presentan un aspecto más complejo en relación al número de etapas y su solapamiento. Cabe destacar que, en las muestras de HKUST-1, la descomposición del esqueleto metal-orgánico ocurre de forma súbita en una única etapa que genera un escalón bien marcado, perfectamente distinguible del resto de procesos de deshidratación.

En relación a las temperaturas de inicio de la descomposición del MOF, en los soportes cerámicos con ZIF-8 la descomposición del polímero de coordinación ocurre siempre a menor temperatura que la muestra de referencia (aero- y xeroZIF8@silica: 285–296 °C; aero- y xeroZIF8@alúmina: 360–364 °C; ZIF-8: 384 °C). En el caso de los soportes modificados con ZIF-67 y HKUST-1, no se observan grandes diferencias en las temperaturas de descomposición exotérmica con respecto a los MOFs de referencia (aero- y xeroZIF67@sílíce/alúmina: 290–284/268–273 °C; ZIF-67: 284 °C; aero- y xeroHKUST1@sílíce/alúmina: 297–295/280–294 °C; HKUST-1: 288 °C).

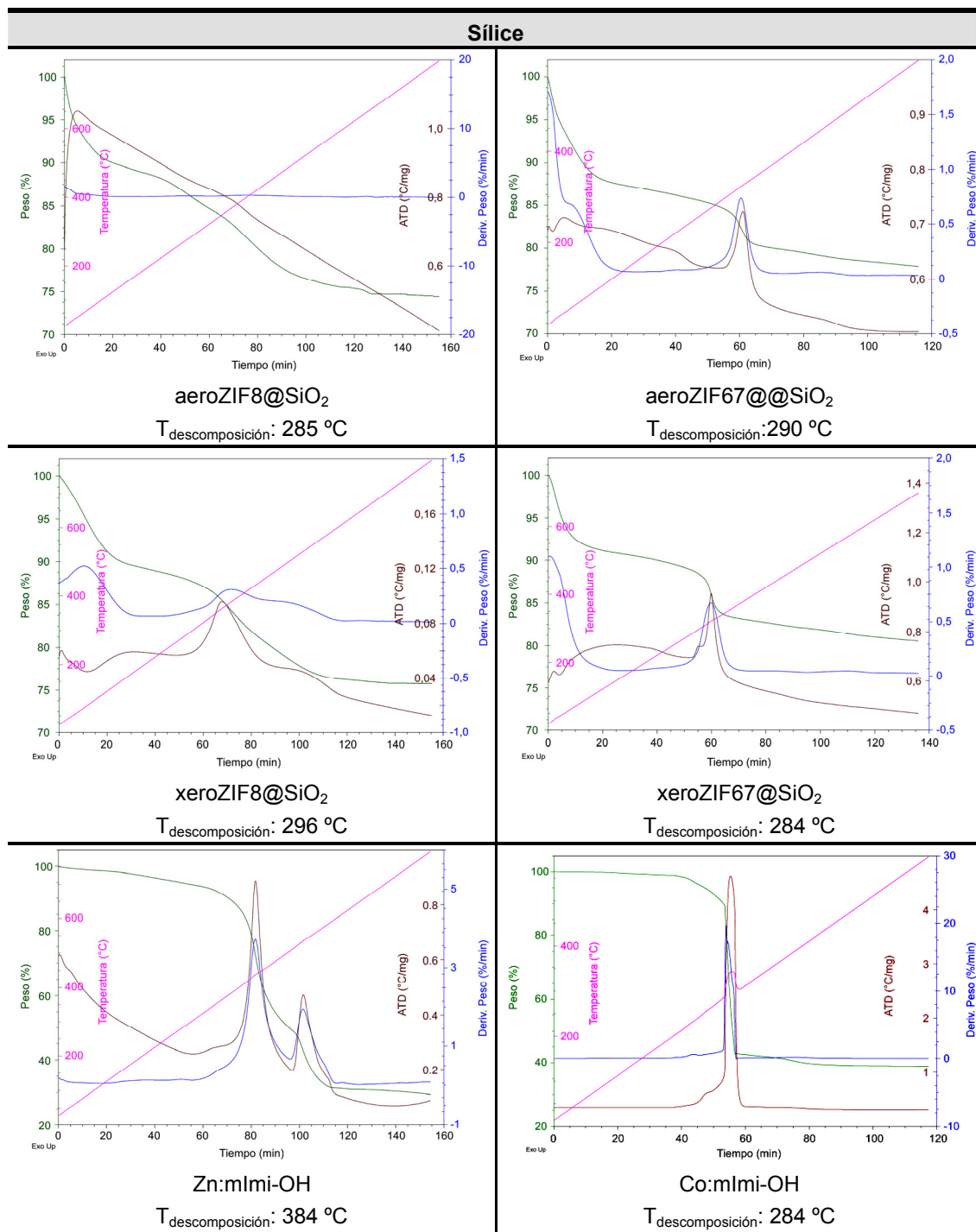


Figura 6.15. Termogramas de los aerogeles y xerogeles ZIF-67@SiO₂ y ZIF-8@ SiO₂ y de las muestras de referencia Zn:mImi-OH y Co:mImi-OH.

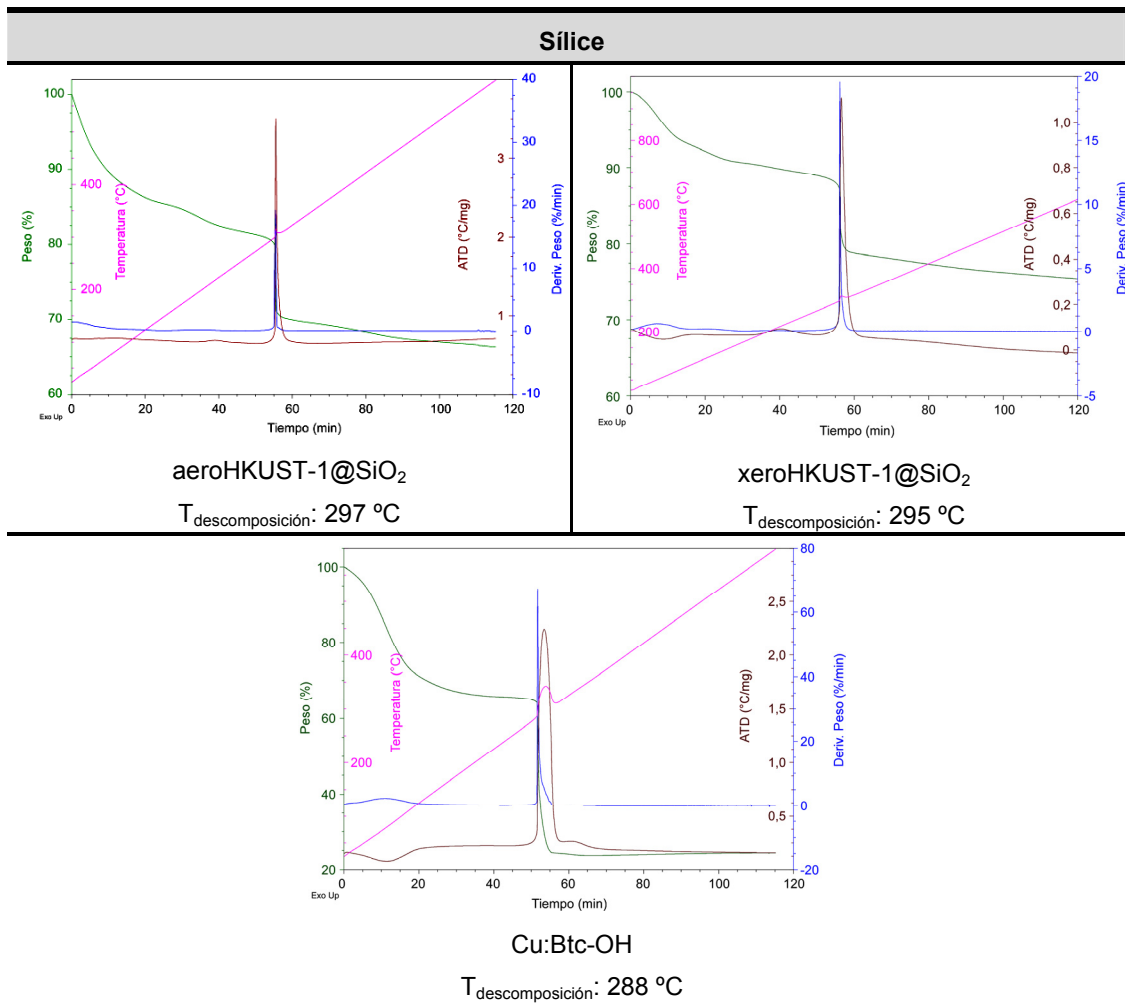


Figura 6.16. Termogramas de los aerogeles y xerogeles de HKUST-1@SiO₂ y de la muestra de referencia Cu:Btc-OH.

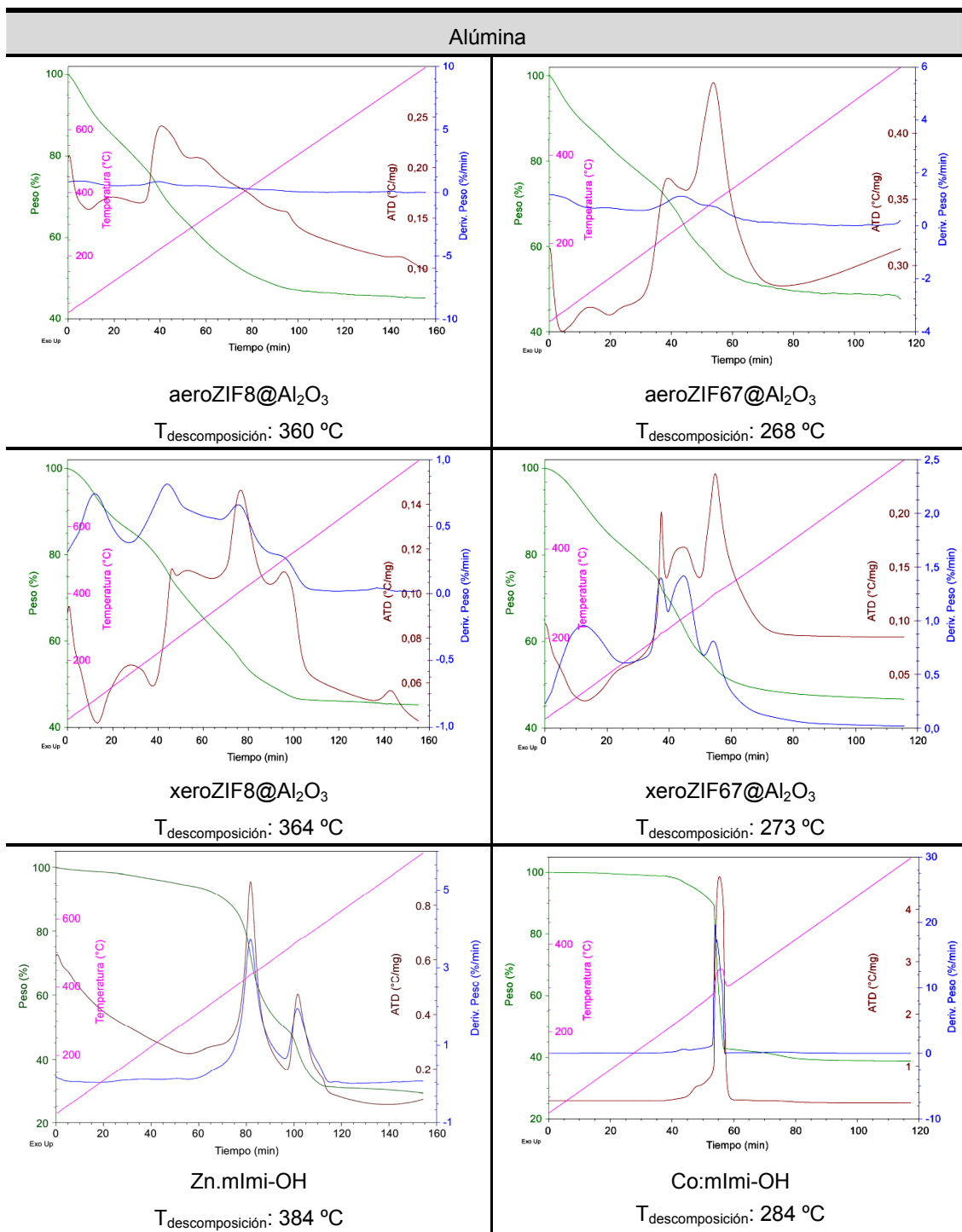


Figura 6.17. Termogramas de los aerogeles y xerogeles híbridos de ZIF8@Al₂O₃ y ZIF67@Al₂O₃ y de las muestras de referencia Zn:mImi-OH y Co:mImi-OH.

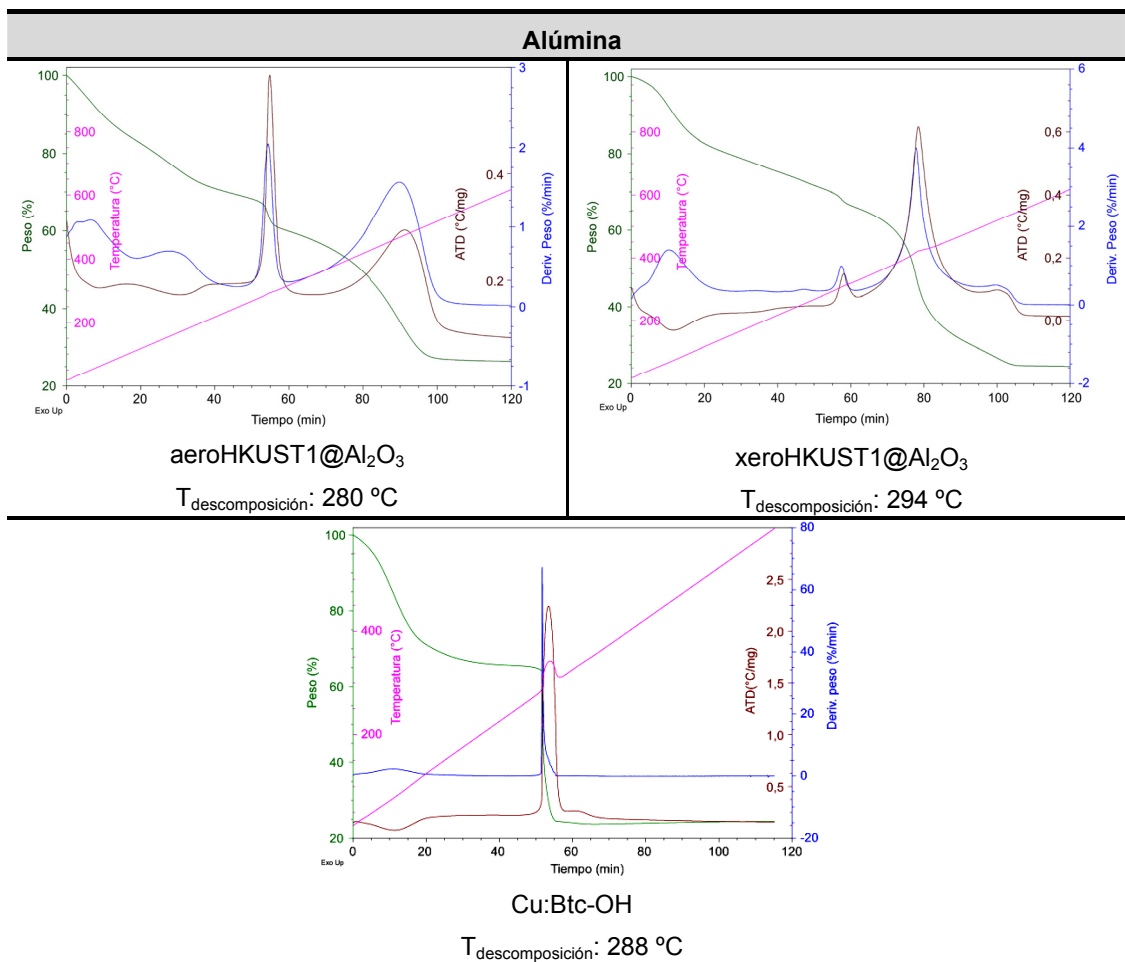


Figura 6.18. Termogramas de los aerogeles y xerogeles híbridos de HKUST-1@Al₂O₃ y de la muestra de referencia Cu:Btc-OH.

La Tabla 6.5 compara el contenido en MOF estimado a partir de las curvas termogravimétricas con el calculado a partir de la relación metal:silicio y metal:aluminio medida mediante EDX (espectroscopía de rayos X por energía dispersiva; *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Cabe destacar que a excepción de las muestras de HKUST-1, el solapamiento con la deshidratación de los soportes hace que la estimación termogravimétrica del contenido en MOF deba tomarse con cierta cautela. En este sentido, es necesario también aclarar que la estimación del contenido en MOF a partir de los datos termogravimétricos y del ratio metal:silicio/aluminio se han realizado en base a las formulas idealizadas para los MOFs y para los soportes.

Pese a ello, parece que los termogramas sugieren en todas las muestras, incluidas las de HKUST-1, un contenido en MOF inferior a aquel que se infiere a partir de las relaciones metal:silicio/aluminio que proporciona el análisis por EDX. Este hecho, parece sugerir que gran parte del metal infiltrado ha quedado unido al soporte sin incorporarse a la red metal-orgánica.

Tabla 6.5. Contenido en MOFs calculado a partir de los datos termogravimétricos y de la relación metal:silicio/aluminio medida por EDX.^a

Código	EDX		TG	
	M /Si o Al	MOF (%)	Δm (%)	MOF (%)
xeroZIF67@SiO ₂	0,080	21,25	5,83	4,28
xeroZIF8@SiO ₂	0,068	19,20	11,72	8,63
xeroHKUST1@SiO ₂	0,049	14,19	10,39	7,99
xeroZIF67@Al ₂ O ₃	0,250	31,00	8,90	6,53
xeroZIF8@Al ₂ O ₃	0,230	29,85	15,17	11,17
xeroHKUST1@Al ₂ O ₃	0,071	11,25	4,09	3,22

^a: La estimación del contenido en MOF a partir de los datos termogravimétricos y del ratio metal:silicio/aluminio se han realizado en base a las fórmulas idealizadas para los MOFs y para los soportes (SiO₂·0,3H₂O; Al₂O₃·xNO₃·3,5H₂O).

El estudio microestructural de los aerogeles híbridos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y mediante las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K. A modo de referencia, la Figura 6.19 muestra las imágenes de SEM tomadas sobre los soportes cerámicos no modificados. Ambos soportes están formados por la agregación de nanopartículas (20–36 nm) generando una estructura coloidal característica de los aerogeles de sílice y alúmina.

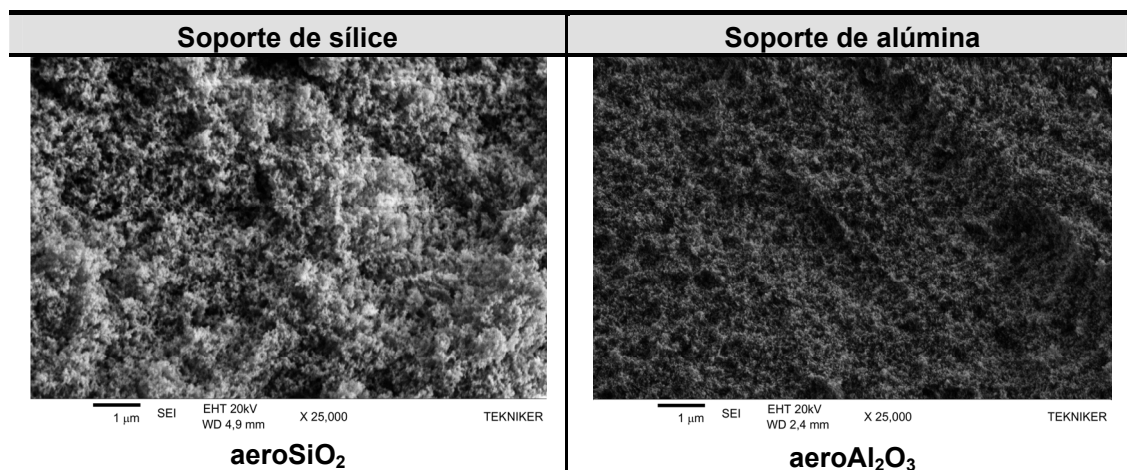


Figura 6.19. Imágenes de SEM del aerogeles de los soportes cerámicos sin alterar (aeroSiO₂ y aeroAl₂O₃).

La Figura 6.20 muestra las imágenes de SEM de los aerogeles híbridos tomadas a los mismos aumentos (25 kX) que las imágenes de los soportes no modificados. En todos los casos, el crecimiento del MOF en forma de partículas modifica la microestructura original del soporte. Si bien, en los soportes modificados con ZIF-8 y ZIF-67 las partículas de MOF son de tamaño sub-micrométrico y están homogéneamente distribuidas, las muestras de aeroHKUST1@SiO₂/Al₂O₃ presentan, además de cristales submicrométricos, cristales de 1–4 μ m dispersados a lo largo de toda la muestra analizada (Figura 6.21), lo que parece estar en concordancia con la caracterización de rayos X sobre muestra policristalina. Por otro lado, la comparación entre los dos tipos de

soportes modificados con ZIF-8 y ZIF-67, muestra un mayor grado de recubrimiento para los soportes de alúmina, lo que en cierto modo, puede estar de acuerdo con el mayor contenido de MOF que recoge la Tabla 6.3. En el caso de los soportes modificados con HKUST-1, no puede realizarse la comparación debido a la presencia conjunta de la película de cristales submicrométricos que cubre el soporte y los cristales micrométricos dispersados.

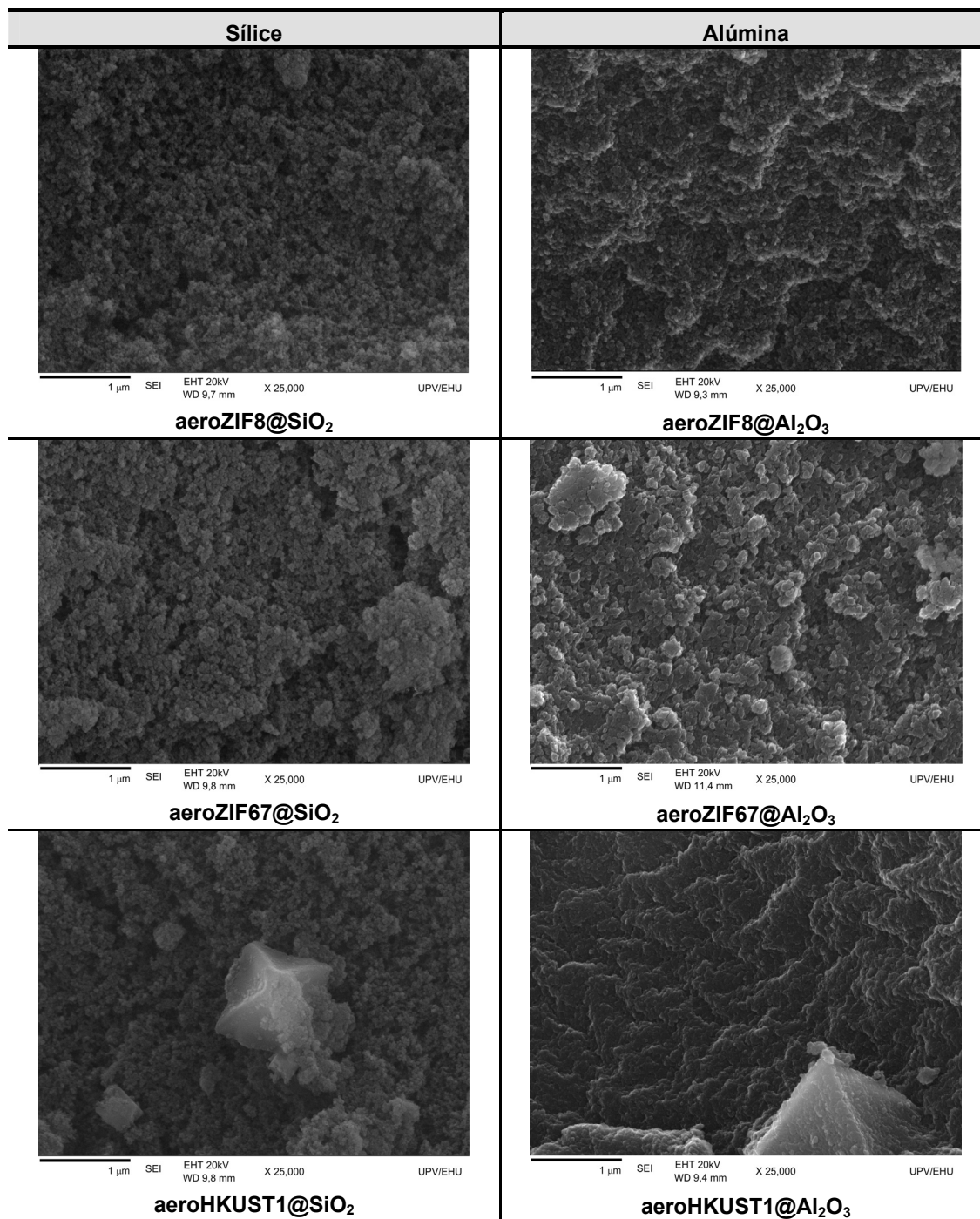


Figura 6.20. Imágenes de SEM a 25kX de los aerogeles híbridos (aeroMOF@SiO₂ y aeroMOF@Al₂O₃).

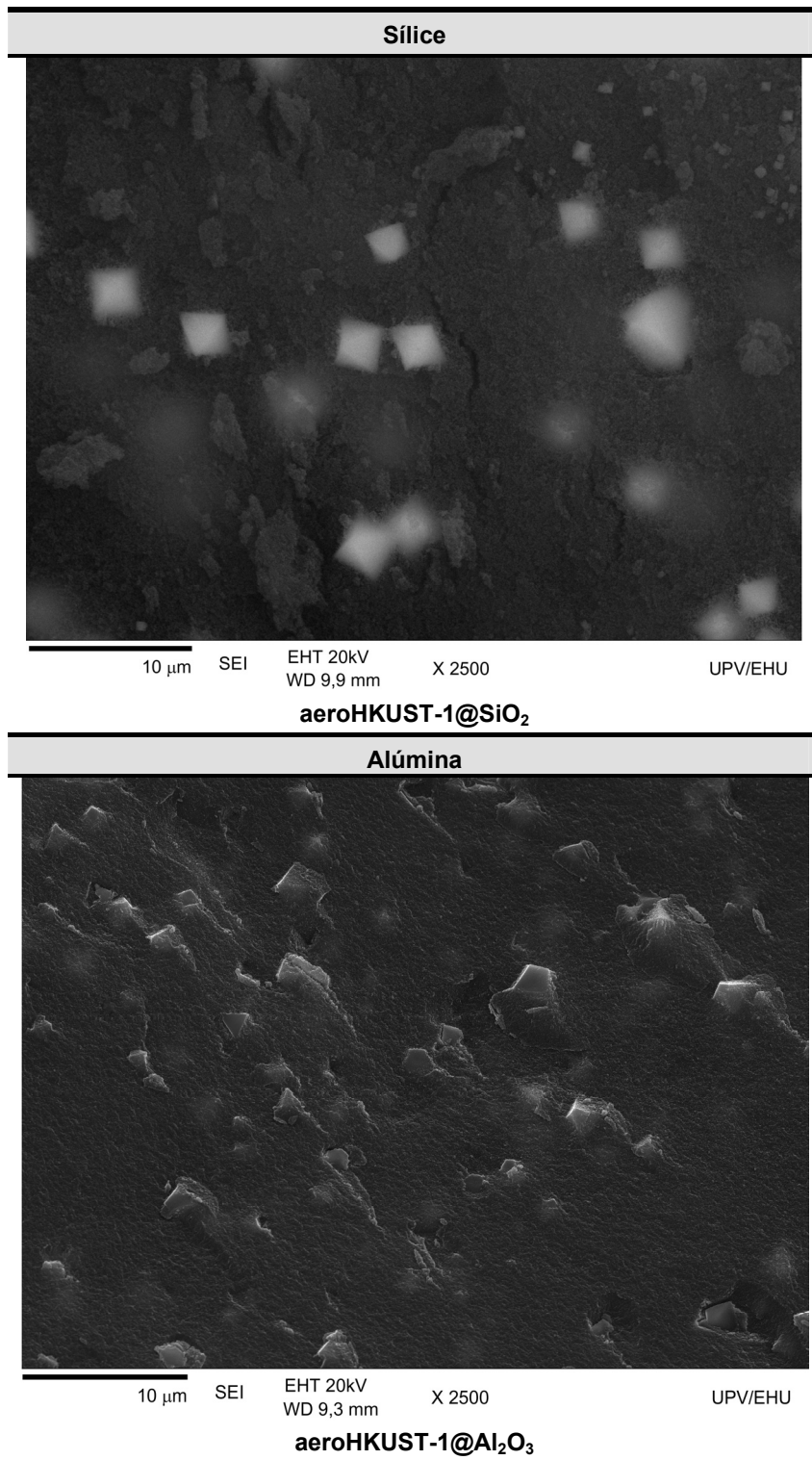


Figura 6.21. Imágenes de SEM a 2,5kX de los aerogeles híbridos de HKUST-1 con sílice y alúmina.

Las Figuras 6.22 y 6.23 muestran las isotermas adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los aerogeles y xerogeles híbridos MOFs@SiO₂ y MOF@Al₂O₃, respectivamente, junto con la distribución de tamaños de poro estimada por el método BJH (ver anexos apartado A.4.4) para todos los aerogeles y xerogeles, a excepción de la muestra xeroZIF67@Al₂O₃, la cual se ha realizado mediante el método DFT. Los datos numéricos obtenidos del análisis de las isotermas se muestran en la Tabla 6.3.

Las curvas de adsorción tomadas sobre los aerogeles de sílice se asemejan a una isoterma de tipo II (según la clasificación de la IUPAC¹¹), que en este caso es característica de un sólido macroporoso. Además, el estrecho ciclo de histéresis que acompaña a todas las isotermas indica cierta contribución mesoporosa en la muestra. En los aerogeles de alúmina, tras el incremento provocado por la condensación capilar, las curvas de adsorción casi llegan a colmatar, mostrando tímidamente el inicio de una nueva meseta y asemejándose a una isoterma tipo II/IV. En comparación a los aerogeles de sílice, este hecho sugiere un menor tamaño de poro en las muestras de alúmina, lo cual está en buen acuerdo con los datos que reflejan las distribuciones de tamaño de poro estimadas por BJH (aeroSiO₂ y aeroMOF@SiO₂: 28,3–31,5nm; aeroAl₂O₃ y aeroMOF@Al₂O₃: 17,7–17,9nm). Los volúmenes totales de poro son nuevamente mayores para los soportes de sílice (5,9–7,2 cm³·g⁻¹ y 2,3–3,8 cm³·g⁻¹ para los aerogeles de sílice y alúmina, respectivamente). La microporosidad que incorporan los MOFs es comparativamente baja ($\leq 1\%$) frente a la porosidad total de la muestra, lo cual puede ser debido a que, como se ha discutido anteriormente, no todo el metal incorporado se encuentra en la forma deseada.

Respecto a las muestras de xerogel, en el caso del soporte de sílice, todas las curvas de adsorción se asemejan a isotermas de tipo IV, como se prevé para un sólido principalmente mesoporoso. Los ciclos de histéresis observados pueden clasificarse como tipo H2, que son típicos en los geles de sílice y que pueden relacionarse con la presencia de poros amplios interconectados por poros estrechos, también llamados poros tipo botella de tinta (*ink-bottle*). Cabe destacar que los ciclos de histéresis de los xeroMOF@silica se asemejan más a un caso ideal de tipo H2 (la desorción ocurre de forma más súbita) que la isoterma del xerogel de sílice no modificado (aeroSiO₂). Este hecho puede relacionarse por el estrechamiento de los cuellos de la red de poro que provoca el crecimiento de las películas de MOF sobre el soporte, lo cual también está en acuerdo con el menor valor P/P_0 del inicio de la desorción observado en los soportes modificados ($P/P_{0(\text{desorción})} \sim 0,49$ y $0,60$ para xeroMOF@SiO₂ y xeroSiO₂). La contracción del soporte, que provoca el secado ambiental de los geles precursores, genera muestras con tamaño de poro (moda: 3,4–3,8 nm) y volumen total de poro (0,33–0,59 cm³·g⁻¹) notablemente menores que las muestras análogas de aerogel. Si bien la incorporación del MOFs provoca cierta reducción de la porosidad total, su presencia es algo más evidente que en los aerogeles y puede relacionarse con el incremento observado en la microporosidad respecto al soporte de sílice no modificado (xeroMOF@SiO₂: 11–18 %; xeroSiO₂: 1%).

En el caso de los xerogeles de alúmina, todos excepto xeroZIF67@Al₂O₃, muestran isothermas características de materiales no porosos, como consecuencia del colapso generado por el secado en condiciones ambientales. Apparently la incorporación de ZIF-67, hace más robusto el soporte de alúmina y reduce el colapso microestructural durante el secado en condiciones ambientales, dando lugar a una muestra con cierto carácter poroso, xeroZIF67@Al₂O₃. Su isoterma de adsorción se asemeja a una curva tipo I/II, y el ciclo de histéresis tipo H4 sugieren un carácter principalmente microporoso. De hecho, el volumen de microporo calculado supone casi un 60% de la porosidad total. Debido a ello, la distribución de tamaños de poro se ha realizado mediante el método DFT (ver anexos apartado A.4.5), que ha demostrado proporcionar mejores ajustes en la zona de microporos y de mesoporos de pequeño tamaño (< 20 nm)¹⁴. Los resultados muestran poros con tamaños comprendidos entre 0,8 y 3 nm, y un valor de moda de 1,4 nm que está razonablemente próximo al tamaño de poro cristalográfico del ZIF-67.

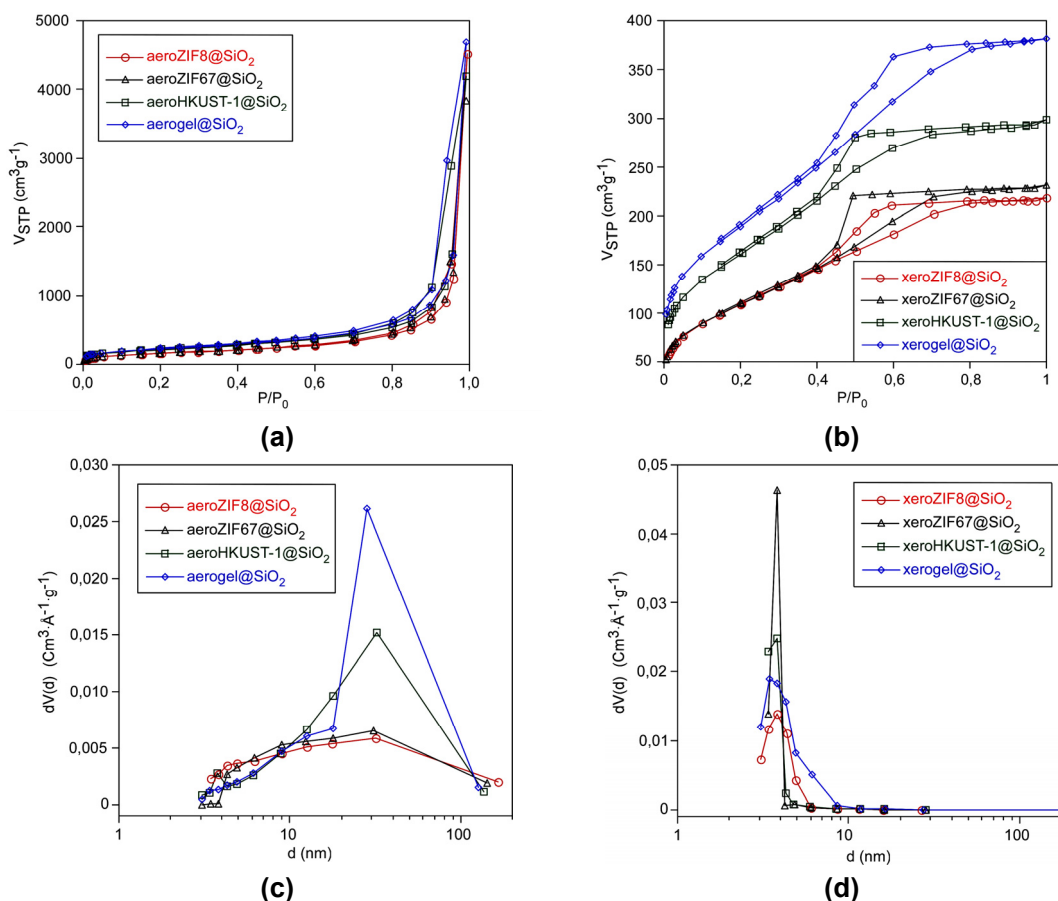


Figura 6.22. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K (a, b) y distribución de tamaños de poro (c, d) de las muestras de aeroMOF@SiO₂ y xeroMOF@SiO₂.

¹⁴(a) Kruk, M. y Jaroniec, M.: *Langmuir*. **1997**, *13*, 6267; (b) Landers, J. y col.: *Colloid. Surface. A*. **2013**, *437*, 3.

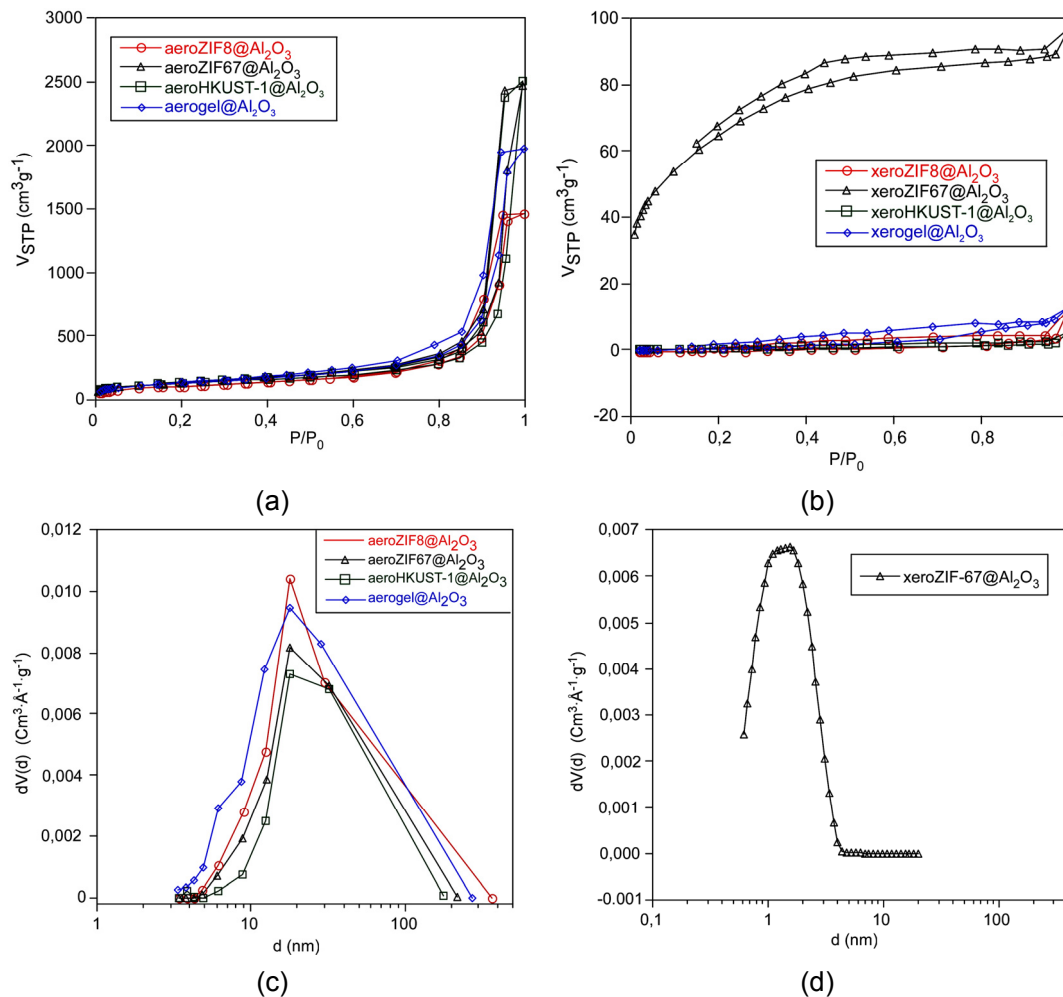


Figura 6.23. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (a, b) y distribución de tamaños de poro (c, d) de las muestras de $\text{aeroMOF@Al}_2\text{O}_3$ y $\text{xeroMOF@Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 6.3. Valores de área superficial (S), volumen de poro (V), contribución meso/macroporosa y moda de la distribución de tamaños de poro (d).^a

Muestra	Área ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			Volúmenes ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)			Contribución meso/macro (%)	d (nm)
	S_T	S_{micro}	$S_{\text{meso/macro}}$	V_T	V_{micro}	$V_{\text{meso/macro}}$		
Sílice								
aeroZIF8@SiO ₂	554	--	--	6,981	--	6,981	100	36,0
aeroZIF67@SiO ₂	573	--	--	5,944	--	5,944	100	36,1
aeroHKUST1@SiO ₂	754	53	701	6,482	0,020	6,481	> 99	34,4
aeroSiO ₂	804	31	773	7,254	0,070	7,184	99	28,3
xeroZIF8@SiO ₂	397	67	330	0,333	0,038	0,295	89	3,7
xeroZIF67@SiO ₂	393	49	344	0,354	0,043	0,311	88	4,9
xeroHKUST1@SiO ₂	584	127	457	0,453	0,083	0,370	82	4,0
xeroSiO ₂	682	15	667	0,590	0,005	0,585	99	3,4
Alúmina								
aeroZIF8@Al ₂ O ₃	383	20	363	2,268	0,006	2,262	> 99	17,8
aeroZIF67@Al ₂ O ₃	481	22	459	3,823	0,007	3,816	> 99	17,9
aeroHKUST1@Al ₂ O ₃	468	108	360	3,876	0,047	3,829	99	17,9
aeroAl ₂ O ₃	478	18	460	3,057	0,003	3,054	> 99	17,7
xeroZIF8@Al ₂ O ₃	0	---	---	0,005	---	---	---	---
xeroZIF67@Al ₂ O ₃	232	70	163	0,138	0,082	0,056	41	2,7
xeroHKUST1@Al ₂ O ₃	0	---	---	0,003	---	---	---	---
xeroAl ₂ O ₃	0	---	---	0,020	---	---	---	---

^a: El valor de área superficial total (S_T) ha sido estimado por el método BET. El área y volumen de microporo (S_{micro} ; V_{micro}) derivan del análisis del espesor estadístico (método *t-plot*). El volumen total de poro (V_T) se calcula a $P/P_0 = \text{ca. } 0,991$ (llenado de poros inferiores a *ca.* 200 nm). Área y volumen meso/macroporoso ($S_{\text{meso/macro}}$; $V_{\text{meso/macro}}$) se estiman sustrayendo la contribución microporosa de la total. La contribución meso/macroporosa se estima respecto al volumen total de poro. El parámetro d se corresponde al valor de la moda en la distribución de diámetros de poro estimada por el método BJH para todas las muestras, excepto para xerozif67@Al₂O₃ donde se ha empleado el método DFT.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

7.1. Conclusiones

7.2. Perspectivas de futuro

7.1. Conclusiones

En este apartado se analizan las conclusiones derivadas de cada uno de los capítulos de los que se compone la Tesis en relación a los objetivos marcados al inicio de este trabajo. Estos objetivos se centraban en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de MOFs que mejoren las propiedades intrínsecas de estos materiales, reduzcan el coste de producción de los mismos, minimicen la generación de residuos y que, a su vez, sean fácilmente escalables.

SÍNTESIS EN AUSENCIA DE DISOLVENTE MEDIANTE CALENTAMIENTO CONVENCIONAL

1. La mayoría de las rutas de síntesis de MOFs publicadas en la bibliografía requieren del uso de disolventes amílicos, con elevada toxicidad, y condiciones solvotermales, que impone el uso de reactores herméticos que soporten elevadas presiones y temperaturas relativamente altas y que en muchos casos degradan el disolvente impidiendo su reutilización. Al objeto de solventar esta problemática, se ha desarrollado un nuevo método de síntesis que evita por completo el uso de disolvente dando lugar a la obtención de 21 polímeros de coordinación diferentes.
2. La síntesis en ausencia de disolvente se realiza por calentamiento controlado de la mezcla de reactivos y requiere que, al menos, uno de los reactivos se encuentre en estado líquido en las condiciones de síntesis.
3. Se han seleccionados como reactivos sales simples y baratas de los metales, tales como óxidos, hidróxidos y acetatos, junto con la forma ácida de los ligandos conectores. Todos estos reactivos están disponibles comercialmente y presentan precios económicos.
4. En los sistemas metal-azolato, los bajos puntos de fusión de los azoles permite el uso de óxidos e hidróxidos del metal. Sin embargo, en los sistemas metal-carboxilato los elevados puntos de fusión de los ácidos carboxílicos hace necesario el uso de acetatos hidratados del metal que se licúan por encima de una temperatura relativamente baja.
5. Este método ha demostrado su viabilidad tanto para sistemas bicomponente (metal-imidazolatos, metal-bencimidazolato, metal-2-metilimidazolato y metal-trimesato), como para otros sistemas tricomponente (metal-adeninato-monocarboxilato y metal-carboxilato-bipiridina).

6. Asimismo, se ha demostrado que se puede ampliar el número de estructuras accesibles dentro de un mismo sistema mediante la adición en cantidades estequiométricas de moléculas plantilla a la mezcla de reacción en ausencia de disolvente.
7. El control del programa de calentamiento permite modular la pureza, el rendimiento, la cristalinidad y la porosidad del producto resultante. Se observa que los mejores resultados se alcanzan con velocidades de calentamiento lentas.
8. El empleo de velocidades de calentamiento lentas permite incluso obtener, en algunos de los sistemas estudiados, monocristales aptos para su caracterización estructural por difracción de rayos X.
9. Se ha demostrado la escalabilidad de este método de síntesis hasta cantidades de varios cientos de gramo por experimento.

SÍNTESIS EN AUSENCIA DE DISOLVENTE ASISTIDA POR MICROONDAS

10. Se muestra por primera vez que el calentamiento por irradiación microondas reduce drásticamente el tiempo de reacción de la síntesis de MOFs en ausencia de disolvente (calentamiento convencional: 12–144 h; microondas: 6–60 min).
11. El mayor inconveniente de este método de calentamiento, radica en el empleo de un microondas casero que hace menos controlable el crecimiento de sistemas complejos (plantilla o tricomponente).
12. La síntesis en ausencia de disolvente asistida por microondas, permite la obtención del producto final, en el caso de los sistemas $M^{II}/2$ -metilimidazolato y M^{II} /adeninato/monocarboxilato, en forma de monolitos de extrema ligereza ($0,26$ – $0,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) debida a la incorporación de meso/macroporosidad adicional producida por la súbita liberación del vapor de agua generado en la reacción. Este mismo efecto también se observa en el calentamiento convencional pero de forma menos acusada ($0,33$ – $1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). La mayoría de estos monolitos presentan una elevada resistencia a la compresión siendo capaces de soportar un peso de 200 g sin sufrir deformación.

PROPIEDADES DE ADSORCIÓN: CALENTAMIENTO EN HORNO VS MICROONDAS

13. La síntesis en ausencia de disolvente mediante calentamiento convencional proporciona MOFs con valores de área superficial cercanos o incluso superior a los valores más altos previamente publicados para cada uno de estos MOFs.

14. Por lo general, los rendimientos, la pureza y porosidad de las muestras sintetizadas mediante calentamiento con microondas es algo inferior a las obtenidas por calentamiento convencional y velocidades de calentamiento lentas. Sin embargo, los valores de área superficial de las muestras sintetizadas mediante calentamiento con microondas son comparables a los valores publicados para otras rutas de síntesis.
15. Dentro de cada familia, en general, los valores de área superficial correlacionan bien con el grado de cristalinidad, observándose que los mayores valores se corresponden con las muestras más cristalinas.
16. La familia de MBioFs sintetizada en este trabajo muestra una elevada selectividad de adsorción de CO₂ frente al N₂, observándose que dicha selectividad aumenta con la longitud de la cadena alifática del monocarboxilato.

MEJORA DE LA CAPACIDAD ADSORTIVA DEL ZIF-67 MEDIANTE EL EMPLEO DE MOLÉCULAS PLANTILLA

17. Se han mejorado las capacidades adsortivas del ZIF-67, [Co(2-metilimidazolato)₂]_n, empleando una microemulsión de n-alkilamina (pentil- hexil y heptilamina) en agua como medio de reacción. El pequeño tamaño de las micelas de n-alkilamina incorporadas por el material durante su formación le provee de microporosidad adicional, lo que se traduce en un drástico aumento del área superficial, pasando de un área superficial BET de 2310 m²·g⁻¹ hasta 6032 m²·g⁻¹.
18. El valor de área superficial alcanzado (6032 m²·g⁻¹) está próximo al más alto publicado hasta la fecha (7140 m²·g⁻¹) con la ventaja de que ha obtenido utilizando reactivos muy económicos y condiciones de síntesis sencillas.

MATERIALES MESOPOROSOS BASADOS EN MOFs

19. Con el fin de generar un material poroso organizado jerárquicamente con la coexistencia de micro- y mesoporosidad, donde se combinan la capacidad de adsorción de los microporos con la elevada movilidad de los mesoporos, se han preparado por primera vez el ZIF-8 y el ZIF-67 en forma de aerogel, el aero@ZIF8 y el aero@ZIF67.
20. Por otro lado, se ha buscado este mismo objetivo haciendo crecer diferentes MOFs (HKUST-1, ZIF-67 y ZIF-8) dentro de un gel cerámico precursor de sílice o alúmina. Las condiciones de secado, ambientales o supercrítico, de este material híbrido permite obtener sendos xerogeles y aerogeles.
21. Ambos métodos facilitan el conformado del producto resultante al ser éstos obtenidos en forma de monolito sin necesidad de aglutinantes.

7.2. Perspectivas de futuro

En todo trabajo de investigación a medida que se avanza en su desarrollo surgen nuevas cuestiones y la posibilidad de profundizar en aspectos no contemplados en nuestras ideas iniciales. A continuación, se enumeran algunas ideas que podrían servir de partida para un nuevo proyecto y cuestiones que merecerían un estudio más intenso, pero que la naturaleza finita de una Tesis ha imposibilitado.

1. La experiencia adquirida en la síntesis en ausencia de disolvente mediante calentamiento convencional a lo largo de este trabajo, permitiría indagar sobre otros sistemas para la obtención de nuevos MOFs y/o polímeros de coordinación, mejorar propiedades de los compuestos ya existentes y abaratar su coste de fabricación.
2. En cuanto a la síntesis en ausencia de disolvente por irradiación microondas, se plantea implementarlo en otros sistemas, al igual que se ha comentado en el apartado anterior. Además, sería deseable optimizar mejor el método monitorizando las reacciones para lograr las mejores condiciones de síntesis.
3. Convendría analizar la estabilidad química, mecánica y térmica de los monolitos obtenidos mediante la síntesis en ausencia de disolvente para buscar diferentes aplicaciones (sensórica, catálisis, etc...)
4. Mejorar la homogeneidad de las muestras ultraporosas de ZIF-67 sintetizadas a partir de una microemulsión de n-alkilamina/agua e intentar extrapolar la metodología a otros MOFs, por ejemplo el HKUST-1 o MBioFs.
5. Analizar los diferentes parámetros que afectan a la estabilidad de los geles de MOFs obtenidos a fin de optimizar el método de síntesis y extrapolarlo a otros sistemas.
6. Mejorar las técnicas de impregnación de los geles cerámicos de sílice y alúmina con objeto de equilibrar mejor las características micro- y mesoporosas en el producto final.
7. Valorizar los resultados de esta Tesis en forma de aplicaciones donde estos materiales puedan resultar competitivos (adsorción de gases, separación de gases, catálisis, sensórica, etc...).

8. BIBLIOGRAFÍA

8.1. Introducción

8.2. Referencias

8.2.1. Publicaciones científicas

8.2.2. Libros

8.2.3. Páginas Web y software

8.1. Introducción

En esta memoria, las referencias bibliográficas están agrupadas en el pie de la página en la que aparecen y en esta sección, al final del trabajo. En este apartado se sitúan las referencias completas, dispuestas en orden alfabético del primer autor y después en orden creciente de año de publicación. Para aquellos autores con más de una publicación en el mismo año, se considerará el orden alfabético del resto de autores y en el caso de que estos coincidieran se atenderá al nombre de la publicación. Si esta coincide, el criterio será la paginación. El estilo bibliográfico que se ha seguido responde al esquema estándar recomendado por la American Chemical Society. Además, se incluye el título del artículo para facilitar su identificación.

8.2. Referencias

8.2.1. Publicaciones científicas

AGARWAL, S.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A.: Progress in the field of electrospinning for tissue engineering applications. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3343–3351.

AHMAD, T.; AHMAD KHAN, Z.; NAQVI, A. Z.; UD-DIN K.: Study of the cloud point variation of amitriptyline hydrochloride solutions in presence of amines and amino acids. *Colloid J.* **2009**, *71*, 725–728.

AHMED, A.; FORSTER, M.; CLOWES, R.; MYERS, P.; ZHANG, H.: Hierarchical porous metal–organic framework monoliths. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14314–14316.

AHMED, I.; JEON, J.; KHAN, N. A.; JHUNG S. H.: Synthesis of a metal–organic Framework, iron-benzenetricarboxylate, from dry gels in the absence of acid and salt. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5878–5881.

AHMED, I.; JHUNG, S. H.: Composites of metal–organic frameworks: preparation and application in adsorption *Mater. Today* **2014**, *17*, 136–146.

ALAERTS, L.; SÉGUIN, E.; POELMAN, H.; THIBAUT-STARZYK F.; JACOBS, P. A.; DE VOS, D. E.: Probing the lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzene-1,3,5-tricarboxylate). *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7353–7363.

ALEMÁN, J.; CHADWICK, A. V.; HE, J.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T.: Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic–organic hybrid materials. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1801–1829.

- ALTOMARE, A.; BURLA, M. C.; CAMALLI, M.; CASCARANO, G. L.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; MOLITERNI, A. G. G.; POLIDORIB, G.; SPAGNA, R.: SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- ALLEN F. H.: The Cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallogr.* **2002**, *58*, 380–388.
- ALLENDORF, M. D.; BAUER, C. A.; BHAKTAA R. K.; HOUKA, R. J. T.: Luminescent metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- AMO-OCHOA, P.; GIVAJA, G.; SANZ MIGUEL, P. J.; CASTILLO, O.; ZAMORA, F.: Microwave assisted hydrothermal synthesis of a novel Cu^I-sulfate-pyrazine MOF. *Inorg Chem. Commun.* **2007**, *10*, 921–924.
- AN, J.; GEIB, S. J.; ROSI, N. L.: High and selective CO₂ uptake in a cobalt adeninate metal–organic framework exhibiting pyrimidine- and amino-decorated pores. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 38–39.
- AN, J.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.; POHL, E.; YEH, J. I.; ROSI, N. L.: Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 604.
- ANIA, C. O.; GARCÍA-PÉREZ, E.; HARO, M.; Gutierrez-Sevillano, J. J.; Valdés-Solís, T.; Parra, J. B.; Calero, S.: Understanding gas-induced structural deformation of ZIF-8. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1159–1164.
- ASTRAY, G.; CID, A.; MANSO, J.A.; MEJUTO, J. C.; MOLDES, O.; MORALES, J.; QUINTÁS, J.: N-alkylamines-based micelles aggregation number determination by fluorescence Techniques. *J Solution Chem.* **2011**, *40*, 2072–2081.
- BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; KNOBLER, C.; FURUKAWA, H.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.: High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- BARRENT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- BARTHELET, K.; MARROT, J.; RIOU, D.; FÉREY, G.: A Breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 281–284.

- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J.: Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- BENNETT, T. D.; SIMONCIC, P.; MOGGACH, S. A.; GOZZO, F.; MACCHI, P.; KEEN, D. A.; TANA, J. C.; CHEETHAM, A. K.: Reversible pressure-induced amorphization of a zeolitic imidazolate framework (ZIF-4). *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7983–7985.
- BIEMMI, E.; BEIN, T.; STOCK, N.: Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with a 2D porous system: $(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{BDC})_4]\cdot 3\text{DEF}$. *Solid. State. Sci.* **2006**, *8*, 363–370.
- BOËS, A. K.; XIAO, B.; MEGSON, I. L.: Simultaneous gas storage and catalytic gas production using zeolites-a new concept for extending lifetime gas delivery. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 35–41.
- BRITT, D.; TRANCHEMONTAGNE, D.; YAGHI, O. M.: Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Pro. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 11623–11627.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.: On a theory of the van der waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
- BURROWS, A. D.; CASSAR, K.; FRIEND, R. M. W.; MAHON, M. F.; S. P. RIGBY; WARREN, J. E.: Solvent hydrolysis and templating effects in the synthesis of metal–organic frameworks. *CrystEngComm.* **2005**, *7*, 548–550.
- BUX H.; LIANG, F.; LI, Y.; CRAVILLON, J.; WIEBCKE, M.; CARO, J.: Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000–16001.
- CACHO-BAILO, F.; SEOANE, B.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J.: ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation. *J. Membrane. Sci.* **2014**, *464*, 119–126.
- CHAIKITTISILP, W.; HU, M.; WANG, H.; HUANG H. S.; FUJITA, T.; WU, K. C. W.; CHEN, L. C.; YAMAUCHI, Y.; ARIGA K.: Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7259–7261.

- CHEN, B.; LIANG, C.; YANG, J.; CONTRERAS, D. S.; CLANCY, Y. L.; LOBKOVSKY, E. B.; YAGHI, O. M.; DAI, S.: A microporous metal–organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes. *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 1390–1393.
- CHEN, J.; YU, T.; CHEN, Z.; XIAO, H.; ZHOU, G.; WENG, L.; TU, B.; ZHAOCHEM, D.: Synthesis and structure of a new 3D porous Cu(II)–benzene-1,3,5-tricarboxylate coordination polymer, $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 590–591.
- CHO, H. Y.; YANGA, D. A.; KIMA, J.; JEONG, S. Y.; AHNA, W. S.: CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating. *Catal. Today.* **2012**, *185*, 35–40.
- CHOI, K. M.; JEON, H. J.; KANG, J. K.; YAGHI, O. M.: Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11920–11923.
- CHUI, S. S. Y.; LO, S. M. F.; CHARMANT, J. P. H.; GUY ORPEN, A.; WILLIAMS, I. D.: A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science.* **1999**, *283*, 1148–1150.
- CHUGHTAI, A. H.; AHMAD, N.; YOUNUS, H. A.; LAYPKOVIC, A.; VERPOORT, F.: Metal-organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, advance article, DOI: 10.1039/c4cs00395k.
- CHUN, H.; DYBTSEV, D. N.; KIM, H.; KIM, K.: Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3521–3529.
- CORMA, A.; IGLESIAS, M.; LLABRÉS I XAMENA F. X.; SÁNCHEZ, F.: Cu and Au metal-organic frameworks bridge the gap between homogeneous and heterogeneous catalysts for alkene cyclopropanation reactions. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9789–9795.
- CORONADO, E.; MÍNGUEZ-ESPALLARGAS, G.: Dynamic magnetic MOFs. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525–1539.
- COUSIN SAINT REMI, J.; RÉMY, T.; VAN HUNSKERKEN, V.; VAN DE PERRE, S.; DUERINCK, T.; MAES, M.; DE VOS, D.; GOBECHIYA, E.; KIRSCHHOCK, C. E. A.; BARON, G. V.; DENAYER, J. F. M.: Biobutanol separation with the metal–organic framework ZIF-8. *Chem. Sus. Chem.* **2011**, *4*, 1074–1077.
- CRANSTON, R. W. Y INKLEY, F. A.: The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms. *Adv. Catal.* **1957**, *9*, 143–154.

- CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S. J.; FELDHOFF, A.; HUBER K.; WIEBCKE, M.: rRoom-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412.
- DÍAZ-ORTIZ, A.; DE LA HOZ, A.; LANGA, F.; Microwave irradiation in solvent-free conditions: an eco-friendly methodology to prepare indazoles, pyrazolopyridines and bipyrazoles by cycloaddition reactions. *Green Chem.* **2000**, *2*, 165–172.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H.: Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Heterogeneous Catalysts for the Chemoselective Reduction of Carbon-Carbon Multiple Bonds with Hydrazine. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2271–2276.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H.: Claisen-Schmidt condensation catalyzed by metal-organic frameworks. *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 711–717.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H.: Aerobic oxidation of thiols to disulfides using iron metal-organic frameworks as solid redox catalysts. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6476–6478.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; CHEVREAU, H.; HORCAJADA, P.; DEVIC, T.; SERREB, C.; GARCIA, H.: Iron(III) metal-organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α -pinene oxide. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 324–330.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; OPANASENKO, M.; CEJKA J.; GARCÍA H.: Metal-organic frameworks as solid catalysts in condensation reactions of carbonyl groups. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 247–268.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCÍA, H.: Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5750–5765.
- DIETZEL, P. D. C.; MORITA, Y.; BLOM, R.; FJELLVÅG, H.: An in situ high-temperature single-crystal investigation of a dehydrated metal-organic framework compound and field-induced magnetization of one-dimensional metal-oxygen chains. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354–6358.
- DO, X. D.; HOANG, V. T.; SERGE, K.: MIL-53(Al) mesostructured metal-organic frameworks. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *141*, 135–139.
- DOLLIMORE, D.; HEAL, G. R.: Improved method for calculation of pore size distribution from adsorption data. *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 109.

- EDDAOUDI, M.; KIM, J.; ROSI, N.; VODAK, D.; WACHTER, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.: Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- EVANS, R.; TARAZONA, P.: Theory of condensation in narrow capillaries. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 557–560.
- EVANS, R.; MARINI BETTOLO MARCONI, U.: Capillary Condensation and Adsorption in Cylindrical and Slit-like Pores *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* **1986**, *82*, 1763–1787.
- EVANS, R.; MARCONI, U. M. B.; TARAZONA, P.: Fluids in narrow pores: adsorption, capillary condensation, and critical points. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2376.
- EVERETT, D. H.: Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577–638.
- FAIREN-JIMENEZ, D.; MOGGACH, S. A.; WHARMBY, M. T.; WRIGHT, P. A.; PARSONS, S.; DÜREN, T.: Opening the gate: framework flexibility in ZIF-8 explored by experiments and simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900–8902.
- FANG, Q. R.; YUAN, D. Q.; SCULLEY, J.; LU, W. G.; ZHOU, H. C.: A novel MOF with mesoporous cages for kinetic trapping of hydrogen. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 254–256.
- FARHA, O. K.; YAZAYDIN, A.; ERYAZICI, I.; MALLIAKAS, C. D.; HAUSER, B. G.; KANATZIDIS, M. G.; NGUYEN, S. T.; SNURR, R. Q.; HUPP, J. T.: De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944–948.
- FARHA, O. K.; ERYAZICI, I.; CHEON JEONG, N.; HAUSER, B. G.; WILMER, C. E.; SARJEANT, A. A.; SNURR, R. Q.; NGUYEN, S. T.; YAZAYDIN, A. Ö.; HUPP, J. T.: Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- FAUSTINI, M.; KIM, J.; JEONG, G. Y.; KIM, J. Y.; MOON, H. R.; AHN, W. S.; KIM, D. P.: Microfluidic approach toward continuous and ultrafast synthesis of metal-organic framework crystals and hetero structures in confined microdroplets. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14619–14626.
- FENG, P. L., LEONG, K.; ALLENDORF, M. D.: Charge-transfer guest interactions in luminescent MOFs: implications for solid-state temperature and environmental sensing. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8869–8877.

- FÉREY, G.; MILLANGE, F.; MORCRETTE, M.; SERRE, C.; DOUBLET, M. L.; GRENÈCHE, J. M.; TARASCON, J. M.: Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259–3263.
- FINSY, V.; MAA, L.; ALAERTS, L.; DE VOS, D. E.; BARON, G. V.; DENAYER, J. F. M.: Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *120*, 221–227.
- FRISCIC, T.; FÁBIÁN, L.: Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 743–745.
- FURUKAWA, H.; MILLER, M. A.; YAGHI, O. M.: Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3197–3204.
- FURUKAWA, H.; KO, N.; GO, Y. B.; ARATANI, N.; CHOI, S. B.; CHOI, E.; YAZAYDIN, A. Ö.; SNURR, R. Q.; O'KEEFFE, M.; KIM, J.; YAGHI, O. M.: Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341*, 974–987.
- GARCÍA-GARCÍA, P.; MÜLLERA, M.; CORMA, A.: MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts. *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 2979–3007.
- GARCÍA MÁRQUEZ, A.; DEMESSENCE, A.; PLATERO-PRATS, A. E.; HEURTAUX, D.; HORCAJADA, P.; SERRE, C.; CHANG, J. S.; FÉREY, G.; DE LA PEÑA-O'SHEA, V. A.; BOISSIÈRE, C.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C.: Green microwave synthesis of MIL-100 (Al, Cr, Fe) nanoparticles for thin film elaboration. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5165–5174.
- GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI, H.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, J.: The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279–282.
- GENNA, D. T.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J.; SANFORD M. S.: Heterogenization of homogeneous catalysts in metal-organic frameworks via cation exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10586–10589.
- GLINSKI, G.; CHAVEPEYER, J.; PLATTEN, J. K.; DE SAEDELEER, C.: Phase diagrams and interfacial properties of water-hexylamine, water-heptylamine, and water-octylamine systems. *Colloid. Interface. Sci.* **1994**, *12*, 129–134.

- GÓRKA, J.; FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M.: Mesoporous metal organic framework-boehmite and silica composites. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6798–6800.
- GRAHAM, A. J.; TAN, J. C.; ALLAN, D. R.; MOGGACH, S. A.: The effect of pressure on Cu-btc: framework compression vs. guest inclusion. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1535–1537.
- GRAHAM, T.: Liquid diffusion applied to analysis. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, *151*, 183–224.
- GREINER, A.; WENDORFF, J. H.: Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670–5703.
- GROSS, A. F.; SHERMAN, E.; VAJO, J. J.: Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5458–5460.
- GUILLERM, V.; KIM, D.; EUBANK, J. F.; LUEBKE, R.; LIU, X.; ADIL, K.; LAH, M. S.; EDDAOUDI, M.: A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141–6172.
- GUIMOND, S.; HANSELMANN, B.; AMBERG, M.; HEGEMANN, D.: Plasma functionalization of textiles: specifics and possibilities. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1239–1245.
- HAGRMAN, P. J.; HAGRMAN, D.; ZUBIETA, J.: Organic-inorganic hybrid materials: from "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684.
- HE, Y.; ZHOU, W.; QIANG, G.; CHEN, B.: Methane storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657–5678.
- HEGEMANN, D.: Plasma functionalization of textiles: specifics and possibilities. *Indian J. Fibre Text.* **2006**, *31*, 99–115.
- HENKE, S.; SCHNEEMANN, A.; WÜTSCHER, A.; FISCHER, R. A.: Directing the breathing behavior of pillared-layered metal-organic frameworks via a systematic library of functionalized linkers bearing flexible substituents. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464–9474.
- HENSCHEL, A.; GEDRICH, K.; KRAEHNERT, R.; KASKEL, S.: Catalytic properties of MIL-101. *Chem. Commun.* **2008**, 4192–4194.

- HORCAJADA, P.; SERRE, C.; VALLET-REGÍ, M.; SEBBAN, M.; TAULELLE, F.; FÉREY, G.: Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978.
- HORCAJADA, P.; SURBLÉ, S.; SERRE, C.; HONG, D. Y.; SEO, Y. K.; CHANG, J. S.; GREÑÈCHE, J. M.; MARGIOLAKID, I.; FÉREY, G.: Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. *Chem. Commun.* **2007**, 2820–2822.
- HORCAJADA, P.; CHALATI, T.; SERRE, C.; GILLET, B.; SEBRIE, C.; BAATI, T.; EUBANK, J. F.; HEURTAUX, D.; CLAYETTE, P.; KREUZ, C.; CHANG, J. S.; HWANG, Y. K.; MARSAUD, V.; BORIES, P. N.; CYNOBER, L.; GIL, S.; FÉREY, G.; COUVREUR, P.; GREF, R.: Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178.
- HU, Z.; PRAMANIK, S.; TAN, K.; ZHENG, C.; LIU, W.; ZHANG, X.; CHABAL, Y. J.; LI, J.: Selective, sensitive, and reversible detection of vapor-phase high explosives via two-dimensional mapping: a new strategy for MOF-based sensors. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4204–4207.
- HU, Z.; DEIBERT, B. J.; LI, J.: Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815–5840.
- HUANG, X.; ZHANG, J.; CHEN, X.: $[\text{Zn}(\text{bim})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.67}$: A metalorganic open-framework with sodalite topology. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1531–1534.
- HUANG, X. C.; LIN, Y. Y.; ZHANG, J. P.; CHEN, X. M.: Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- HÜNSING, N.; SCHUBERT, U.: Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45.
- HWANG, Y. K.; HONG, D. Y.; CHANG, J. S.; SEO, H.; YOON, M.; KIM, J.; JHUNG, S. H.; SERRE, C.; FÉREY, G.: Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101. *Appl. Catal. A.* **2009**, *358*, 249–253.
- ISIRIKYAN, A. A.; KISELEV, A. V.: Adsorption isotherms of nitrogen, benzene and n-hexane and the heats of adsorption of benzene and n-hexane on graphitized carbon blacks. III. the thermodynamic characteristics of adsorption equilibria. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 210–215.

- JIANG, D. ; MALLAT, T. ; KRUMEICH, F.; BAIKER, A. : Polymer-assisted synthesis of nanocrystalline copper-based metal-organic framework for amine oxidation. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 602–605.
- KAPPE C. O Y DALLINGER D.: The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2006**, *5*, 51–63.
- KARAGIARIDI, O.; LALONDE, M. B.; BURY, W.; SARJEANT, A. A.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.: Opening ZIF-8: a catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite topology with unsubstituted linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18790–18796.
- KE, F.; YUAN, Y. P.; QIU, L. G.; SHEN, Y. H.; XIE, A. J.; ZHU, J. F.; TIAN, X. Y.; ZHANG, L. D.: Facile fabrication of magnetic metal-organic framework nanocomposites for potential targeted drug delivery. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3843–3848.
- KESKIN, S.; KIZILEL, S.: Biomedical applications of metal organic frameworks. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 1799.
- KIM, J.; BHATTACHARJEE, S.; JEONG, K. E.; JEONG, S. Y.; AHN, W. S.: Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101. *Chem. Commun.* **2009**, 3904–3906.
- KIM, T. K.; LEE, J. H.; MOON, D.; MOON, H. R.: Luminescent Li-based metal-organic framework tailored for the selective detection of explosive nitroaromatic compounds: direct observation of interaction sites. *Inorg. Chem.* **2012**, *52*, 589–595.
- KLEIN, N.; SENKOVSKA, I.; BABURIN, I. A.; GRÜNKER, R.; STOECK, U.; SCHLICHTENMAYER, M.; STREPPPEL, B.; MUELLER, U.; LEONI, S.; HIRSCHER, M.; KASKEL, S.: Route to a family of robust, non-interpenetrated metal-organic frameworks with p6o-like topology. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13007–13016.
- KLINOWSKI, J.; ALMEIDA PAZ, F. A.; SILVA, P.; ROCHA, J.: Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 321–330.
- KOH, K.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J.: A porous coordination copolymer with over 5000 m²/g BET surface area. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184–4185.
- KONDO, M.; TAKASHIMA, Y.; SEO, J.; KITAGAWA, S.; FURUKAWA, S.: Control over the nucleation process determines the framework topology of porous coordination polymers. *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 2350–2353.
- KOSUGE, K.; TSUNASHIMA, A.: New silica-pillared material prepared from the layered silicic acid of illerite. *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2427–2428.

- KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S.: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by an liquid-crystal template mechanism. *Nature*. **1992**, *359*, 710–712.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.: Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* **1997**, *13*, 6267–6273.
- KURMOO, M.: Magnetic metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353–1379.
- KÜSGENS, P.; SIEGLE, S.; KASKELY, S.: Crystal growth of the metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ on the surface of pulp fibers. *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 93–95.
- KÜSGENS, P.; ZGAVERDEA, A.; FRITZ, H. G.; SIEGLE, S.; KASKELW, S.: Metal-organic frameworks in monolithic structures. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 2476–2479.
- KWON, H. T.; JEONG, H. K.: In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10763–10768.
- LANCHAS, M.; VALLEJO-SÁNCHEZ, D.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; AGUAYO, A. T.; LUQUE, A.; ROMÁN, P.: A direct reaction approach for the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks: template and temperature mediated control on network topology and crystal size. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9930–9932.
- LANCHAS, M.; ARCEDIANO, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; LUQUE, A.; PÉREZ-YÁÑEZ, S.: Towards multicomponent MOFs via solvent-free synthesis under conventional oven and microwave assisted heating. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 425–433.
- LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V.: Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloid. Surface. A.* **2013**, *437*, 3–32.
- LANGMUIR, I.: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. solids. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
- LEE, D. Y.; YOON, S. J.; SHRESTHA, N. K.; LEE, S. H.; AHN, H.; HAN, S. H.: Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal-organic frameworks. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *153*, 163–165.
- LEE, J. Y.; FARHA, O. K.; ROBERTS, J.; SCHEIDT, K. A.; NGUYENA, S. T.; HUPP, J. T.: Metal–organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450–1459.

- LEE, Y. R.; KIM, J.; AHN W.-S.: Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667–1680.
- LEHNERT, R.; SEEL, F.: Darstellung und Kristallstruktur des Mangan(I I)- und Zink(I I)-Derivates des Imidazols. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 187.
- LEUS, K.; MUylaERT, I.; VANDICHEL, M.; MARIN, G. B.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V.; VAN DER VOORT, P.: The remarkable catalytic activity of the saturated metal organic framework V-MIL-47 in the cyclohexene oxidation. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5085–5087.
- LEUS, K.; VANDICHEL, M.; LIU, Y. Y.; MUylaERT, I.; MUSSCHOOT, J.; PYL, S.; VRIELINCK, H.; CALLENS, F.; MARIN, G. B.; DETAVERNIER, C.; WIPER, P. V.; KHIMYAK, Y. Z.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V.; VAN DER VOORT, P.: The coordinatively saturated vanadium MIL-47 as a low leaching heterogeneous catalyst in the oxidation of cyclohexeneOriginal Research Article. *J. Catal.* **2012**, *285*, 196–207.
- LIU, J.; CHEN, L.; CUI, H.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; SU, C. Y.: Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc.Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061.
- LI, H.; EDDAOUDI, M.; GROy, T. L.; YAGHI, O. M.: Establishing Microporosity in Open Metal-Organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC)(BDC= 1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.: Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- LI, J. R.; KUPPLERA, R. J.; ZHOU, H.-C.: Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504.
- LI, J. R., MA Y.; MCCARTHY, M. C.; SCULLEYA, J.; YUB, J.; JEONG, H.-K.; BALBUENA, P. B.; ZHOU, H. C.: Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791–1823.
- LI, T.; CHEN, D.-L.; SULLIVAN, J. E.; KOZLOWSKI, M. T.; JOHNSONC, J. K.; ROSI, N. L.: Systematic modulation and enhancement of CO₂: N₂ selectivity and water stability in an isorecticular series of bio-MOF-11 analogues. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1746–1755.
- LI, Y.S.; LIANG, F. Y.; BUX, H., FELDHOFf, A.; YANG, W.-S.; CARO, J.: Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 548–551.

- LI, Z. Q.; QIU, L. G.; XU, T.; WU, Y.; WANG, W.; WU, Z.-Y.; JIANG, X.: Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Mater. Lett.*, **2009**, *63*, 78–80.
- LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J.: Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
- LIN, J. B.; LIN, R. B.; CHENG, X. N.; ZHANG, J. P.; CHENA, X. M.: Solvent/additive-free synthesis of porous/zeolitic metal azolate frameworks from metal oxide/hydroxide. *Chem Commun.* **2011**, *47*, 9185–9187.
- LIU, Y.; XUAN, W.; CUI, Y.: Engineering Homochiral Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis and Enantioselective Separation. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4112–4135.
- LIU, Y.; LI, H.; HAN, Y.; LV, X.; HOU, H.; FAN, Y.: Template-Assisted Synthesis of Co,Mn-MOFs with Magnetic Properties Based on Pyridinedicarboxylic Acid. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3505–3513.
- LOHE, M. R.; ROSE, M.; KASKEL, S.: Metal-organic framework (MOF) aerogels with high micro- and macroporosity. *Chem. Commun.* **2009**, 6056–6058.
- LOISEAU, T.; SERRE, C.; HUGUENARD, C.; FINK, G.; TAULELLE, F.; HENRY, M.; BATAILLE, T.; FÉREY, G.: A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- LUISI, B. S.; ROWLAND K., D.; MOULTON, B.: Coordination polymer gels: synthesis, structure and mechanical properties of amorphous coordination polymers *Chem. Commun.* **2007**, 2802–2804.
- LU, G.; HUPP, J. T.: Metal-organic frameworks as sensors: a ZIF-8 based fabry-pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832–7833.
- LU, J. Y.: Crystal engineering of Cu-containing metal-organic coordination polymers under hydrothermal conditions. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 327–347.
- LU, W.; WEI, Z.; GU, Z. Y.; LIU, T. F.; PARK, J.; PARK, J.; TIAN, J.; ZHANG, M.; ZHANG, Q.; GENTLE III, T.; BOSCHA, M.; ZHOU, H. C.: Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.

- MA, B. Q.; MULFORT, K. L.; HUPP, J. T.: Microporous pillared paddle-wheel frameworks based on mixed-ligand coordination of zinc ions. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4912–4914.
- MA, L.; LIN, W.: Chirality-controlled and solvent-templated catenation isomerism in metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13834–13835.
- MA, Y. H.; MA, Y. H.; MA, P. Z.; YAO, T.; HAO, J. T.: catena-Poly[[triaquacopper(II)]- μ -5-carboxybenzene-1,3-dicarboxylato- κ^2 O¹:O³]. *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, m538.
- MAJANO, G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.: Scalable room-temperature conversion of copper(II) hydroxide into HKUST-1 (Cu₃(btc)₂). *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1052–1057.
- MAKSIMCHUK, N. V.; KOVALENKO, K. A.; FEDIN, V. P.; KHOLDEEVA, O. A.: Heterogeneous selective oxidation of alkenes to α,β -unsaturated ketones over coordination polymer MIL-101. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2943–2948.
- MARTINEZ-JOARISTI, A.; JUAN-ALCAÑIZ, J.; SERRA-CRESPO, P.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J.: Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal-organic frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3489–3498.
- MARTINS, G. A. V.; BYRNE, P. J.; ALLAN, P.; TEAT, S. J.; SLAWIN, A. M. Z.; LIA Y.; MORRIS, R. E.: The use of ionic liquids in the synthesis of zinc imidazolate frameworks. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1758–1762.
- MCKELLAR, S. C.; GRAHAM, A. J.; ALLAN, D. R.; MOHIDEEN, M. I. H.; MORRIS, R. E.; MOGGACH, S. A.: The effect of pressure on the post-synthetic modification of a nanoporous metal-organic framework. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4163–4173.
- MCKINLAY, A. C.; XIAO, B.; WRAGG, D. S.; WHEATLEY, P. S.; MEGSON, I. L.; MORRIS, R. E.: Exceptional behavior over the whole adsorption-storage-delivery cycle for NO in porous metal organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10440–10444.
- MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D.: Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous material. *Adv. Mat.* **2011**, *23*, 249–267.
- MENDES, P. A. P.; RODRIGUES, A. E.; HORCAJADA, P.; SERRE, C.; SILVA, J. A. C.: Single and multicomponent adsorption of hexane isomers in the microporous ZIF-8. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *194*, 146–156.
- MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.: Deposition of zeolite A on vegetal fibers. *Zeolites* **1996**, *16*, 31–34.

- MIRALDA, C. M.; MACIAS, E. E.; ZHU, M.; RATNASAMY, P.; CARREON, M. A.: zeolitic imidazole framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 180–183.
- MITCHELL, L.; GONZALEZ-SANTIAGO, B.; MOWAT, J. P. S.; GUNN, M. E.; WILLIAMSON, P.; ACERBI, N.; CLARKE, M. L.; WRIGHT, P. A.: Remarkable Lewis acid catalytic performance of the scandium trimesate metal organic framework MIL-100(Sc) for C–C and C–N bond-forming reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 606–617.
- MOELLMER, J.; MOELLER, A.; DREISBACH, F.; GLAESER, R.; STAUDT, R.: High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, *138*, 140–148.
- MOGGACH, S. A.; BENNETT, T. D.; CHEETHAM, A. K.: The effect of pressure on ZIF-8: increasing pore size with pressure and the formation of a high-pressure phase at 1.47 GPa. *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 7087–7089.
- MORRIS, R. E.: Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials. *Chem. Commun.* **2009**, 2990–2998.
- MORRIS, W.; STEVENS, C. J.; TAYLOR, R. E.; DYBOWSKI, C.; YAGHI, O. M.; GARCIA-GARIBAY, M. A.: NMR and X-ray study revealing the rigidity of zeolitic imidazolate frameworks. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 13307–13312.
- MUELLER, U.; SCHUBERT, M.; TEICH, F.; PUETTER, H.; SCHIERLE-ARNDT, K.; PASTRÉ, J.: Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- MUSTAFA, D.; BREYNAERT, E.; BAJPE, S. R.; MARTENS, J. A.; KIRSCHHOCK, C. E. A.: Stability improvement of Cu₃(BTC)₂ metal-organic frameworks under steaming conditions by encapsulation of a Keggin polyoxometalate. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8037–8039.
- NORO, S. I.; KITAGAWA, S.; AKUTAGAWA, T.; NAKAMURA, T.: Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: crystal structures and microporous properties. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 240–279.
- OSTERMANN, R.; CRAVILLON, J.; WEIDMANN, C.; WIEBCKEB, M.; SMARSLY, B. M.: Metal-organic framework nanofibers via electrospinning. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 442–444.
- PAN, Y.; LIU, Y.; ZENG, G.; ZHAO, L.; LAI, Z.: Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2071–2073.

- PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; YONG CHOI, J.; HUANG, R.; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2006**, *103*, 10186–10191.
- PECH R.; PICKARDT J.: Catena-triaqua- μ -[1,3,5-benzenetriearboxylato(2-)]-copper(II). *Acta. Cryst.* **1988**, *44*, 992–994.
- PENG, L.; ZHANG, J.; XUE, Z.; HAN, B.; SANG, X.; LIU, C.; YANG, G.: Highly mesoporous metal-organic framework assembled in a switchable solvent. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4465.
- PERALTA, D.; CHAPLAIS, G.; PAILLAUD, J. L.; SIMON-MASSERON, A.; BARTHELET, K.; PIRNGRUBER, G. D.: The separation of xylene isomers by ZIF-8: a demonstration of the extraordinary flexibility of the ZIF-8 framework. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *173*, 1–5.
- PÉREZ-YAÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.; AGUAYO, A. T.; ROMÁN, P.: Open-framework copper adeninate compounds with three-dimensional microchannels tailored by aliphatic monocarboxylic acids. *Inorg Chem.* **2011**, *50*, 5330–5332.
- PÉREZ-YAÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; CEPEDA, J.; FRÖBA, M.; HOFFMANN, F.; LUQUE, A.; ROMÁN, P.: Improving the performance of a poorly adsorbing porous material: template mediated addition of microporosity to a crystalline submicroporous MOF. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 907–909.
- PÉREZ-YAÑEZ, S.; BEOBIDE, G.; CASTILLO, O.; FISCHER, M.; HOFFMANN, F.; FRÖBA, M.; CEPEDA, J.; LUQUE, A.: Gas adsorption properties and selectivity in Cu^{II}/adeninato/carboxylato metal-biomolecule frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5921–5933.
- PICHON, A.; LAZUEN-GARAY, A.; JAMES, S. L.: Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm.* **2006**, *8*, 211–214.
- POCO, J. F.; SATCHER, J. H. JR.; HRUBEST, L. W.: Synthesis of high porosity, monolithic alumina aerogels. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 57–63.
- QIAN, J.; SUN, F.; QIN, L.: Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Mater. Lett.* **2012**, *82*, 220–223.
- QIU, L. G.; XU, T.; LI, Z. Q.; WANG, W.; WU, Y.; JIANG, X.; TIAN, X. Y.; ZHANG, L. D.: Hierarchically micro- and mesoporous metal-organic frameworks with tunable porosity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9487–9491.

- RAGANATI, F.; GARGIULO, V.; AMMENDOLA, P.; ALFE, M.; CHIRONE, R.: CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed. *Chem. Eng. J.* **2014**, *239*, 75–86.
- RICHTER, I.; SCHUBERT, M.; MULLER, U.: *PCT Patent*, **2007**, *131*, 955.
- ROBERTS B. F.: A procedure for estimating pore volume and area distributions from sorption isotherms. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1967**, *23*, 266–273.
- ROBERTSON, N.; CRONIN, L.: Metal bis-1,2-dithiolene complexes in conducting or magnetic crystalline assemblies. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 93–127.
- ROSE, M.; BÖHRINGER, B.; JOLLY, M.; FISCHER, R.; KASKEL, S.: MOF Processing by Electrospinning for Functional Textiles. *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 356–360.
- ROSI, N. L.; ECKERT, J.; EDDAOUDI, M.; VODAK, D. T.; KIM, J.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M.: Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K.: Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739–1758.
- ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F.: Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49–56.
- ROWSSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M.: Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 3–14.
- ROWSSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M.: Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1304–1315.
- ROY, X.; MACLACHLAN, M. J.: Coordination chemistry: new routes to mesostructured materials. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6552–6559.
- SAKAMOTO, H.; MATSUDA, R.; KITAGAWA, S.: Systematic mechanochemical preparation of a series of coordination pillared layer frameworks. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3956–3961.
- SCHEJN, A.; BALAN, L.; FALK, V.; ARANDA, L.; Medjahdic, G.; Schneider, R.: Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *CrystEngComm.* **2014**, *16*, 4493–4500.

- SCHLESINGER, M.; SCHULZE, S.; HIETSCHOLD, M.; MEHRING, M.: Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *132*, 121–127.
- SCHRÖDER, M.: Metal-organic polyhedral frameworks: high H_2 adsorption capacities and neutron powder diffraction studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4092–4094.
- SCHRÖDER, C. A.; BABURIN, I. A.; WÜLLEN, L. V.; WIEBCKE, M.; LEONI, S.: Subtle polymorphism of zinc imidazolate frameworks: temperature-dependent ground states in the energy landscape revealed by experiment and theory. *CrystEngComm.* **2013**, *15*, 4036–4040.
- SCHUBERT, D. M.; VISI, M. Z.; KNOBLER, C. B.: Acid-catalyzed synthesis of zinc imidazolates and related bimetallic metal-organic framework compounds. *Main Group Chem.* **2008**, *7*, 311–322.
- SEARS, W. M.; BANKS, J. T.; HARDY, K. L.; HARTZKE, S. M.: The effect of humidity on the electrical susceptibility of mesoporous silicates formed from organosilane substitution on octylamine micelle. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2004**, *102*, 86–96.
- SEATON, N. A.; WALTON, J. P. R. B.; QUIRKE, N.: A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon* **1989**, *27*, 853–861.
- SEO, Y. K.; HUNDAL, G.; JANG, I. T.; HWANG, Y. K.; JUN, C. H.; CHANG, J. S.: Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from $\text{Cu}(\text{II})$ -trimesate mixture. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *119*, 331–337.
- SEOANE, B.; ZAMARO, J. M.; TELLEZA, C.; CORONAS, J.: Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20). *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 3103–3107.
- SHELDRIK, G. M.: A short history of SHELX. *Acta Cryst. Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122.
- SHI, Q.; CHEN, Z.; SONG, Z.; LI, J.; DONG, J.: Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors. *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 672–675.
- SHUSTOVA, N. B.; COZZOLINO, A. F.; REINEKE, S.; BALDO, M.; DINCA, M.: Selective turn-on ammonia sensing enabled by high-temperature fluorescence in metal-organic frameworks with open metal sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13326–13329.

- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- SING, K.: The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloid. Surface. A.* **2001**, *187-188*, 3–9.
- SMITH, D. K.: Supramolecular gels: Building bridges. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 162–163.
- SPENCER, E. C.; ANGEL, R. J.; ROSS, N. L.; HANSON, B. E.; HOWARD, J. A. K.: Pressure-induced cooperative bond rearrangement in a zinc imidazolate framework: a high-pressure single-crystal X-ray diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4022–4026.
- STOCK, N.; BISWAS, S.: Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- SUN, T.; YING, J. Y.: Synthesis of microporous transition-metal-oxide molecular sieves by a supramolecular templating mechanism. *Nature.* **1997**, *389*, 704–706.
- TABARES, L. C.; NAVARRO, J. A. R.; SALAS, J. M.: Cooperative guest inclusion by a zeolite analogue coordination polymer. Sorption behavior with gases and amine and group 1 metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383–387.
- TAKACS, L.: The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7649–7659.
- TAMÓN, H.; KITAMURA, T.; OKAZAKI, M.: Preparation of silica aerogel from TEOS. *J. Colloid. Interf. Sci.* **1998**, *197*, 353–359.
- TANAKA, K.; TODA, F.: Solvent-free organic synthesis. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025–1074.
- TAO, J.; TONG, M. L.; CHEN, X. M.: Hydrothermal synthesis and crystal structures of three-dimensional coordination frameworks constructed with mixed terephthalate (tp) and 4,4'-bipyridine (4,4'-bipy) ligands: $[M(tp)(4,4'-bipy)]$ ($M = Co^{II}$, Cd^{II} or Zn^{II}). *Dalton Trans.* **2000**, 3669–3674.
- TIAN, Y. Q.; CAI, C. X.; REN, X. M.; DUAN, C. Y.; XU, Y.; GAO, S.; YOU, X. Z.: The silica-like extended polymorphism of cobalt(II) imidazolate three dimensional frameworks: X-ray single-crystal structures and magnetic properties. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5673–5685.

- TIAN, Y. Q.; ZHAO, Y. M.; CHEN, Z. X.; ZHANG, G. N.; WENG, L. H.; ZHAO, D. Y.: Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): synthesis and crystal structures of zinc(II) imidazolate polymers with zeolitic topologies. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4146–4154.
- TONIGOLD, M.; LU, Y.; BREDEKÖTTER, B.; RIEGER, B.; BAHNMÜLLER, S.; HITZBLECK, J.; LANGSTEIN, G.; VOLKMER, D.: Heterogeneous catalytic oxidation by MFU-1: a cobalt(II)-containing metal-organic framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7546–7550.
- TONIGOLD, M.; LU, Y.; MAVRANDONAKIS, A.; PULS, A.; STAUDT, R.; MÖLLMER, J.; SAUER, J.; Volkmer, D.: Pyrazolate-based cobalt(II)-containing metal-organic frameworks in heterogeneous catalytic oxidation reactions: elucidating the role of entatic states for biomimetic oxidation processes. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 8671–8695.
- TRAN U. P. N.; LE, K. K. A.; PHAN, N. T. S.: Expanding applications of metal-organic frameworks: zeolite imidazolate framework ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the knoevenagel reaction. *Catal.* **2011**, *1*, 120–127.
- TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M.: Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
- VERDAGUER, M.: Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115–1128.
- VERMOORTELE, F.; AMELOOT, R.; VIMONT, A.; SERREC, C.; DE VOS, D.: An amino-modified Zr-terephthalate metal-organic Framework as an acid-base catalyst for cross-aldol condensation. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1521–1523.
- VERMOORTELE, F.; VANDICHEL, M.; VAN DE VOORDE, B.; AMELOOT, R.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V.; DE VOS, D. E.: Electronic effects of linker substitution on lewis acid catalysis with metal-organic frameworks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4887–4890.
- VERMOORTELE, F.; BUEKEN, B.; LE BARS, G.; VAN DE VOORDE, B.; VANDICHEL, M.; HOUTHOOFD, K.; VIMONT, A.; DATURI, M.; WAROQUIER, M.; VAN SPEYBROECK, V.; KIRSCHHOEK, C.; DE VOS, D. E.: Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal-organic frameworks: the unique case of UiO-66(Zr). *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11465–11468.

- VITILLO, J. G.; REGLI, L.; CHAVAN, S.; RICCHIARDI, G.; SPOTO, G.; DIETZEL, P. D. C.; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A.: Role of exposed metal sites in hydrogen storage in MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8386–8396.
- WALTON, K. S.; SNUR, R. Q.: Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *127*, 8552–8556.
- WAN, Y.; ZAO, D.: On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- WANG, C. C.; YANG, C. C.; CHUNG, W. C.; LEE, G. H.; HO, M. L.; YU, Y. C.; CHUNG, M. W.; SHEU, H. S.; SHIH, C. H.; CHENG, K. Y.; CHANG, P. J.; CHOU, P. T.: A new coordination polymer exhibiting unique 2D hydrogen-bonded (H₂O)₁₆ ring formation and water-dependent luminescence properties. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9232–9241.
- WANG, H.; YANG, W.; SUN, Z. M.: Mixed-ligand Zn-MOFs for highly luminescent sensing of nitro compounds. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 982–989.
- WANG, W.; LOFGREEN, J. E.; OZIN, G. A.: Why PMO? Towards functionality and utility of periodic mesoporous organosilicas. *Small* **2010**, *6*, 2634–2642.
- WANG, X. S.; MA, S.; SUN, D.; PARKIN, S.; ZHOU, H. C.: A mesoporous metal-organic framework with permanent porosity. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16474–16475.
- WANG, Z.; COHEN, S. M.: Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329.
- WEI, Q.; XIAO, X.; HOU, D.; YE, H.; HUANG, F.: Characterization of nonwoven material functionalized by sputter coating of copper. *Sur. Coat. Tech.* **2008**, *202*, 2535–2539.
- WEI, W. Y.; HAN, J. Y.: A polymeric copper(II) complex bridged by benzene-1,3,5-tricarboxylate. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1792–m1793.
- WESTCOTT, A.; SUMBY, C. J.; WALSHAW, R. D.; HARDIE, M. J.: Metallo-gels and organo-gels with tripodal cyclotrimer-type and 1,3,5-substituted benzene-type ligands. *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 902–912.
- WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J.; YAGHI, O. M.: Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3494–3495.
- WU, P.; WANG, J.; LI, Y.; HE, C.; XIE, Z.; DUAN, C.: Luminescent sensing and catalytic performances of a multifunctional lanthanide-organic framework comprising a triphenylamine moiety. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2788–2704.

- WU, Y.; KOBAYASHI, A.; HALDER, G. J.; PETERSON, V. K.; CHAPMAN, K. W.; LOCK, N.; SOUTHON, P. D.; KEPERT, C. J.: Negative thermal expansion in the metal-organic framework material $\text{Cu}_3(1,3,5\text{-benzenetricarboxylate})_2$. *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 8929–8932.
- WU, Z. F.; TAN, B.; FENG, M. L.; LAN, A. J.; HUANG, X. Y.: A magnesium MOF as a sensitive fluorescence sensor for CS_2 and nitroaromatic compounds. *J. Mater. Chem. A.* **2014**, *2*, 6426–6431.
- XIANG, S.; ZHOU, W.; GALLEGOS, J. M.; LIU, Y.; CHEN, B.: Exceptionally High Acetylene Uptake in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12415–12419.
- XIANG, S.; LI, L.; ZHANG, J.; TAN, X.; CUI, H.; SHI, J.; HU, Y.; CHEN, L.; SUA, C. Y.; JAMES, S. L.: Porous organic-inorganic hybrid aerogels based on $\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ and rigid bridging carboxylates. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1862–1867.
- XIAO, B.; WHEATLEY, P. S.; ZHAO, X.; FLETCHER, A. J.; FOX, S.; ROSSI, A. G.; MEGSON, I. L.; BORDIGA S.; REGLI, L.; THOMAS, K. M.; MORRIS, R. E.: High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203–1209.
- YAKHMI, J. V.: Design of molecular magnets. *Macromol. Symp.* **2004**, *212*, 141–157.
- YAKOVENKO, A. A.; REIBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N.; ZHOU, H. C.: Generation and applications of structure envelopes for porous metal-organic frameworks. *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 346–353.
- YAN, Y.; TELEPENI, I.; YANG, S.; LIN, X.; KOCKELMANN, W.; DAILLY, A.; BLAKE, A. J.; LEWIS, W.; WALKER, G. S.; ALLAN, D. R.; BARNETT, S. A.; CHAMPNESS, N. R.; YANG, L.; LU, H.: Microwave-assisted ionothermal synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework-8. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1040–1044.
- YANG, P.; ZHAO, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.: Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **1998**, *396*, 152–155.
- YANG, Q.; TAN, X.; WANG, S.; ZHANG, J.; CHEN, L.; ZHANG, J.P.; SU, C.Y.: Porous organic-inorganic hybrid aerogels based on bridging acetylacetonate. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, *187*, 108–113.
- YANG, Q. F.; CUI, X. B.; YU, J. H.; LU, J.; YU, X. Y.; ZHANG, X.; XU, J. Q.; HOUA, Q.; WANG, T. G.: A series of metal-organic complexes constructed from in situ generated organic amines. *CrystEngComm.* **2008**, *10*, 1531–1538.

- YU, G.; YAN, X.; HAN, C.; HUANG, F.: Characterization of supramolecular gels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6697–6722.
- YUAN, D.; ZHAO, D.; SUN, D.; ZHOU, H. C.: An isorecticular series of metal-organic frameworks with dendritic hexacarboxylate ligands and exceptionally high gas-uptake capacity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5357–5361.
- YUAN, D.; ZHAO, D.; TIMMONS, D. J.; ZHOU, H. C.: A stepwise transition from microporosity to mesoporosity in metal-organic frameworks by thermal treatment. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 103–106.
- ZHAN, S. Z.; LI, M.; WENG NG, S.; LI, D.: Luminescent metal-organic frameworks (MOFs) as a chemopalette: tuning the thermochromic behavior of dual-emissive phosphorescence by adjusting the supramolecular microenvironments. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10217–10225.
- ZHAN, W. W.; KUANG, Q.; ZHOU, J. Z.; KONG, X. J.; XIE, Z. X.; ZHENG, L. S.: Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: a case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926–1933.
- ZHANG, J. P.; ZHU, A. X.; CHEN, X. M.: Single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of isobaric N₂ adsorption in SOD-type metal-organic zeolites. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11395–11397.
- ZHANG, Q. W.; WANG, G. X.: Crystal structure of catena-[dodecaqua(μ₃-3-benzene-1,3,5-tricarboxylato)-(μ₂-2-benzene-1,3,5-tricarboxylato)tricopper(II)], Cu₃(H₂O)₁₂(C₉H₃O₆)₂. *Z. Kristallogr. New. Cryst. Struct.* **2006**, *221*, 101–102.
- ZHANG, Z.; ZHAO, Y.; GONG, Q.; LIB, Z.; LI, J.: MOFs for CO₂ capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 653–661.
- ZHAO, X. J.; FANG, X. L.; WU, B. H.; ZHENG, L. S.; ZHENG, N. S.: Facile synthesis of size-tunable ZIF-8 nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors. *Sci. China. Chem.* **2014**, *57*, 141–146.
- ZHOU, H. C.;KITAGAWA, S.: Metal-organic frameworks (MOFs). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415–5418.
- ZHU, A. X.; LIN, R. B.; QI, X. L.; LIU, Y.; LIN, Y. Y.; ZHANG, J. P.; CHEN, X. M.: Zeolitic metal azolate frameworks (MAFs) from ZnO/Zn(OH)₂ and monoalkyl-substituted imidazoles and 1,2,4-triazoles: efficient syntheses and properties. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *157*, 42–49.

8.2.2. Libros

- AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M.: *Aerogels handbook*. Springer. New York, **2011**.
- BÖHRINGER, B.; FISCHER, R.; LOHE, M. R.; ROSE, M.; KASKEL, S.; KÜSGEN, P.: *Metal-organic frameworks: aplicaciones from catalysis to gas Storage*. 1ra edición. Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA. Alemania. **2011**, 353–379.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.: *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Boston, **1990**.
- CABILDO, P.; CORNAGO, P.; ESCOLÁSTICO, C.; ESTEBAN, S.; FARRÁN, M.A.; PÉREZ, M.; SANZ DEL CASTILLO D.: *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. química verde*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Madrid. **2006**, 89–114.
- DE SANTIAGO, C.: *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Cedex, Centro de estudios y experimentación de Obras Públicas. **2012**.
- DOBLE, M.; KRUTHIVENTI, A. K.: *Green chemistry and engineering*. Ed. Academic Press, Elsevier. Burlington. **2007**.
- GRÜNBAUER, H. J. M.; BICERANO, J.; CLAVEL, P.; DAUSSIN, R. D.; DE VOS, H. A.; ELWELL, M. J.; KAWABATA, H.; KRAMER, H.; LATHAM, D. D.; MARTIN, C. A.; MOORE, S. E.; OBI, B. C.; PARENTI, V.; SCHROCK, A. K.; VAN DEN BOSCH, R. *Rigid polyurethane foams. In polymeric foams: mechanisms and materials*. Lee, S.T., Ramesh, N.S., Eds.; CRC Press. EEUU. **2004**.
- HERNÁNDEZ, J. G.; AVILA-ORTIZ, C. G.; JUARISTI, E.: *Comprehensive organic synthesis. 2nd edición. Vol 9*. Elsevier. Oxford. **2014**. 287–314.
- HORIKE, S.; KITAGAWA, S.: *Metal-Organic Frameworks*. Capítulo 1, 3. Editorial Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Editor Farrusseng D. **2011**. Weinheim, Alemania.
- KROGERUS, B.: *In papermaking science and technology*. Eds. Gullichsen, J. y Paulapuru, H. Fapet Oy. Helsinki. **1999**, 117–149.
- LOUPY A.: *Topics in current chemistry. Vol 206*. Springer-Verlag. Berlín. **1999**. 153–207.
- MARTÍN MARTÍNEZ, J.: *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Edt. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante. Alicante. **1990**

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, methodology and Applications*. Capítulo 4. Academic Press. **2014**, 105–158.

ZUBIETA, J.: *Comprehensive coordination chemistry II*. Elsevier Ltd. Oxford. **2004**, 697–709.

ZWEEP, N.; VAN ESCH, J.H.: *Functional molecular gels*. Capítulo 1, 1. Ed. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. **2014**.

8.2.3. Páginas Web y software

Repositorio electrónico de acceso abierto sobre ciencia y tecnología de los aerogeles; <http://www.aerogel.org/?p=1017> (acceso 25/05/2015).

Base de datos Scifinder; <https://scifinder.cas.org> (acceso 25/05/2015).

Catálogo de MOFs del Centro de Materiales de la Universidad de Dresden; http://www.chm.tu-dresden.de/ac1/materials_center/adsorbentien_engl.shtml#mofs (acceso 25/05/2015).

Catálogo de productos de MOF Technologies; <http://www.moftechnologies.com/order.html>. (acceso 25/05/2015).

Catálogo de MOFs de Sigma-Aldrich; <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html> (acceso 25/05/2015).

Mercedes Benz, modelo F125: <http://www.emercedesbenz.com/autos/mercedes-benz/concept-vehicles/mercedes-benz-f125-research-vehicle-technology/> (acceso 25/05/2015).

Página de BASF: <http://www.basf.com/group/corporate/us/en/news-and-media-relations/news-releases/news-releases-usa/P-13-452> (acceso 25/05/2015).

ASiQwin V1.11. Octubre **2011**, Quantachrome Instruments.

TA Instrument Universal analysis 2000. Versión 3,9A. **1998-2003**, TA instrument Waters LLC.

FARRUGIA, L. J.: WINGX. A windows program for crystal structure analysis; *University of Glasgow*. Great Britain, **1998**.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.: *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis; abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XVth congress of the IUCr*. Toulouse, France, **1990**, 127.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. FULLPROF 2000, version 2.5d, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Centre d'Études de Saclay, Gif sur Yvette Cedex: France, **2003**.

SPEK, A. L.: Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7–13.

SPEK, A. L.: Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148–155.

ANEXOS

A.1. Reactivos

A.2. Codificación de las muestras presentadas en esta memoria

A.3. Técnicas instrumentales

A.4. Fundamento e interpretación de las medidas de adsorción

A.5. Publicaciones resultantes de este trabajo de investigación

A.1. Reactivos

Los reactivos empleados en la síntesis de los compuestos de esta memoria se han utilizado tal y como se recibieron de las casas comerciales, sin ninguna purificación ulterior. En las Tablas A.1.1 y A.1.2 se recogen los reactivos, su fórmula, la casa comercial (CC), la calidad analítica (CA), el peso molecular (Pm), el número del *Chemical Abstracts Service* (CAS), la descripción de riesgos especiales (R) y los consejos de seguridad (S) para la manipulación de sustancias peligrosas de todos ellos.

Tabla A.1.1. Reactivos empleados en esta memoria.

Compuesto	Fórmula	C.C.	C.A. (%)	Pm (g·mol ⁻¹)	CAS	R	S
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	Sigma Aldrich	99,4	74,12	71-36-3	10-22-37/38- 41-67	2-7/9-13- 26-37/39- 46
2-metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	Sigma Aldrich	99,0	82,10	693-98-1	22-34	26- 36/37/39- 45
4,4'-bipiridina	C ₁₀ H ₈ N ₂	Sigma Aldrich	98,0	156,19	553-26-4	25-36/37/38	26- 36/37/39- 45
4-metilpiridina	C ₆ H ₇ N	Fluka	98,0	93,13	108-89-4	10-20/22-24- 36/37/38	26-36-45
Acetato de cobre(II) monohidratado	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O	Sigma Aldrich	99,0	199,65	6046-93-1	22-41-50/53	26-39-46- 61
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	Sigma Aldrich	99,8	60,05	64-19-7	10-35	26-45
Ácido butanoico	C ₄ H ₈ O ₂	Sigma Aldrich	99,0	88,11	107-92-6	34	26-36-45
Ácido clorhídrico	HCl	Fluka	36,5	36,46	7647-01-0	34-37	26-45
Ácido propoico	C ₃ H ₆ O ₂	Fluka	99,0	74,08	79-09-4	34	36-45
Ácido tereftálico	C ₈ H ₆ O ₄	Sigma Aldrich	98,0	166,13	100-21-0		
Ácido trimésico	C ₉ H ₆ O ₆	Sigma Aldrich	95,0	210,14	554-95-0	36/37/38	26- 36/37/39
Adenina	C ₅ H ₅ N ₅	Sigma Aldrich	99,0	135,13	73-24-5	22	26-36
Bencimidazol	C ₇ H ₆ N ₂	Sigma Aldrich	98,0	118,14	51-17-2	20-21-22-36- 37-38	26-36
Heptilamina	C ₇ H ₁₇ N	Sigma Aldrich	99,0	115,22	111-68-2	10-34	26- 36/37/39- 45
Hexilamina	C ₆ H ₁₅ N	Sigma Aldrich	99,0	101,19	111-26-2	10-22-24-35	26-28- 36/37/39- 45
Hidróxido de cobalto	Co(OH) ₂	Sigma Aldrich	95,0	92,95	21041-93-0	20/21/22- 36/37/38	26-37/39
Hidróxido de níquel	Ni(OH) ₂	Sigma Aldrich	100,0	92,69	12054-48-7	20/22-38- 42/43-48/23- 49-50/53-61- 68	45-53-60- 61

Tabla A.1.2. Reactivos empleados en esta memoria.

Compuesto	Fórmula	C.C.	C.A. (%)	Pm (g·mol ⁻¹)	CAS	R	S
Imidazol	C ₃ H ₄ N ₂	Sigma Aldrich	99	68,08	288-32-4	22-34-61	22-26- 36/37/39-45
Nitrato de aluminio nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sigma Aldrich	98	375,13	7784-27-2	8-36/38	
Nitrato de cobalto hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma Aldrich	98	291,03	10026-22-9	8-22-40-4 3-50/53	17-36/37- 60-61 17-
Nitrato de cobre trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Sigma Aldrich	98	241,60	10031-43-3	8-22-34	26-36/37/39 -45
Nitrato de zinc hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fluka	99	297,48	10196-18-6	8-22- 36/37/38 50/53	17-26-61
Óxido de cobalto	CoO	Sigma Aldrich	100	74,93	1307-96-6	22-43- 50/53	24-37-60-61
Óxido de propileno	C ₃ H ₆ O	Sigma Aldrich	99	58,08	75-56-9	45-46-12- 20/21/22- 36/37/38	53-45
Óxido de zinc	ZnO	Panreac	98	81,39	1314-13-2	50/53	60-61
Pentilamina	C ₅ H ₁₃ N	Fluka	98	87,16	110-58-7	11-21/22- 34	16-26- 36/37/39-45
Piridina	C ₅ H ₅ N	Fluka	99	79,10	110-86-1	11- 20/21/22 36/38-52	26-28
trietilamina	C ₆ H ₁₅ N	Sigma Aldrich	99	101,19	121-44-8	11- 20/21/22- 35	3-16-26-29- 36/37/39-45
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Scharlau	96	46,07	64-17-5	11-61	2-7-16
Disolución metasilicato de sodio	Na ₂ (SiO ₂) _n O	Sigma	50-100	122,06	6834-92-0	34-37	
	NaOH	Aldrich	10-20	40,00	1310-73-2	35	26-36/37/39- 45

A.2. Codificación de las muestras presentadas en esta memoria

Las muestras preparadas por irradiación microondas se identifican por el sufijo MW1-5. Las muestras sintetizadas en el capítulo 5 se les asigna el sufijo MIC1-4. A las muestras preparadas en el capítulo 6 se les añade un prefijo en función del tratamiento de secado realizado, aero para los aerogeles (secado supercrítico) y xero para los xerogeles (secado en condiciones ambientales), seguido del sistema al que pertenecen y concluyendo con un sufijo, para aquellas muestras híbridas, los cuales corresponden al soporte empleado (SiO_2 o Al_2O_3). Con fines comparativos, las muestras preparadas por calentamiento convencional, que serán empleadas como referencia a lo largo de toda la memoria, se codificarán con el sufijo OH cuando se mencionan fuera del capítulo 2. Las siglas MW y OH hacen referencia a la terminología empleada en inglés, *microwave* y *oven heating* y MIC se refiere a las micelas que se emplean como plantilla para modificar la capacidad adsorptiva del ZIF-67 o Co:mlmi.

Tabla A.2.1. Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en el capítulo 2.

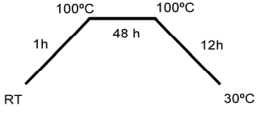
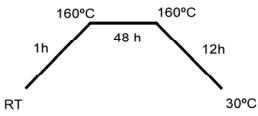
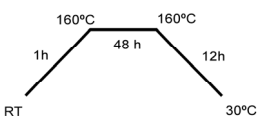
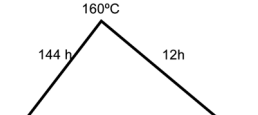
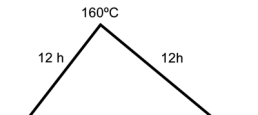
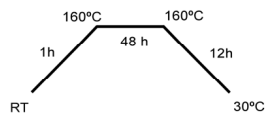
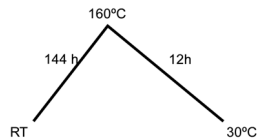
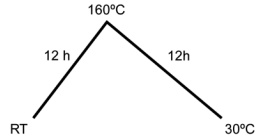
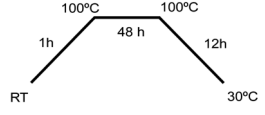
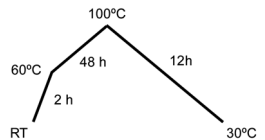

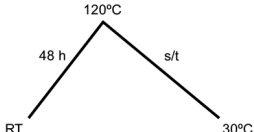
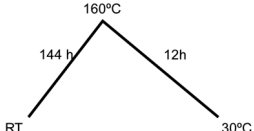
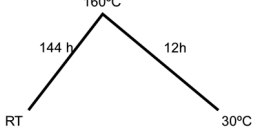
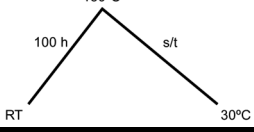
Código muestra	Sistema	Fórmula	Condiciones de calentamiento	Código CSD y topología
Zn:Imi-1	Zn ^{II} /imidazolato	$[Zn_4(Imi)_8(Himi)]_n$		<i>KUMXEW, moc</i>
Zn:Imi-2	Zn ^{II} /imidazolato	$[Zn(Imi)_2]_n$		<i>IMDZB02, zni</i>
Zn:Bim	Zn ^{II} /bencimidazolato	$[Zn(Bim)_2]_n$		<i>KOLYAM, sql</i>
Co:Bim	Co ^{II} /bencimidazolato (CoO)	$[Co(Bim)_2]_n$		<i>KOLYAM, sql</i>
Co:Bim´	Co ^{II} /bencimidazolato (Co(OH) ₂)	$[Co(Bim)_2]_n$		<i>KOLYAM, sql</i>

Tabla A.2.1. (continuación) Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en el capítulo 2.

Código muestra	Sistema	Fórmula	Condiciones de calentamiento	Código CSD y topología
Zn:mlmi^a	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	$[\text{Zn}(\text{mlm})_2]_n \cdot 0,84n(\text{H}_2\text{O})$		<i>TUDHUW, sod</i>
Co:mlmi^a	Co ^{II} /2-metilimidazolato (CoO)	$[\text{Co}(\text{mlm})_2]$		<i>GITTOT01, sod</i>
Co:mlmi^a	Co ^{II} /2-metilimidazolato (Co(OH) ₂)	$[\text{Co}(\text{mlm})_2]$		<i>GITTOT01, sod</i>
Zn:Imi:BuOH	Zn ^{II} /imidazolato/Butanol	$[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n \cdot 0,17n(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH})$		<i>IMDZB07, coi</i>
Zn:Imi:Py	Zn ^{II} /imidazolato/Piridina	$[\text{Zn}(\text{Im})_2]_n \cdot 0,5n(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$		<i>Este trabajo, neb</i>
Co:Imi:Py	Co ^{II} /imidazolato/Piridina	$[\text{Co}(\text{Im})_2]_n \cdot 0,4n(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$		<i>EQOBUH, neb</i>
Zn:Imi:4mPy	Zn ^{II} /imidazolato/4-metilPiridina	$[\text{Zn}_4(\text{Im})_8(\text{Him})]_n$		<i>KUMXEW, moc</i>
Co:Imi:4mPy	Co ^{II} /imidazolato/4-metilPiridina	$[\text{Co}(\text{Imi})_2]_n \cdot 1,6n(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,2n(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$		<i>Este trabajo, nog (DAYYIN)</i>

a: el compuesto Zn:mlmi y Co:mlmi o Co:mlmi' son conocidos también por los nombres de ZIF-8 y ZIF-67, respectivamente.

Tabla A.2.1. (continuación) Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en el capítulo 2.

Código muestra	Sistema	Fórmula	Condiciones de calentamiento	Código CSD y topología
Cu:Btc^a	Cu ^{II} /trimesato	$[\text{Cu}_3(\text{Btc})_2(\text{OH})_3]_n \cdot 10(\text{CH}_3\text{OH})$		<i>UVIPIZ, tbo</i>
Zn:Ade:Ace	Zn ^{II} /adeninato/acetato	$[\text{Zn}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{OOCCH}_3)_4]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Este trabajo,
Zn:Hip:Ace	Zn ^{II} /hipoxantato/acetato	$[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O})(\mu\text{-OOCCH}_3)]_n$		Este trabajo,
Zn:Ade:Pro	Zn ^{II} /adeninato/propanoato	$[\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{0,9}]_n$		<i>BEYSAB BEYSEF IZUMUM IZUNAT</i> <i>lvt</i>
Co:Ade:Pro^b	Co ^{II} /adeninato/propanoato	$[\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{1,2}]_n$		
Ni:Ade:Pro	Ni ^{II} /adeninato/propanoato	$[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{2,5}]_n$		
Co:Ade:But^c	Co ^{II} /adeninato/butanoato	$[\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{1,2}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]_n$		
Ni:Ade:But	Ni ^{II} /adeninato/butanoato	$[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2]_n \cdot 1.7\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$		
Zn:Bdc:4,4' Bpy	Zn ^{II} /tereftalato/4,4'-bipiridina	$[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]_n$		<i>LOTXOH, sql</i>
Co:Bdc:4,4' Bpy	Co ^{II} /tereftalato/4,4'-bipiridina	$[\text{Co}_2(\mu_4\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]_n$		<i>LOTXEX, sql</i>

a: el compuesto Cu:Btc es comúnmente llamado HKUST-1 o MOF-199.

b y c: los compuestos Co:Ade:Pro y Co:Ade:But reciben el nombre de BioMOF-12 y MOF-13

Tabla A.2.2. Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en capítulo 3.

Código muestra	Sistema	Condiciones de calentamiento	Código CSD y topología
Zn:lmi-MW1	Zn ^{II} /imidazolato	P100-6 min	<i>IMDZB02, zni</i> <i>IMDZB07, coi</i>
Zn:lmi-MW2		P80-7,5 min	
Zn:lmi-MW3		P50-12 min	
Zn:lmi-MW4		P30-20 min	
Zn:lmi-MW5		P10-60 min	
Zn:lmi:Py-MW1	Zn ^{II} /imidazolato/piridina	P100-6 min	<i>IMDZB02, zni</i>
Zn:lmi:Py-MW2		P80-7,5 min	ND
Zn:lmi:Py-MW3		P50-12 min	<i>IMDZB07, coi</i>
Zn:lmi:Py-MW4		P30-20 min	<i>IMZYCO, coi</i>
Zn:lmi:Py-MW5		P10-60 min	<i>KUMXEW, moc</i>
Co:lmi:4mPy-MW1	Co ^{II} /imidazolato/4-metilpiridina	P100-6 min	<i>IMZYCO01, zni</i> <i>Este trabajo, nog (DAYYIN)</i>
Co:lmi:4mPy-MW2		P80-7,5 min	
Co:lmi:4mPy-MW3		P50-12 min	
Co:lmi:4mPy-MW4		P30-20 min	
Co:lmi:4mPy-MW5		P10-60 min	
Zn:mlmi-MW1	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	P100-6 min	<i>TUDHUW, sod</i>
Co:mlmi-MW1	Co ^{II} /2-metilimidazolato	P100-6 min	<i>GITTOT01, sod</i>
Co:mlmi-MW2		P80-7,5 min	
Co:mlmi-MW3		P50-12 min	
Co:mlmi-MW4		P30-20 min	
Co:mlmi-MW5		P10-60 min	

Tabla A.2.2. (continuación) Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en capítulo 3.

Código muestra	Sistema	Condiciones de calentamiento	Código CSD y topología
Cu:Btc-MW1	Cu ^{II} /trimesato	P100-6 min	<i>UVIPIZ, tbo</i>
Cu:Btc-MW2		P80-7,5 min	
Cu:Btc-MW3		P50-12 min	
Cu:Btc-MW4		P30-20 min	
Cu:Btc-MW5		P10-60 min	
Zn:Ade:Pro-MW1	Zn ^{II} /adeninato/propanoato	P100-6 min	ND
Zn:Ade:Pro-MW2		P80-7,5 min	ND
Zn:Ade:Pro-MW3		P50-12 min	---
Zn:Ade:Pro-MW4		P30-20 min	ND
Zn:Ade:Pro-MW5		P10-60 min	ND
Co:Ade:Pro-MW1	Co ^{II} /adeninato/propanoato	P100-6 min	<i>BEYSAB BEYSEF IZUMUM IZUNAT</i>
Co:Ade:Pro-MW2		P80-7,5 min	
Co:Ade:Pro-MW3		P50-12 min	
Co:Ade:Pro-MW4		P30-20 min	
Co:Ade:Pro-MW5		P10-60 min	ND
Ni:Ade:Pro-MW1	Ni ^{II} /adeninato/propanoato	P100-6 min	<i>BEYSAB BEYSEF IZUMUM IZUNAT</i>
Ni:Ade:Pro-MW2		P80-7,5 min	
Ni:Ade:Pro-MW3		P50-12 min	
Ni:Ade:Pro-MW4		P30-20 min	
Ni:Ade:Pro-MW5		P10-60 min	<i>No reacciona</i>

Tabla A.2.2. (continuación) Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en capítulo 3.

Código muestra	Sistema	Condiciones de calentamiento	Código CSD y topología
Co:Ade:But-MW1	Co ^{II} /adeninato/butanoato	P100-6 min	BEYSAB BEYSEF IZUMUM IZUNAT <hr/> amorfa
Co:Ade:But-MW2		P80-7,5 min	
Co:Ade:But-MW3		P50-12 min	
Co:Ade: But-MW4		P30-20 min	
Co:Ade: But-MW5		P10-60 min	
Ni:Ade: But-MW1	Ni ^{II} /adeninato/butanoato	P100-6 min	BEYSAB BEYSEF IZUMUM IZUNAT <hr/> No hay reacción
Ni:Ade: But-MW2		P80-7,5 min	
Ni:Ade: But-MW3		P50-12 min	
Ni:Ade: But-MW4		P30-20 min	
Ni:Ade: But-MW5		P10-60 min	

Tabla A.3. Resumen de códigos de las muestras sintetizadas en el capítulo 5.

Código muestra	Sistema	Molécula plantilla	Concentración alquilamina (Molar)	Código CSD y topología
Co:mImi-MIC1	Co ^{II} /2-metilimidazolato	Pentilamina	0,894	GITTOT01, sod
Co:mImi-MIC2		Hexilamina	0,468	
Co:mImi-MIC3		Hexilamina	0,881	
Co:mImi-MIC4		Heptilamina	0,377	

Tabla A.3. Resumen de códigos de los aerogeles y xerogeles sintetizados en el capítulo 6.

Código muestra	Sistema	Tipo de secado ^a	soporte	Código CSD y topología
aeroZIF8	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	SC	---	<i>TUDHUW, sod</i>
xeroZIF8	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	SN	---	
aeroZIF67-1	Co ^{II} /2-metilimidazolato	SC	---	<i>GITTOT01, sod</i>
xeroZIF67-1		SN	---	
aeroZIF67-2 ^b		SC	---	
xeroZIF67-2 ^b		SN	---	
aeroSiO ₂	---	SC	SiO ₂	---
aeroAl ₂ O ₃	---	SC	Al ₂ O ₃	---
aeroZIF67@SiO ₂	Co ^{II} /2-metilimidazolato	SC	SiO ₂	<i>GITTOT01, sod</i>
aeroZIF8@SiO ₂	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	SC	SiO ₂	<i>TUDHUW, sod</i>
aeroHKUST1@SiO ₂	Cu ^{II} /trimesato	SC	SiO ₂	<i>UVIPIZ, tbo</i>
xeroZIF67@SiO ₂	Co ^{II} /2-metilimidazolato	SN	SiO ₂	<i>GITTOT01, sod</i>
xeroZIF8@SiO ₂	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	SN	SiO ₂	<i>TUDHUW, sod</i>
xeroHKUST1@SiO ₂	Cu ^{II} /trimesato	SN	SiO ₂	<i>UVIPIZ, tbo</i>
aeroZIF67@Al ₂ O ₃	Co ^{II} /2-metilimidazolato	SC	Al ₂ O ₃	<i>GITTOT01, sod</i>
aeroZIF8@Al ₂ O ₃	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	SC	Al ₂ O ₃	<i>TUDHUW, sod</i>
aeroHKUST1@Al ₂ O ₃	Cu ^{II} /trimesato	SC	Al ₂ O ₃	<i>UVIPIZ, tbo</i>
xeroZIF67@Al ₂ O ₃	Co ^{II} /2-metilimidazolato	SN	Al ₂ O ₃	<i>GITTOT01, sod</i>
xeroZIF8@Al ₂ O ₃	Zn ^{II} /2-metilimidazolato	SN	Al ₂ O ₃	<i>TUDHUW, sod</i>
xeroHKUST1@Al ₂ O ₃	Cu ^{II} /trimesato	SN	Al ₂ O ₃	<i>UVIPIZ, tbo</i>

^a: una vez sintetizados los geles se les somete a dos tipos de secado, secado supercrítico con CO₂ (SC), y secado en condiciones ambientales (SN); ^b: a estas muestras se les somete a un tratamiento térmico post-sintético.

A.3. Técnicas instrumentales

A.3.1. Análisis cuantitativo

El contenido en metal de todos los compuestos se ha determinado por absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer Analyst 100 de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco. Los porcentajes de C, H y N se han obtenido por microanálisis, realizados en un analizador Euro EA Elemental Analyzer (CHNS) de la casa EuroVector de los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco.

A.3.2. Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos se han registrado en el intervalo de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ en un espectrofotómetro FTIR 8400S Shimadzu (Figura A.1) del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU. Para ello, se han preparado pastillas de los compuestos en KBr, con una concentración del 2–3%. El bromuro potásico empleado es de calidad espectroscópica y ha sido secado previamente a 130 °C . Las pastillas se obtienen a una presión de 240 Kp cm^{-2} .



Figura A.1. Espectrofotómetro FTIR 8400S Shimadzu.

A.3.3. Análisis térmico

Los estudios termogravimétricos (TG, DTG y DTA) de los compuestos se han llevado a cabo en una termobalanza TA Instruments SDT 2960 (Figura A.2) del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU. Las medidas se realizaron en una atmósfera de aire sintético (79% N_2 / 21% O_2) con una velocidad de flujo de $150\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ entre 25 y 800 °C , con una rampa de calentamiento de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se emplearon entre 20 y 25 mg de muestra policristalina y crisoles de platino o alúmina.



Figura A.2. Termobalanza TA Instruments SDT 2960.

A.3.4. Difracción de rayos X sobre monocristal

Las medidas de difracción de rayos X sobre monocristal se han llevado a cabo en dos difractómetros de monocristal con goniómetro de cuatro círculos, geometría Kappa pertenecientes a los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU. La diferencia que reside entre los dos difractómetros empleados es que uno de ellos tiene fuente de Cu microfoco y está equipado con un detector bidimensional CCD modelo Atlas y el otro posee una fuente de Mo microfoco y detector bidimensional CCD modelo Eos. Los dos difractómetros disponen de sistemas de baja temperatura Oxford Cryosystems Cryostream 700 Plus (80–500K).

Los datos se han procesado para corregir los efectos de Lorentz y polarización. Las estructuras se han resuelto mediante el programa SIR92¹ y se han refinado mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F² empleando el programa SHELXL97². Para la resolución y refinamiento de las estructuras se ha utilizado el paquete informático WINGX³. Los cálculos geométricos se realizaron con el programa PLATON⁴.

A.3.5. Difracción de rayos X sobre muestra policristalina

Las medidas de difracción de rayos X en muestra policristalina, así como los residuos generados en el análisis térmico, se han realizado en el difractómetro automático modelo Phillips X'Pert PRO de la casa PANalytical (Figura A.3. (a)) perteneciente a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco. Dicho difractómetro utiliza una geometría Bragg-Brentano y está equipado con un monocromador secundario de grafito ajustado a una radiación de K α (1,541874 Å) de cobre. El generador se ha fijado a 40 kV y 40 mA y el detector PIXcel de estado sólido se

¹ Altomare, A. y col.: *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.

² Farrugia, L. J.: *University of Glasgow*. Great Britain, **1998**.

³ Sheldrick, G. M.: *Acta Cryst. Sect. A.* **2008**, 64, 112.

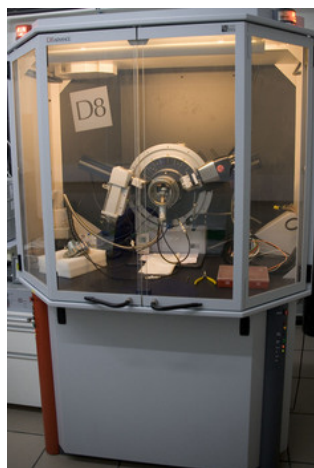
⁴ Spek, A.L.: *Acta Crystallogr.* **2009**, D65, 148.

ha ajustado a una longitud activa en 2θ de $3,347^\circ$. Las condiciones de medida se han optimizado a un barrido angular entre $5\text{--}70^\circ$ en 2θ con un tamaño de paso de $0,026^\circ$ y un tiempo por paso 70 s a temperatura ambiente. La indexación de los perfiles de difracción (*pattern-matching*) se realizó con el programa FULLPROF 2000.⁵

Para estudiar las transiciones de fases que suceden en el sistema Zn^{II} /imidazolato en función de la temperatura, se realizaron medidas dinámicas con un difractómetro modelo Bruker D8 Advance Vantec (Figura A.3. (b)) ubicado en los Servicios Generales de la UPV/EHU en la Facultad de Ciencia y Tecnología de Leioa. El equipo dispone de un anticátodo de cobre CuK_α ($1,541874 \text{ \AA}$), una cámara de alta temperatura modelo HTK2000 para medidas desde temperatura ambiente a 1600°C y de un detector ultrarrápido modelo Vantec-1 de 6° de apertura máxima. Las condiciones de medida se han optimizado a un barrido angular entre $5\text{--}38^\circ$ en 2θ con un tamaño de paso de $0,033^\circ$ y un tiempo por paso 0,6 s. El estudio se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 600°C recogiendo datos de difracción cada 10°C .



(a)



(b)

Figura A.3. Difractómetros de rayos X de muestra policristalina. (a) modelo Phillips X'Pert PRO y (b) Bruker D8 Advance Vantec.

⁵ (a) Rodríguez-Carvajal, J.: *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis; Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the IUCr*. Toulouse, France, **1990**, 127. (b) Rodríguez-Carvajal, J. *FULLPROF 2000*, version 2.5d, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Centre d'Études de Saclay, Gif sur Yvette Cedex: France, **2003**.

A.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido

La mayoría de las medidas de microscopía electrónica de barrido que se presentan a lo largo de este trabajo se han realizado con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo tipo Schottky (JEOL JSM-7000F) perteneciente a los Servicios Generales de la UPV/EHU y ubicado en la Facultad de Ciencia y Tecnología de Leioa. El equipo dispone de detector de electrones secundarios y de electrones retrodispersados, además de un detector de difracción de electrones retrodispersados (EBSD, *Electron backscatter diffraction*). Para poder efectuar las medidas de microscopía se han tenido que metalizar las muestras con una película de 10 nm de cromo debido a que las muestras no son conductoras. El microanálisis (EDX) que se muestra en el capítulo 6 se ha realizado en este equipo a partir de la energía de los fotones de rayos X.

Las micrografías que se muestran en el capítulo 4 del presente trabajo se han realizado con microscopio electrónico de barrido modelo Hitachi S-4800 también de los servicios generales de la UPV/EHU pero ubicado en la Facultad de Medicina. En este caso las muestras se han metalizado con 20 nm de oro.

Por último, parte de las micrografías presentadas en el capítulo 6 de esta memoria se realizaron con microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) modelo Ultra Gemini-II de Carl Zeiss SMT equipado con una columna Gemini, un sistema de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) y un sistema de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD) de Oxford Inca Synergy perteneciente a la Fundación Tekniker.

A.3.7. Secado supercrítico

El secado supercrítico con CO₂ líquido se realizó en el equipo E3000 *Series Critical Point Drying* de la casa comercial *QUORUM TECHNOLOGIES LTD* perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU de Leioa (Figura A.4). El equipo está conectado a un circuito cerrado de agua con control de la temperatura.



A.4. Equipo de secado supercrítico.

Antes de realizar el secado supercrítico, se somete a la muestra a 4 lavados con CO_2 líquido (30 min a 50–60 bar y 15–17 °C). Una vez realizados los lavados se procede a calentar el equipo hasta 40 °C, temperatura donde el CO_2 ya ha pasado a estado supercrítico, sin superar los 100 bares de presión.

A.3.8. Medidas de adsorción

Las medidas de adsorción se han realizado con el equipo *Quadrasorb-Kr/MP* de la marca *QUANTACHROME INSTRUMENTS* perteneciente a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Se realizaron medidas de adsorción con N_2 a 77 K y con CO_2 a 273 K.

Antes de realizar las medidas de adsorción las muestras se deben activar, es decir eliminar el disolvente u otras moléculas que estén ocupando los poros. Para ello, la muestras se calentaron a una temperatura de 140–160 °C (depende del sistema) durante aproximadamente 12 h aplicándole vacío.

A.4. Fundamento e interpretación de las medidas de adsorción

A.4.1. Introducción

Las medidas de adsorción de gases se usan para determinar el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poros en sólidos porosos.⁶ El uso de determinadas moléculas puede también dar información sobre la conectividad de los poros y la química de la superficie. La adsorción se realiza a temperatura constante mientras se va variando la presión. Se pueden obtener los datos de adsorción mediante medidas volumétricas (la cantidad adsorbida se deduce de las mediciones de presión antes y después del proceso) o mediante medidas gravimétricas (pesando la muestra a medida que incrementa la presión, correlacionando el incremento de peso con la cantidad adsorbida por la muestra). La adsorción de un gas se puede expresar como volumen equivalente a presión estándar, volumen, masa real o moles por gramo y representándolo frente la presión relativa (P/P_0) a temperatura constante. Estas gráficas se denominan isotermas de adsorción. La Figura A.5 muestra los diferentes tipos de isotermas de adsorción según la IUPAC.⁷

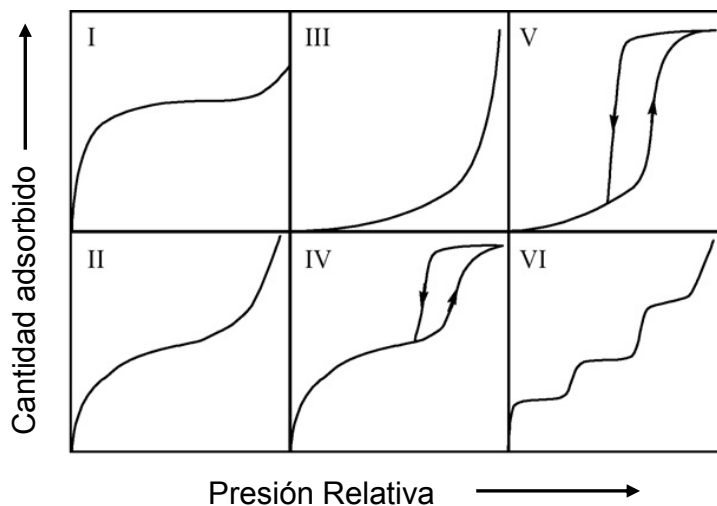


Figura A.5. Diferentes tipos de isotermas de adsorción.

Las isotermas de **tipo I** son características de materiales microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida a la formación de una monocapa dentro de los microporos, y una meseta pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la

⁶ Sing, K.: *Colloid. Surface. A.* **2001**, 187-188, 3.

⁷ (a) Brunauer, S. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723. (b) Sing, K. S. W. y col.: *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603. (c) Rouquerol, J. y col. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739.

superficie del sólido, es decir, una vez llenos los poros, hay poco espacio para la adsorción y por lo tanto, la isoterma alcanza rápidamente el valor de saturación. La condensación del gas a altas presiones parciales se traduce en un incremento de la adsorción.

Las isothermas de **tipo II** se suelen dar en materiales no porosos o estructuras macroporosas. Estas se caracterizan por presentar una monocapa a bajas presiones, seguido de una meseta cuando todos los sitios energéticamente favorecidos se ocupan y le sigue un incremento monotónico debido a la formación de multicapas a altas presiones.

Las isothermas de **tipo IV** se caracterizan por su ciclo de histéresis, el cual se debe a la condensación capilar en superficies mesoporosas. Se pueden distinguir 3 etapas en este tipo de isoterma (Figura A.6). La parte inicial de este tipo de isothermas se atribuye a la formación de una monocapa, a la cual le sigue la formación de multicapas, comportándose de igual modo que las isothermas de tipo II.

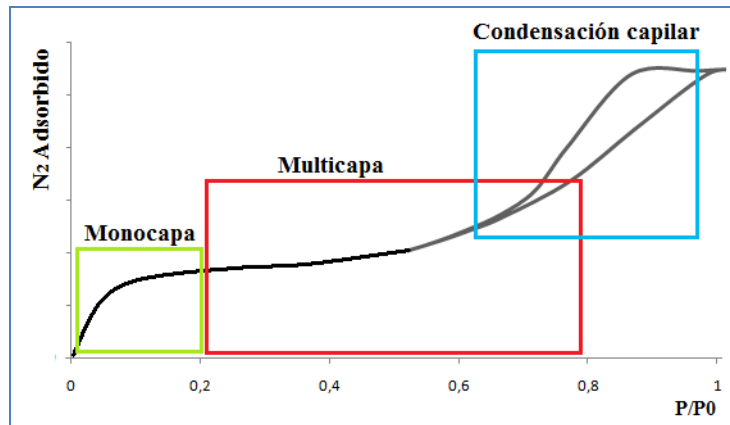


Figura A.6. Procesos que tienen lugar durante la adsorción de nitrógeno.

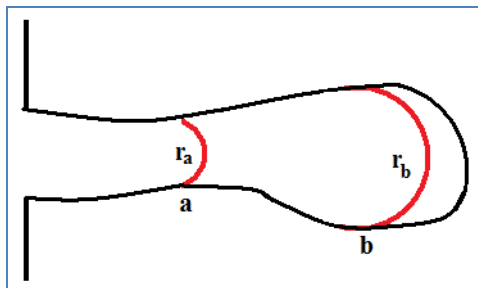
En la última etapa se desarrolla un ciclo de histéresis al no coincidir la curva de adsorción con la desorción. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilar, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin (Ecuación A.4.1).

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma \cdot V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_m} \quad (\text{A.4.1.})$$

donde: $\frac{P}{P_0}$ es la presión relativa de vapor en equilibrio, r_m es el radio de curvatura del menisco, γ es la tensión superficial del líquido adsorbido y V_L es el volumen molar del líquido adsorbido.

Para comprender este fenómeno se parte de un capilar de diámetro variable (Figura A.7). Según la ecuación de Kelvin, donde aparece primero la condensación capilar, es en

el punto donde el radio sea menor (Figura A.7 punto a o garganta del capilar). El poro queda taponado, pero al aumentar la presión, este tapón es empujado hacia dentro, igualando las presiones en todo el capilar, haciendo que vuelva a aparecer condensación en la garganta (a) hasta su llenado completo.



A.7. Esquema de un poro con diferentes tamaños.

En el proceso de desorción, según la ecuación de Kelvin, la evaporación debería comenzar por la zona de mayor diámetro, es decir, el interior del poro. Sin embargo, esta evaporación no será posible hasta que la presión no se reduzca al valor correspondiente al diámetro de la garganta, de menor tamaño que el interior del poro. Llegado a esta presión se produce el vaciado del capilar. Dicho de otro modo, el proceso de desorción no se basa en el equilibrio, el de adsorción sí.

Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo llegando a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis.⁸

Las isothermas de los **tipos III y V** tienen en común que se caracterizan por las interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente, pero las isothermas de **tipo V** se dan en materiales micro- y mesoporosos y sólo ocurren en algunos adsorbentes porosos, mientras que las de **tipo III** se dan en materiales no porosos. Y por último, la forma característica de las isothermas de **tipo VI** se debe a la formación sucesiva de distintas monocapas sobre una superficie. Para que ocurra esto, se necesita una superficie no porosa muy uniforme donde no hay sitios preferenciales de adsorción.

En algunas isothermas aparece un ciclo de histéresis. En función de la naturaleza del material mesoporoso se distinguen cuatro tipos de ciclos de histéresis (Figura A.8).

⁸ De Santiago, C.: *La fisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Cedex, Centro de estudios y experimentación de Obras Públicas. 2012.

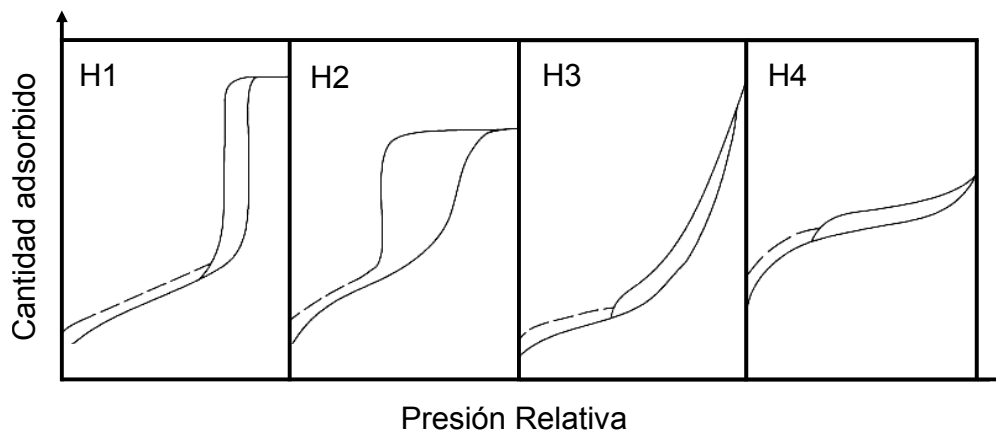


Figura A.8. Tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC.

El ciclo de histéresis tipo **H1** es muy común en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme. Se caracteriza por tener una curva de adsorción y desorción prácticamente verticales y paralelas entre sí. Sin embargo, la tipo **H2** se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en una meseta pronunciada. Además, presenta una curva de desorción mucho más vertical que la de adsorción. Este tipo de histéresis es característico de materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como ocurre en el gel de sílice.

Los ciclos de histéresis de tipo **H3** y **H4** no presentan una meseta a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción. El tipo **H3** se suele dar en materiales compuestos por partículas laminares, como arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija. Por último, los ciclos tipo **H4** son característicos de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como el caso de los carbones activos.

A.4.2. Teoría de Langmuir

La teoría de Langmuir⁹ postula que todos los sitios sobre la superficie del material son energéticamente equivalentes y por ello, sólo tiene en cuenta las interacciones entre el gas y la superficie (supone que las interacciones entre moléculas de gas son despreciables). Por otro lado, la colisión de la molécula de gas con el sólido se considera inelástica, de forma que la molécula de gas se mantiene en contacto con el sólido durante un periodo de tiempo antes de volver a la fase gaseosa. Este periodo de tiempo de desfase entre el choque inelástico y el retorno a la fase gaseosa es el origen del fenómeno de adsorción. Partiendo de la premisa de que los gases forman una única capa

⁹ Langmuir, I.: *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221.

molecular sobre la superficie sólida, el volumen de gas adsorbido (V_a) bajo la acción de una presión dada (P) viene determinado por la expresión matemática, Ecuación A.4.2.

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (\text{A.4.2})$$

donde V_m es la cantidad de gas necesaria para formar la monocapa sobre la superficie del sólido y b es una constante empírica. La ecuación anterior se puede reescribir de forma de ecuación lineal:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m P} + \frac{P}{V_m} \quad (\text{A.4.3})$$

Representando $\frac{P}{V_a}$ frente a P se obtiene una línea recta, siempre que se pueda aplicar la ecuación de Langmuir, con pendiente $\frac{1}{V_m}$ y ordenada en el origen $\frac{1}{V_m b}$. De aquí se obtiene V_m y con dicha variable se calcula el área superficial específica de 1 g de adsorbente mediante la Ecuación A.4.4:

$$S = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (\text{A.4.4})$$

donde S es el área superficial ocupada por una molécula simple de gas adsorbida (en el caso del N_2 es $16,2 \text{ \AA}^2$, m es la masa de gas adsorbente, N_A es la constante de Avogadro y V_0 es el volumen molar del gas. En el caso de utilizar nitrógeno la expresión matemática anterior quedaría:

$$S \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{4,35 V_m (\text{cm}^3 \text{ en STP})}{m(g)} \quad (\text{A.4.5})$$

A.4.3. Teoría BET

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET), es el método matemático más conocido para describir las isothermas y extraer información de la textura porosa del sólido, fundamentalmente en lo relativo al área superficial.¹⁰ Se trata de un modelo semiempírico, cuyo nombre corresponde a las iniciales de sus autores, basado en el modelo de Langmuir extendido a la adsorción de multicapas. La ecuación de BET no es aplicable a presiones relativas inferiores a 0,05 por la existencia de heterogeneidades

¹⁰ (a) Isirikyan, A. A. y Kiselev, A. V.: *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 210; (b) Brunauer, S. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

superficiales, ni por encima de 0,35 por la existencia de fenómenos de condensación capilar.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET (Ecuación A.4.6):

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{A.4.6})$$

donde V_m es la cantidad adsorbida en la monocapa, V es la cantidad de gas adsorbido, $\frac{P}{P_0}$ es la presión relativa del gas, P_0 es la presión de saturación del adsorbato y C es la constante de BET relacionada con el calor medio de adsorción de la monocapa, q_1 , y el calor del licuefacción del adsorbato, q_L , cuya relación se observa en la siguiente expresión matemática:

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (\text{A.4.7})$$

donde R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta de medida. Reescribiendo la Ecuación A.4.6 en forma lineal queda la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{A.4.8})$$

Al representar gráficamente $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ se obtiene una línea recta de cuya pendiente $\left(\frac{C - 1}{V_m C} \right)$ y ordenada en el origen $\left(\frac{1}{V_m C} \right)$, se deduce los correspondientes valores de V_m y C .¹¹

Una vez obtenido el valor de V_m , suponiendo un empaquetamiento compacto en la superficie, se puede determinar el área superficial (área de BET) a través de la Ecuación A.4.4. El volumen de poros por unidad de masa se puede calcular a partir de la adsorción

¹¹ Martín Martínez, J.: *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. Edt. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante. Alicante. 1990.

máxima suponiendo que el nitrógeno adsorbido en la superficie a 77 K tendrá la misma densidad que el nitrógeno líquido.

Pese a que el intervalo clásico de ajuste se encuentra entre valores de presión parcial de 0,05–0,3, cada MOF requiere definir a medida dicho intervalo con objeto de obtener un ajuste correcto y evitar ambigüedades a la hora de dar los valores de área, para lo cual se emplean los siguientes tres criterios de consistencia¹²: (1) el intervalo de presión escogido debe tener valores crecientes de $V(P_0-P)$ respecto a P/P_0 , (2) los puntos escogidos para el ajuste BET deben formar una recta con pendiente positiva y (3) la recta del ajuste debe presentar un valor positivo para la ordenada en el origen. Esta es una práctica común para MOFs de elevada área superficial.¹³

A.4.4. Método BJH⁸

Aunque existen muchos métodos matemáticos para deducir la distribución de tamaño de poro de un sólido mesoporoso, a partir de una isoterma de adsorción de N_2 a 77 K, todos ellos suponen que (1) las paredes de los poros son rígidas y de geometría bien definida, (2) que la curvatura del menisco es controlada por la forma del poro, con un ángulo de contacto igual a cero, (3) no existe microporosidad, (4) la ley de Kelvin es aplicable en todo el rango de los mesoporos y (5) la distribución de tamaño de poro está confinada en el rango mesoporoso.

De los métodos publicados en la bibliografía¹⁴ y pese a que determina tamaños de poro ligeramente inferiores a los reales, el BJH es el método más ampliamente aceptado y utilizado desde que lo propusieran por primera vez Barret, Joyner y Halenda¹⁵ en 1951 y estandarizado en la norma ISO 15901–2:2006 (anexo A).

En este método, todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendiente (independientemente de que vengan de los datos de la rama de adsorción o de desorción). Se descartan los puntos que no cumplan este criterio. Por otra parte, las isotermas de desorción se usan para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. El cambio en el volumen de N_2 desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a la eliminación de la

¹² (a) Walton, K. S. y Snur, R. Q.: *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *127*, 8552; (b) Rouquerol, J. y col.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49; (c) Rouquerol, J. y col.: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, methodology and Applications*. Capítulo 14. Academic Press. **2014**.

¹³ (a) Farha, O. K. y col.: *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944. (b) Furukawa, H. y col.: *Science* **2010**, *329*, 424. (c) Farha, O. K. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016.

¹⁴ (a) Cranston, R. W. y Inkley, F. A.: *Adv. Catal.* **1957**, *9*, 143; (b) Dollimore, D. y Heal, G. R.: *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 109; (c) Roberts B. F.: *J. Colloid. Interf. Sci.* **1967**, *23*, 266.

¹⁵ Barrent, E.P. y col.: *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.

condensación capilar del interior del poro y el progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapas adsorbida en las paredes de los poros al eliminar el condensado capilar. Por último, para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

Según la norma UNE-ISO 9277:2009 e ISO 9277:2010, las distribuciones de tamaño de poro pueden representarse de diferentes formas. Las más habituales son:

- Curva incremental de volumen de poros frente a tamaño de poro.
- Curva diferencial de volumen de poros frente a tamaño de poro.
- Curva diferencial de volumen de poros en escala logarítmica frente a tamaño de poro.

A.4.5. Teoría Funcional de Densidad no local (DFT)

El desarrollo de métodos de caracterización por adsorción de gas para estructuras porosas se vio impulsado por la aparición a principio de la década de 1990 de materiales mesoporosos.¹⁶ Los métodos convencionales, como el modelo BET y BJH, no pueden distinguir entre las diferentes morfologías de poros, no tienen en cuenta el efecto de la microporosidad, no pueden predecir el tamaño de poro con precisión. Este periodo coincidió con el desarrollo del método DFT (*Density Functional Theory*) para fluidos no homogéneos y confinados en el interior de materiales porosos, y en particular, se utilizó para describir su comportamiento de adsorción y de condensación capilar.¹⁷ En 1989, Seaton y col.¹⁸ proponen este modelo DFT para la determinación de la distribución del tamaño de poro de carbones porosos a partir de adsorción de nitrógeno. Por primera vez, se determinó la distribución de tamaños de poro sobre microporos y mesoporos, utilizando un único método de análisis. Inicialmente, este método se desarrolló en carbones activos con aberturas de geometría simple y se denominó Teoría Funcional de Densidad No Local (NLDFE: *Non-Local Density Functional Theory*). Sin embargo, fue evolucionando hasta la formación de una biblioteca de métodos computacionales, donde se incorporan estructuras de poro con morfología de poro característica y diferentes adsorbatos. A la hora de realizar los cálculos para la caracterización adsorptiva y la distribución de poro y obtener unos resultados fidedignos, se elige el módulo o método que más se asemeje al material a analizar.

¹⁶ Landers, J. y col.: *Colloid. Surface. A.* **2013**, 437, 3.

¹⁷ (a) Evans, R. y col.: *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2376; (b) Evans, R. y Marconi, U. M. B.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* **1986**, 82, 1763; (c) Evans, R. y Tarazona, P.: *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 557.

¹⁸ Seaton, N.A. y col.: *Carbon* **1989**, 27, 853.

A.5. Publicaciones resultantes de este trabajo de investigación

A continuación, se recogen los artículos científicos y una patente que se han publicado hasta la fecha como consecuencia del presente trabajo de investigación:

1. *A direct reaction approach for the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks: template and temperature mediated control on network topology and crystal size.* Lanchas, M.; Vallejo-Sanchez, D.; Beobide, G.; Castillo, O.; Aguayo, A.T.; Luque, A.; Roman, P. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9930–9932.
2. *Two appealing alternatives for MOFs synthesis: solvent-free oven heating vs. microwave heating.* Lanchas, M.; Arcediano, S.; Aguayo, A.T.; Beobide, G.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Vallejo-Sanchez, D.; Luque, A. *RSC Adv.* **2014**, 4, 60409.
3. *Towards multicomponent MOFs via solvent-free synthesis under conventional oven and microwave assisted heating.* Lanchas, M.; Arcediano, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 425.
4. Patente europea: EP13382035.7. *Ultraporous metal-organic Framework materials and method for their production.* Castillo, O.; Beobide, G.; Lanchas, M.; Luque, A.; Román, P.; Pérez Yáñez, S. Entidad titular: UPV/EHU. Fecha de prioridad: **05-02-2013**.

Cite this: DOI: 10.1039/c2cc34787c

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

A direct reaction approach for the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks: template and temperature mediated control on network topology and crystal size†

Mónica Lanchas,^a Daniel Vallejo-Sánchez,^a Garikoitz Beobide,^{*a} Oscar Castillo,^{*a}
Andrés T. Aguayo,^b Antonio Luque^a and Pascual Román^a

Received 4th July 2012, Accepted 10th August 2012

DOI: 10.1039/c2cc34787c

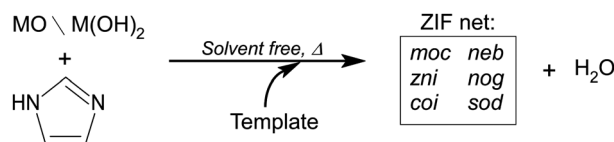
The direct acid–base reaction between ZnO/CoO/Co(OH)₂ and imidazolic ligands under moderate heating (100–160 °C), in a closed vessel, leads to the generation of the corresponding zinc/cobalt-imidazolates in a high yield (87–97%) in which network topology is controlled by the addition of small amounts of structure directing agents. Moreover, the fine tuning of the thermal process at the synthetic stage permits us to increase the crystal size, and even to grow X-ray quality single crystals.

The well known similarity between the coordination angle of the imidazole and the Si–O–Si angle was the starting point for many research areas looking for zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs).¹ Since then, the number of synthesized ZIFs has grown exponentially, but their synthesis methods still present many drawbacks. As for many other metal–organic frameworks, the most usual synthetic route involves the direct reaction between a metal salt and the ligands in an amidic solvent under solvothermal or microwave assisted solvothermal conditions.^{2,3} The used amidic solvents, commonly dimethyl- or diethylformamide, are expensive, toxic and partially decompose under these conditions. Therefore, there have been some attempts to avoid their use.^{3–6} Previous works have reported the use of the mechano-chemical synthesis for other MOFs with vigorous and continuous ball-mill grinding, both with the aid of a small amount of solvent or without it.^{3,4} However, the mechanical requirements seem to make difficult an industrial-scale implementation to afford low cost MOFs. There have been a few more attempts to solvent-free synthesize metal–organic extended polymers using a metal acetate salt or

metallic powder to react with an acidic ligand producing acetic acid and H₂ as byproducts, respectively.⁵ More recently and coming back to the area of metal-imidazolate compounds, Zhang *et al.* have reported the solvent-free synthesis of ZIF-8 by means of the direct reaction between ZnO and 2-methylimidazole.⁶ The reaction involves a simple acid–base neutralization that provides the imidazolate anion, ready to coordinate, and water as by-product.

Nonetheless, as in the case of zeolites, many of the ZIFs topologies are only accessible through the use of templates or structure directing agents in a solvent media.⁷ In fact, up to now it has been commonly assumed that this strategy is precluded for a direct reaction synthetic approach. Thus, reported solvent-free procedures only have given rise to a discrete family of ZIFs, as they lack any template agent. Herein we report the synthesis of a family of ZIFs based on the acid–base reaction (Scheme 1) between zinc(II) oxide, cobalt(II) oxide or cobalt(II) hydroxide and imidazolic molecules (imidazole: *HIm*, 2-methylimidazole: *HmIm*) that affords water as the only byproduct and highly crystalline zinc/cobalt imidazolates, in which the framework topology is controlled by the synthesis conditions, template molecules or imidazolate substituents. The few works published on solvent-free synthesis of MOFs are limited to the obtention of polycrystalline products, nonetheless this work also evidences the effect of the synthesis conditions on the crystal size and probes the feasibility of this method to grow X-ray quality single crystals.

In a first stage, we have selected imidazole and several templating agents altogether with zinc(II) oxide, cobalt(II) oxide and cobalt(II) hydroxide to analyze the viability of this novel synthetic route. The solid reagents are ground together for 5 min to ensure a homogeneous mixture and placed in a 45 mL Teflon-lined stainless steel autoclave. Regarding the metal source, we have observed the

Scheme 1 ZIF synthesis from MO/(OH)₂ (M(II): Zn, Co).

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, E-48080 Bilbao, Spain. E-mail: garikoitz.beobide@ehu.es, oscar.castillo@ehu.es; Fax: +34 94601 3500; Tel: +34 94601 5991

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, E-48080 Bilbao, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization of the prepared samples, XRPD experiments, SEM images, single X-ray crystal structure of compound {[Co(Im)₂](H₂O)_{2.5}(4mpy)_{0.25}]_n, N₂ adsorption isotherms. CCDC 889588. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2cc34787c

Table 1 Summary of the reaction conditions and the obtained ZIFs indicating the reaction yield, representative structural data and the assigned CSD code^a

M : Im : T	Synthesis ratio	Temp., °C	Formula	Yield (%)	Net ^b	T/V ^c (nm ⁻³)	V ^d (%)	CSD ^e
Zn/Co-imidazolates								
Zn : Im	1 : 2.1	100	[Zn ₄ (Him)(Im) ₈] _n	92.3	<i>moc</i>	4.45	1.9	KUMXEW
Zn : Im	1 : 2.1	160	[Zn(Im) ₂] _n	87.2	<i>zni</i>	4.66	12.9	IMDZB02
Zn : Im : But	1 : 2.1 : 2.5	100	[Zn(Im) ₂] _n	97.4	<i>coi</i>	4.75	7.6	IMDZB07
Co : Im : Py	1 : 2.1 : 2.5	100	{[Co(Im) ₂](Py) _{0.5}] _n	96.9	<i>neb</i>	3.82	32.3	EQOBUH
Zn : Im : Py	1 : 2.1 : 2.5	100	{[Zn(Im) ₂](Py) _{0.5}] _n	94.5	Isostructural to EQOBUH			This work
Co : Im : 4mPy	1 : 2.1 : 2.5	100	{[Co(Im) ₂](H ₂ O) _{2.5} (4mPy) _{0.2}] _n	96.5	<i>nog</i>	3.50	40.3	This work
Zn : Im : 4mPy	1 : 2.1 : 2.5	100	[Zn ₄ (Him)(Im) ₈] _n	91.3	<i>moc</i>	4.45	1.9	KUMXEW
Zn/Co-2-methylimidazolates								
Co : mIm	1 : 2.1	160	{[Co(mIm) ₂](H ₂ O) _{0.8}] _n	87.3	<i>sod</i>	2.46	50.0	GITTOT01
Zn : mIm	1 : 2.1	160	{[Zn(mIm) ₂](H ₂ O) _{0.5}] _n	93.8	<i>sod</i>	2.45	50.7	TUDHUW

^a A detailed description of the synthesis conditions, characterization and experimental data treatment is gathered in the ESI. ^b The network topology of the ZIF determined by the TOPOS program package. ^c Topological density. ^d Available free volume calculated by PLATON for the ZIF after the removal of the guest molecules. ^e XRPD data of the prepared samples were used to scrutinise the CSD (Cambridge Structural Database, version May 2012) and assign the codes.¹⁰

following reactivity order: ZnO > Co(OH)₂ > CoO (see ESI†). A summary of the obtained results is gathered in Table 1. Regarding the Zn : Im molar ratio, it was experimentally checked that a ratio of 1 : 2.1 led to somewhat higher reaction yields than the 1 : 2 stoichiometric ratio, while further increase in the imidazole amount did not provide any significant improvement. When using ZnO as starting material, conversions higher than 87% are obtained for synthesis temperatures above the imidazole melting point (88–90 °C), otherwise conversion decreases significantly at lower temperatures. In the absence of a template molecule, two compounds are obtained with compact structures: [Zn₄(Him)(Im)₈]_n (100 °C) and [Zn(Im)₂]_n (160 °C). The first one contains terminal imidazole and bridging imidazolato ligands, and presents traces of unreacted ZnO.

At higher temperatures the deprotonation process completes to provide the homoleptic compound of 1 : 2 M : Im stoichiometry. This behaviour indicates that the reaction takes place in the interface between the solid ZnO grains and the molten imidazole, therefore being an excess of the ligand with respect to the metal that directs the synthesis towards compounds with higher ligand : metal ratios at initial stages of the synthesis.

To test the feasibility of the template-mediated structure-directing effect, 1-butanol (*But*), pyridine (*Py*) and 4-methylpyridine (*4mPy*) were added to the reagent mixture in a metal to template ratio of 1 : 2.5. When using 1-butanol in the reaction media, the less coordinating molecule among the selected templates, the topology of the [Zn(Im)₂]_n (*coi*) changes from that of the non-templated compound, but the topological density is almost the same as the butanol molecules are not guests in the structure. However, the addition of pyridine to the reaction media to achieve a 1 : 2.1 : 2.5 M : Im : Py molar ratio led to the formation of a framework with *neb*-type topology, in which the marked lowering of the topological density (*ca.* 18% compared to the referential [Zn(Im)₂]_n prepared at 160 °C) allows the inclusion of pyridine molecules within the crystal structure of the compounds {[M(Im)₂](Py)_{0.5}]_n [M: Co(II), Zn(II)]. The third selected template, 4-methylpyridine, promotes a rearrangement of the [Co(Im)₂]_n framework leading to a *nog*-type net, topological density of

which is reduced by 25% with respect to the non-templated reference sample.

These compounds represent the first examples of the successful structure-directing effect of template molecules on a solvent-free reaction. In the previously published works, ZIFs with *neb* topology are commonly prepared from the reaction in solution between a metal salt and imidazole using pyridine as a template, while a compound with a *nog*-type network is similarly prepared but using 3-methyl-1-butanol as a template molecule.^{11,12} Thus, as far as we are concerned, this is also the first time that a [Co(Im)₂]_n framework with *nog*-type topology is achieved using 4-methylpyridine as a structure directing agent. In the case of the analogous synthesis using ZnO as a metal source, 4-methylpyridine did not exert any template effect, rendering compound [Zn₄(Him)(Im)₈]_n with *moc*-type topology. With regard to the use of a template in direct reaction approaches, due to the volatility of the selected template, its ratio in the reaction mixture needs to be somewhat above the stoichiometric value to compensate for the fraction that goes to the gas phase. The lower template ratio renders the compact *moc* or *zni* topologies.

As the crystallinity of ZIFs is related to their performance, it is always worth assessing the influence of reaction parameters. We have concluded that the heating rate used during the synthesis is an outstanding parameter governing the crystallinity and the mean crystal size of the final product. Slow heating rates at the initial stages of the synthesis promote a substantial increase of crystallinity and also an increase in the crystallite-size. In this respect, Fig. 1 shows SEM images and XRPD patterns corresponding to two samples of {[Co(Im)₂](Py)_{0.5}]_n prepared through thermal processes involving fast and slow heating rates, respectively. In the case of using 4-methylpyridine as a template, the lowering of the heating rate has allowed us to grow X-ray quality single crystals of the new compound {[Co(Im)₂](H₂O)_{2.5}(4mPy)_{0.2}]_n and to elucidate its crystal structure (see ESI†).

This synthetic approach leads to the most compact frameworks when the imidazole reacts directly with the metal oxide or hydroxide. Such a result is reasonable taking into account that now in the reaction between the metal source and the imidazole, there is no other molecule that can alter the final topology.

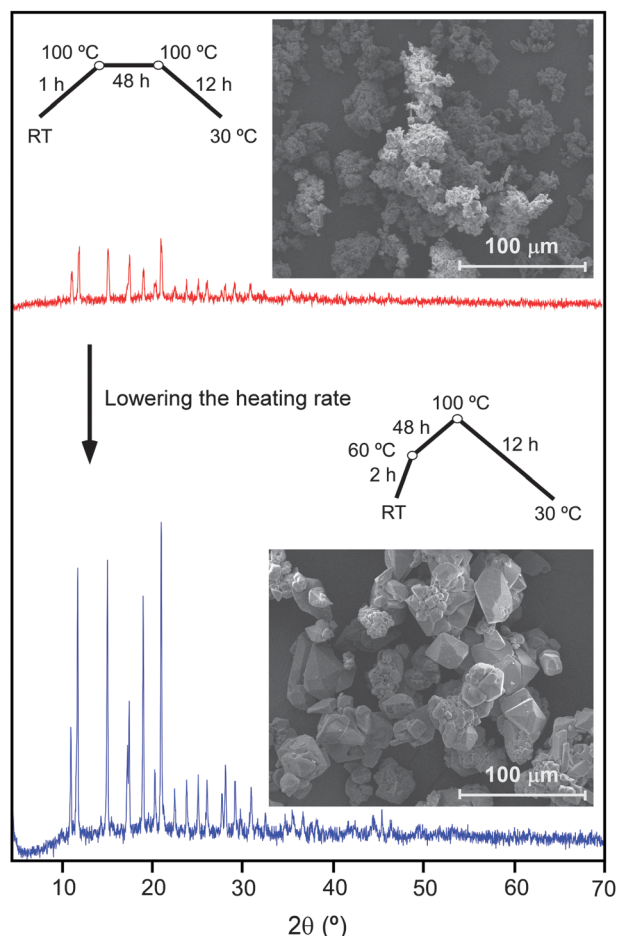


Fig. 1 A comparison of the XRPD patterns and SEM images of two samples of $\{[\text{Co}(\text{mIm})_2] \cdot (\text{Py})_{0.5}\}_n$ prepared through different thermal processes (upper: rapid heating rate, lower: low heating rate).

When a third species is added into the reaction vessel, it can act as a template lowering the topological density and resulting in open-framework compounds. In fact, when non-functionalized imidazolate bridges are employed in solvent mediated reactions the use of a structure directing agent (intentionally added or derived from solvent degradation) is a common strategy to direct the framework towards a less dense topology. On the other hand, the 2-methylimidazolate linker shows an inherent ability to form low density nets without the aid of any template. In this respect, we also analyzed the direct reactions of ZnO or $\text{Co}(\text{OH})_2$ with mIm which led to the formation of a *sod*-type net with a topological density of 2.45 and 2.46 nm^{-3} , respectively. At low heating rates, the obtained products were highly crystalline and the measured adsorption area, after the sample activation, was 1961 and 2070 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (see ESI†) for compounds $\{[\text{Zn}(\text{mIm})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_n$ and $\{[\text{Co}(\text{mIm})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.8}\}_n$, respectively. These values are within the higher ones given in the literature¹³ and surpass the previously reported value for the solvent-free synthesis of $[\text{Zn}(\text{mIm})_2]_n$ (1450 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).⁶

A final remark concerns the activation of the samples prepared through the herein reported direct reaction procedure. Since water is the only by-product, the desolvation is carried out under milder conditions compared to those MOFs commonly prepared in amidic solvents. Moreover, the amount of water entrapped in the structure is limited by the stoichiometry and by its equilibrium with the gas phase under synthesis conditions. Thus, these as-prepared materials could be considered as partially activated since the guest molecules content (1 : 0.5–0.8 for M : H_2O) is naturally lower than that found in common synthesis routes (1 : 3.33 for M : H_2O).¹⁴

This work opens a new route to obtain, in a high yield (87–97%), a wide range of ZIFs using an atomically efficient, environmentally friendly and easily scalable procedure.

Financial support from the Gobierno Vasco (IT477-10) and the Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UFI 11/53 and predoctoral fellowships) is gratefully acknowledged.

Notes and references

- J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin and X.-M. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1001; J. C. Tan, T. D. Bennett and A. K. Cheetham, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, **107**, 9938; R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939; K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 10186; X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 557.
- Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng and D.-Y. Zhao, *Chem.–Eur. J.*, 2007, **13**, 4146.
- S. T. Meeck, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 249; M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**, 121.
- A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *CrystEngComm*, 2006, **8**, 211.
- K. Müller-Buschbaum and F. Schönfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, **637**, 955.
- J.-B. Lin, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9185.
- Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, X.-M. Ren, C.-Y. Duan, Y. Xu, S. Gao and X.-Z. You, *Chem.–Eur. J.*, 2003, **9**, 5673; Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1384.
- TOPOS Main Page. <http://www.topos.ssu.samara.ru> (accessed Jan 2012). V. A. Blatov, *IUCR CompComm Newsletter*, 2006, **7**, 4.
- A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7.
- F. H. Allen, *Acta Crystallogr.*, 2002, **58**, 380.
- Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, X.-M. Ren, C.-Y. Duan, Y. Xu, S. Gao and X.-Z. You, *Chem.–Eur. J.*, 2003, **9**, 5673.
- Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1384.
- D. Fairen-Jiménez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons and T. Duren, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8900; A. F. Gross, E. Sherman and J. J. Vajo, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5458; J. Pérez-Pellitero, H. Amrouche, F. R. Siperstein, G. Pirngruber, C. Nieto-Draghi, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, D. Bazer-Bachi, D. Peralta and N. Bats, *Chem.–Eur. J.*, 2010, **16**, 1560; Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li and J. Dong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 672.
- K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 10186.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 60409

 Received 3rd September 2014
Accepted 4th November 2014

DOI: 10.1039/c4ra09743b

www.rsc.org/advances

Two appealing alternatives for MOFs synthesis: solvent-free oven heating vs. microwave heating†

 Mónica Lanchas,^a Sandra Arcediano,^a Andrés T. Aguayo,^b Garikoitz Beobide,^{*a} Oscar Castillo,^{*a} Javier Cepeda,^a Daniel Vallejo-Sánchez^a and Antonio Luque^a

Herein we present a solvent-free process to afford the synthesis of imidazolate and carboxylate based MOFs performed under moderate oven-heating or fast microwave irradiation, paying special attention to the yield and adsorption performance of the products. The measured adsorption surface area values of the resulting samples compare well, and in several cases surpass, the maximum surface area previously reported for the same compounds prepared using a solvent based synthesis.

During the last decade published works focusing on metal-organic frameworks (MOFs) have experienced an unremitting increase.¹ The cornerstones of such interest lie on the versatile geometry, size, and functionality of their constituents (secondary building units and organic linkers) which has led to a myriad of materials with a broad number of applications.² In general, the high surface area of MOFs overtakes that of typical porous materials (zeolites, silicas and carbons) reaching record values of 7000 m² g⁻¹.³ It must be pointed out that adsorption performance strongly depends upon the synthesis procedure. For instance, Tsao *et al.* assessed the influence of the heating rates, synthesis temperature and solvent on the preparation of MOF-5 to obtain specific surface areas spanning from 800 to 3100 m² g⁻¹.⁴

There are many reported synthetic routes for the synthesis of MOFs. The most common one implies the reaction between a metal salt and a ligand under solvothermal or microwave assisted solvothermal conditions.⁵ In many cases, the employed solvents are expensive and/or toxic hindering the industrial scale production of MOFs. Thus, green solvents as water and alcohols have gained interest in solvothermal syntheses.⁶

Another option relies on the mechano-chemical synthesis, where the reagents are subjected to a vigorous and continuous ball-mill grinding.⁷ The less common electrochemical synthesis of MOFs in which metal ions are continuously supplied from a metal anode to the reaction media containing the ligand and a protic solvent has attracted the interest of chemical companies.⁸ In 2012, it was shown that the solvent-free reaction of a metal oxide or a hydroxide with a diazole or triazole ligand yields zeolitic metal-azolate frameworks when the reaction mixture is heated in an oven for 24–48 hours.⁹ The lack of solvent makes this novel route more sustainable according to green chemistry principles and it allows to produce MOFs at much lower prices. Moreover, its technical simplicity and ease of scaling makes it highly appealing for the massive MOFs production.

Herein we demonstrate that this oven-heated solvent-free route is not limited to metal-azolate coordination polymers, but probably it could be applied to other MOFs. Additionally, it is shown for the first time how the dielectric heating through microwave radiation can accelerate the solvent-free synthesis of MOFs producing microporous materials at astonishing reaction times of few minutes. Four types of MOFs (ZIF-67, MOF-199, MIL-100(Fe/Cl), MIL-100(Fe/NO₃)) were prepared by oven-heating and microwave-heating with a reaction mixture consisting solely of the ligand (HmIM: 2-methylimidazole; H₃BTC: benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) and the metal source (Co(OH)₂, Cu(OOCCCH₃)₂·H₂O, FeCl₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O). In a first step, stoichiometric amounts of the solid reagents are grinded together to ensure a homogeneous mixture and placed in the reaction vessel, which is oven-heated for 10–48 hours, or microwave-heated on a household microwave oven (700 W) using reaction times between 1 and 20 minutes. All the products were washed with ethanol to remove unreacted soluble reagents and remaining byproducts. A detailed description of the syntheses and characterization is provided in the ESI,[†] while Table 1 gathers a summary of the obtained results.

It must be pointed out that in all cases the metal/ligand synthesis ratio fits the amounts required by the formula of the MOF, and as result, the heating of the reagents mixture

^aDepartamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, E-48080 Bilbao, Spain

^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, E-48080 Bilbao, Spain. E-mail: garikoitz.beobide@ehu.es; oscar.castillo@ehu.es; Fax: +34-94601-3500; Tel: +34-94601-5991

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization details. See DOI: 10.1039/c4ra09743b

Table 1 Summary of reaction conditions and obtained MOFs indicating the reaction yields and sample codes^a

Metal : ligand ratio	MOF/net/formula	Oven heating				Microwave heating				
		Heating rate	Setpoint	Yield (%)	Code	Time	Yield (%)	Code		
1 : 2	ZIF-67 (<i>sod</i>) [Co(mIm) ₂] _n	10 °C h ⁻¹	160 °C	89	ZIF67-OH1	6.0 min	90	ZIF67-MW1		
		1.25 °C h ⁻¹	160 °C	92	ZIF67-OH2	7.5 min	91	ZIF67-MW2		
						12 min	88	ZIF67-MW3		
						20 min	90	ZIF67-MW4		
3 : 2	MOF-199 (<i>tbo</i>) [Cu ₃ (μ ₆ -BTC) ₂ (OH ₂) ₃] _n	4 °C h ⁻¹	120 °C	89	MOF199-OH1	6.0 min	97	MOF199-MW1		
		2 °C h ⁻¹	120 °C	99	MOF199-OH2	7.5 min	89	MOF199-MW2		
						12 min	97	MOF199-MW3		
						20 min	97	MOF199-MW4		
3 : 2	MIL-100(Fe/Cl) (<i>moo</i>) [Fe ₃ (μ ₃ -O)(μ ₆ -BTC) ₂ Cl(OH ₂) ₂] _n	4 °C h ⁻¹	120 °C	40	MIL-C-OH1	0.8 min	24	MIL-C-MW1		
		2 °C h ⁻¹	120 °C	34	MIL-C-OH2	1.0 min	17	MIL-C-MW2		
		4 °C h ⁻¹	140 °C	48	MIL-C-OH3	1.6 min	41	MIL-C-MW3		
		4 °C h ⁻¹	160 °C	79	MIL-C-OH4	2.7 min	26	MIL-C-MW4		
		4 °C h ⁻¹	160 °C	62	MIL-C-OH5 ^b	3.0 min	80	MIL-C-MW5		
		4 °C h ⁻¹	170 °C	66	MIL-C-OH6	4.0 min	77	MIL-C-MW6		
		3 : 2	MIL-100(Fe/NO ₃) (<i>moo</i>) [Fe ₃ (μ ₃ -O)(μ ₆ -BTC) ₂ (NO ₃)(OH ₂) ₂] _n	4 °C h ⁻¹	120 °C	42	MIL-N-OH1	0.8 min	57	MIL-N-MW1
				2 °C h ⁻¹	120 °C	52	MIL-N-OH2	1.0 min	31	MIL-N-MW2
4 °C h ⁻¹	140 °C			91	MIL-N-OH3	1.6 min	52	MIL-N-MW3		
4 °C h ⁻¹	160 °C			82	MIL-N-OH4	2.7 min	71	MIL-N-MW4		
4 °C h ⁻¹	160 °C			99	MIL-N-OH5 ^b	3.0 min	82	MIL-N-MW5		
4 °C h ⁻¹	170 °C			75	MIL-N-OH6	4.0 min	83	MIL-N-MW6		

^a See details of the syntheses in the ESI. ^b A stoichiometric amount of NaOH was added to reaction mixture.

promote an acid-base reaction that leads to the desired MOF and to an stoichiometric minor amount of a by-product. The kind of by-product (H₂O, CH₃COOH, HCl, or HNO₃) depends upon the metal source employed, but its volatility at the synthesis temperature favours its removal from the reagents mixture, fostering the reaction progress. The reaction yields are comparable for samples prepared by oven heating and microwave irradiation, in spite of the shorter reaction times that involves the latter route. The yields of ZIF-67 and MOF-199 are in the 90–99% range. On the other hand, most of MIL-100(Fe/X) (X: Cl⁻, NO₃⁻) syntheses present yields of 20–90%. To understand such differences it must pay attention to the acid-base nature of the solvent-free reactions. The formation of ZIF-67 and MOF-199 only requires the deprotonation of the ligand, and entails water and a weak acid (acetic acid) as byproducts, respectively, being both volatile at the synthesis temperature. In MIL-100(Fe/X) samples, as the reaction progresses a strong acid (HCl or HNO₃) is released which hinders further deprotonation of H₃BTC and the formation of the μ₃-oxido bridge. Despite HCl is highly volatile, the high stability constant of Fe(III) chlorido complex¹⁰ prevents its removal from the reaction media. Increasing the synthesis setpoint temperature to 160 °C improves the yield of MIL-C-OH samples (120/140 °C: 34–50%; 160 °C: 79%), but higher temperatures led a decrease of the reaction yield. HNO₃ is less volatile but the lower affinity of nitrate ligand towards Fe(III) allows to vent the acid from the reagent mixture when the temperature is increased up to 140 °C, promoting the progress of the reaction of MIL-N-OH samples (120 °C: 42–52%; 140 °C: 91%). Higher synthesis temperatures again diminish the reaction yields. However, the addition of an stoichiometric amount of NaOH (see ESI†) to counteract the acid byproducts led to significant increase in the

yield of MIL-100(Fe/NO₃) (MIL-N-OH5: 99%), while no improvement was observed for the analogous synthesis of MIL-100(Fe/Cl) (MIL-C-OH5: 66%).

The adsorption performance of MOFs is closely related to their crystallinity. In this sense PXRD analyses were performed on all samples to assess the influence of synthesis conditions on crystallinity (see ESI†). Best results are obtained for samples prepared by oven heating when slowest heating rates are used, while the sudden heating that implies the microwave assisted synthesis renders less crystalline samples. Fig. 1 shows the PXRD patterns and SEM images of MOF-199 prepared by 7.5 min of MW irradiation and by two oven heating processes involving fast and slow rates, respectively. Fig. 2 shows a comparison between the BET surface areas of samples prepared by oven heating and microwave irradiation with respect to the maximum values reported for each type of MOF (see ESI†). In accordance with the crystallinity trend, samples prepared by oven heating show greater surface area values than those obtained by microwave irradiation. In fact, samples prepared by oven heating surpass the reported maximum in three cases (ZIF67-OH1: 1851 m² g⁻¹, MIL-C-OH1: 2492 m² g⁻¹, MIL-N-OH2: 2486 m² g⁻¹). The MW heating provides lower area values, but in ZIF-67 samples it still exceeds the reported maximum (Fig. 2), whereas in MOF-199 and MIL-100(Fe/Cl) the values are within the range reported for other synthetic approaches (see Table S6.1 of ESI†). On the other hand, MIL-N-MW samples render extremely low surface area values (<100 m² g⁻¹) due to the difficulty of fitting the reaction requirements by using a domestic microwave oven. However, this drawback is overcome when an stoichiometric amount of NaOH is added to the reaction media (see ESI†) which shifts the equilibrium towards the MOF and improves its crystallinity

reaching competitive surface area values (MIL-N-MW4': 1245 m² g⁻¹).

A necessary condition that enables the solvent-free process relies on the melting of at least one of the reagents. The careful selection of the reagents and heating conditions to fulfil the previous condition has yielded MOFs belonging to the two paradigmatic families: metal-carboxylate and metal-azolate frameworks. Regarding the reticular design, the reaction conditions allow to achieve SBUs (secondary building units) of variable complexity: tetrahedral Zn(N₄) in ZIF-67, square planar Cu₂(CO₂)₄ in MOF-199, and trigonal prism Fe₃O(CO₂)₆ in MIL-100. At first sight, the herein reported synthetic methodology could be extrapolated to other type of MOFs, not only because of the versatility of the achievable SBUs but also because of the possibility of modifying the geometric features of the linker. If the length of the linker is increased, ultraporous structures can be produced, retaining or varying the network topology.

Another possibility would be to develop MOFs containing more than one type of ligand which can be more synthetically demanding compared to the previously analyzed systems. In

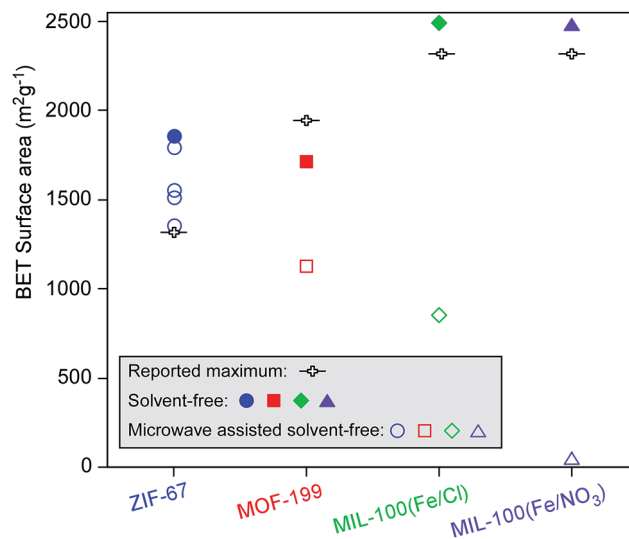


Fig. 2 BET surface areas of samples prepared by oven heating and microwave irradiation with respect of the maximum values reported for each type of MOF.

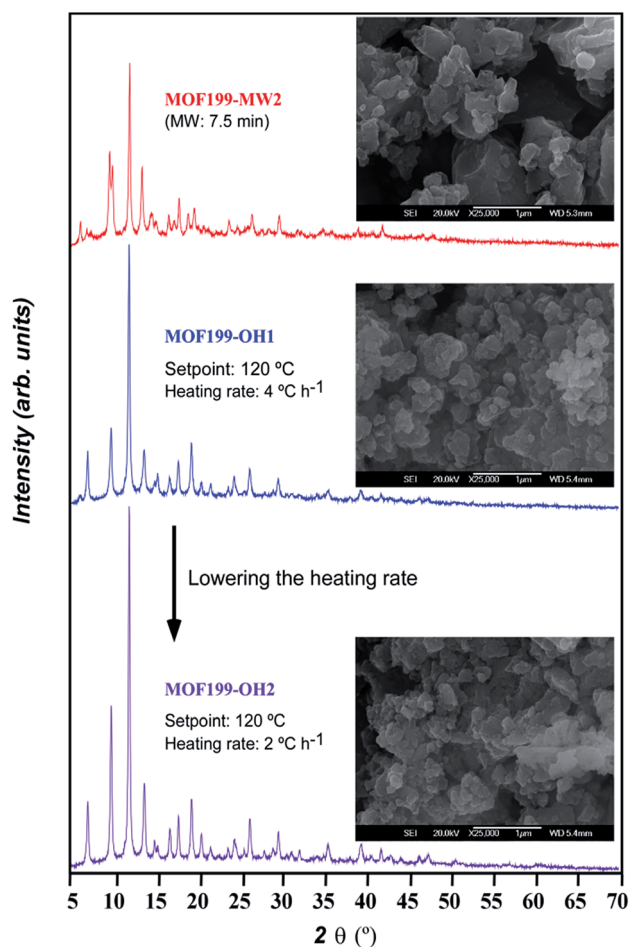


Fig. 1 A comparison of the XRPD patterns and SEM images of three samples of MOF-199 prepared through microwave heating and oven heating.

this sense, herein we present the preliminary results on the suitability of the oven heating and microwave assisted solvent-free synthesis for a MBioF of formula [Co(μ -propionate)(μ -adeninate)]_n that it is characterized by its great selectivity towards CO₂.¹¹ The previously reported synthesis for this compound involves the use of pre-dried DMF as solvent under solvothermal conditions and leads to a yield of 78%. Our results show yields around 90%. Detailed data on synthetic parameters and characterization are gathered in the ESI.†

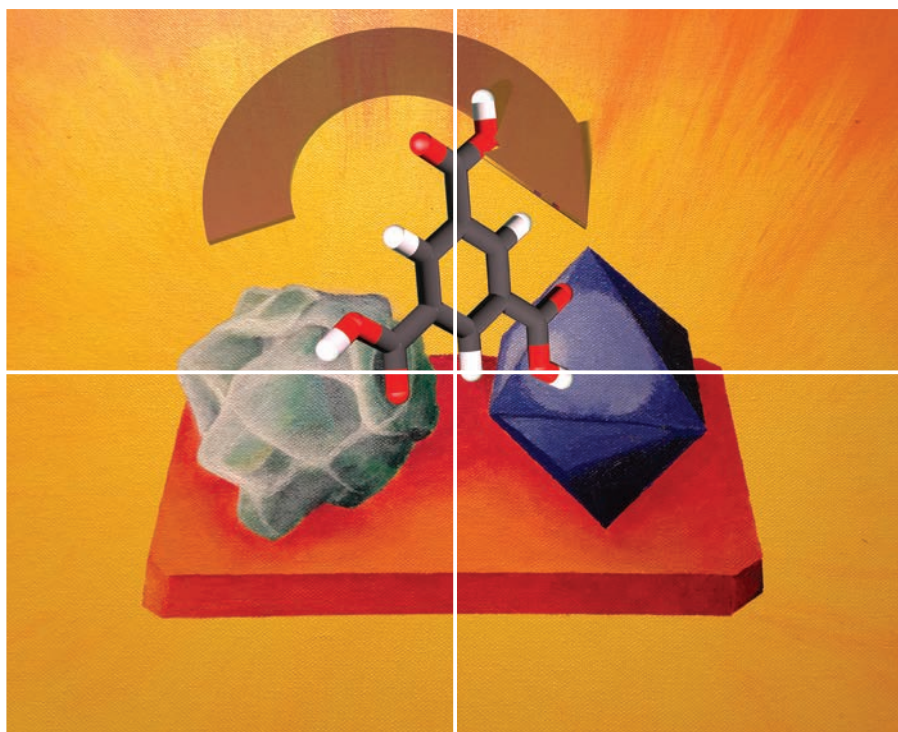
Despite the economic and environmental benefits of the solvent-free processes are well known for pure organic and inorganic systems, this work validates its applicability for the synthesis of chemically and structurally versatile MOFs *via* conventional oven heating and minute-scale microwave heating. In general, compared to solventless oven heating, the microwave heating provides similar reaction yields but products of lower crystallinity and surface area. In this sense, instead a household microwave oven, the use of a microwave reactor equipped with temperature control can be a more suitable choice to try to rise the adsorption performance of the samples. In any case, as above stated, the surface area of samples prepared by microwave irradiation is still comparable to the ones provided by many other synthetic routes. Thus, the results herein presented for microwave solvent-free synthesis can be regarded as somewhat advantageous in terms of the shorter reaction times (microwave heating: 1–20 minutes; oven heating: 8–50 h) and of energy savings.¹²

Acknowledgements

Financial support from Gobierno Vasco (IT477-10, S-PE13UN016) and UPV/EHU (UFI 11/53 and predoctoral fellowships) are gratefully acknowledged, as well as the technical and human support provided by SGiker (UPV/EHU).

Notes and references

- 1 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 975.
- 2 H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673, and references therein.; M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, 2008, **86**, 13; U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626.
- 3 O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15016.
- 4 C.-S. Tsao, M.-S. Yu, T.-Y. Chung, H.-C. Wu, C.-Y. Wang, K.-S. Chang and H.-L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15997.
- 5 Y.-R. Lee, J. Kim and W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, 2013, **30**, 1667; A. Czaja, E. Leung, N. Trukhan and U. Müller, in *Metal–Organic Frameworks - Applications from Catalysis to Gas Storage*, ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, ch. 14, pp. 337–352; N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- 6 A. García-Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, G. Férey, V. A. de la Peña-O'Shea, C. Boissière, D. Grosso and C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5165; A. F. Gross, E. Sherman and J. J. Vajo, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5458; F.-K. Shieh, S.-C. Wang, S.-Y. Leo and K. C.-W. Wu, *Chem.–Eur. J.*, 2013, **19**, 11139; A. C. Kathalikkattil, D.-W. J. Tharun, H.-G. Soek, R. Roshan and D.-W. Park, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1607; B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11559; Y. Xiao, Y. Cui, Q. Zheng, S. Xiang, G. Qian and B. Chen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5503.
- 7 H. Sakamoto, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3956; T. Friš i and L. Fábrián, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 743; S. T. Meek, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Adv. Mat.*, 2011, **23**, 249; M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**, 121; A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *CrystEngComm*, 2006, **8**, 211; M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann and F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216.
- 8 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933; A. M. Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn and J. Gascon, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 3489; U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626; I. Richter, M. Schubert, U. Müller, PCT Patent, 2007, vol. 131, p. 955.
- 9 M. Lanchas, D. Vallejo-Sánchez, G. Beobide, O. Castillo, A. T. Aguayo, A. Luquea and P. Román, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9930; J.-B. Lin, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9185.
- 10 A. Ringbom, *Complexation in analytical chemistry*, Wiley (Interscience), New York, 1963.
- 11 T. Li, D.-L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. K. Johnson and N. L. Rosi, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1746.
- 12 C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 6250; N. E. Leadbeater, in *Comprehensive Organic Synthesis II*, ed. P. Knochel and G. A. Molander, Elsevier, 2014, vol. 9, ch. 10, pp. 234–286.



INORGANIC CHEMISTRY

FRONTIERS





Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2015, 2, 425

Towards multicomponent MOFs *via* solvent-free synthesis under conventional oven and microwave assisted heating†

Mónica Lanchas, Sandra Arcediano, Garikoitz Beobide,* Oscar Castillo,* Antonio Luque and Sonia Pérez-Yáñez

Herein we prove the efficiency of the oven heating solvent-free synthesis, based on the acid–base reaction between a metal oxide/hydroxide, adenine (HAde) and monocarboxylic acids, to afford otherwise not accessible new MBioFs of formula $[M_2(\mu_3\text{-Ade})_2(\mu_2\text{-OOC}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3)_2]_n$ expressed as **1_M@monocarboxylate** [M(II): Ni or Zn; monocarboxylate: butanoato (But) and propanoato (Prop)]. Additionally, a microwave assisted solvent-free procedure has been carried out, leading to products with a somewhat lower adsorption performance but with the advantages of reducing the reaction times to the minute scale and incorporating randomly distributed additional meso/macropores generated during the release of the water vapour by-product. Both heating techniques provide the resulting products in a monolithic form. The N_2 (77 K) and CO_2 (273 K) adsorption isotherms indicate a great selectivity towards CO_2 for the **1_Ni@But** compound. On the other hand, a careful control over the solvent-free conditions provided good-quality single crystals of three new compounds based on the metal/nucleobase/carboxylate system: $[Zn_3(\mu_3\text{-Ade})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_4]_n \cdot 3H_2O$ (**2**), $[Zn(\mu\text{-Hypo})(\mu\text{-OOCCH}_3)]_n$ (**3**) (Hypo: hypoxanthinate) and $[Ni_2(\mu\text{-HAde})_2(\mu\text{-OOCH})_2(\text{OOCH})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\{(\text{H}_2\text{Ade})(\text{HCOO})\} \cdot 2\text{HCOOH}$ (**4**). Compounds **2** and **3** show lamellar structures without accessible voids. Compound **4** represents an intermediate stage between the initial reagent mixture and the final extended coordination polymers that depicts an insight into the reaction mechanism of the solvent-free approach. It also shows the difficulties in stabilizing the porous structure of **1** when short aliphatic monocarboxylic acids, such as acetic and formic acids, are employed.

Received 21st November 2014,
Accepted 8th February 2015

DOI: 10.1039/c4qi00208c

rsc.li/frontiers-inorganic

Introduction

During the last decade, studies that focus on metal–organic frameworks (MOFs) have undergone an unremitting increase.¹ MOFs constitute a rapidly progressing class of materials due to their permanent porosity, high surface area, large pore volume, and adjustable pore size, distribution, and shape.² Moreover, these materials may exhibit additional properties such as catalytic activity,³ luminescence,⁴ magnetism,⁵ and/or ionic conductivity,⁶ since they benefit from their hybrid metal–organic nature.

There are many reported synthetic routes to obtain MOFs. The most common one involves the reaction between a metal

salt and a ligand under solvothermal or microwave assisted solvothermal conditions.⁷ In many cases, the employed solvents are expensive and/or toxic hindering the industrial scale production of MOFs. Thus, green solvents as water and alcohols have gained interest in solvothermal syntheses.⁸ Another option relies on mechano-chemical synthesis, where the reagents are subjected to a vigorous and continuous ball-mill grinding.⁹ The electrochemical synthesis of MOFs, in which metal ions are continuously supplied from a metal anode to the reaction media containing the ligand and a protic solvent, has attracted the interest of chemical companies.¹⁰ In 2012, it was shown that a solvent-free reaction of a metal oxide or a hydroxide with a diazole or triazole ligand yields zeolitic metal–azolate frameworks when the reaction mixture is heated in an oven for 24–48 hours.¹¹ The key factor for its success lies in the melting of the diazole or triazole ligand under the reaction conditions to provide the necessary mobility for the reaction to progress. More recently, we have proven that this synthetic approach is also extrapolatable to carboxylate based MOFs employing low melting temperature metal salts, as the usually employed polycarboxylic acids do not melt before

Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 644, E-48080, Spain. E-mail: oscar.castillo@ehu.es; Fax: +34-94601-3500; Tel: +34-94601-5991

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the syntheses, elemental analyses, IR bands, X-ray powder diffraction analyses, TG curves, and CIF files. CCDC 1035438–1035441. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4qi00208c

decomposing.¹² In both cases the metal/ligand synthesis ratio fits the amounts required by the formula of the MOF, and as a result, heating of the reagent mixture promotes an acid–base reaction that leads to the desired MOF and to a stoichiometric minor amount of a by-product. The type of by-product (H₂O, CH₃COOH, HCl, or HNO₃) depends on the metal source employed, but its volatility at the synthesis temperature favours its removal from the reagent mixture, fostering the reaction progress.

The lack of solvent makes this novel route more sustainable according to green chemistry principles and allows one to produce MOFs at lower prices. Moreover, its technical simplicity and ease of scaling make it highly appealing for massive MOF production. However, so far, only examples of two-component MOFs (1 metal + 1 ligand) have been reported. Therefore, in this work we assess the viability of the solvent-free synthesis in a more complex system based on two ligands (adenine/hypoxanthine and a monocarboxylate) and a divalent first-row transition cation. The cobalt(II) and copper(II) analogues were synthesized by Rosi and us using solvothermal syntheses and room condition aqueous synthesis, respectively.¹³ The structure of these compounds is composed of paddle-wheel shaped centrosymmetric dimeric units, [M₂(μ₃-Ade-κN3:κN7:κN9)₂(μ₂-OOC(CH₂)_xCH₃-κO:κO')₂]_n [M^{II}: Cu and Co; x ranges from 0 (acetate) to 5 (heptanoate)], in which two metal(II) atoms are bridged by two adenine ligands coordinated by their N3 and N9 nitrogen atoms and two carboxylic ligands with a μ-κO:κO' coordination mode. These units are cross-linked (Fig. 1) through the apical coordination of the imidazole N7 atom of the adeninato ligands in such a way that each paddle-wheel is linked to four adjacent entities to generate a 4-connected uninodal net with a *hvt* topology and a (4².8⁴) point symbol, using as a node the dinuclear building unit. The net exhibits a three-dimensional system of intersecting cavities whose effective volume is directly related to the length of the aliphatic chain, which is pointing towards the

inner portion of the channels, so that a longer chain implies less free volume.

Their crystal structure remains stable upon removal of the solvent molecules showing a relatively great adsorption selectivity towards CO₂.¹⁴ In spite of the interest of this family of compounds, all the attempts to obtain analogous compounds using other transition metal centers by means of simple aqueous solvent synthesis or under solvothermal conditions were unsuccessful. Therefore, we focus here on the feasibility of the solvent-free route through the synthesis of otherwise not accessible Zn²⁺ and Ni²⁺ analogues. Additionally, many attempts are made employing different nucleobases to afford similar extended systems. Herein we report a first outcome of using hypoxanthine, a nucleobase closely related to adenine.

We also tested the differences between conventional oven-heating and microwave assisted heating. Solvent based microwave-assisted techniques have been widely applied for rapid synthesis of nanoporous materials under hydro/solvothermal conditions.¹⁵ However, until very recently, they have not been applied to solvent-free MOF synthesis, showing a shortening of the reaction times to a few minutes and affording materials with porosity values slightly below those obtained by a conventional oven-heating solvent-free procedure and comparable to the results obtained for solvent based synthetic routes.¹²

Experimental section

Materials and methods

All the chemicals used were of analytical grade and were used without further purification.

Synthesis

The synthesis of isostructural compounds [M₂(μ₃-Ade)₂(μ₂-OOC(CH₂)_xCH₃)₂]_n with code **1_M@monocarboxylate** [M^{II}: Ni or Zn, monocarboxylate: butanoate (But) and propanoate (Prop)] was accomplished using 8 mmol of the corresponding metal oxide/hydroxide (ZnO and Ni(OH)₂) and 8 mmol of adenine that were hand-ground in a mortar to provide a homogeneous reagent mixture, and transferred to a 45 mL Teflon-lined stainless steel autoclave. Later, an excess of propanoic or butanoic acid (27 mmol) was added to account for the amount of carboxylic acid that would go into the vapour phase during the heating process. Afterwards the reaction vessel was placed in a conventional oven with a heating rate of 1 °C h⁻¹ up to 160 °C. Different metal:adenine:carboxylic acid ratios, heating rates and setting temperatures were evaluated but the best results correspond to the conditions described above. Similarly **1_{MW}_M@monocarboxylate** compounds were synthesized in a threaded PTFE reactor and microwave-heated on a household microwave oven (700 W) using reaction times between 6 and 60 minutes.

Compounds [Zn₃(μ₃-Ade)₂(μ-OOCCH₃)₄]_n·3H₂O (2) and [Zn(μ-Hypo)(μ-OOCCH₃)]_n (3) were obtained using again a solvent-free approach on a conventional oven with a heating rate of

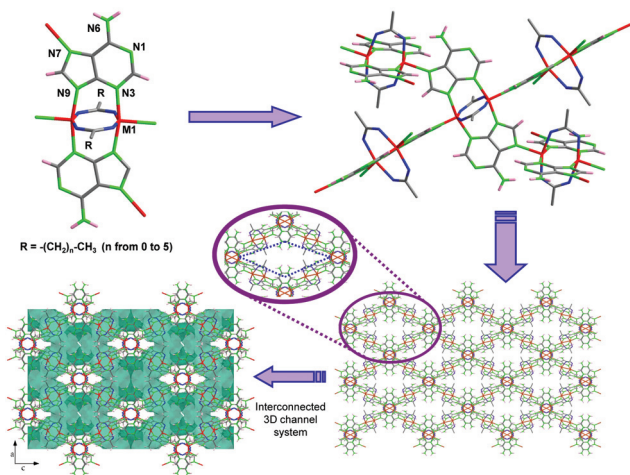


Fig. 1 Porous crystal structure of [M(μ₃-Ade)(μ₂-carboxylato)]_n compounds (M being Cu²⁺ or Co²⁺).

1 °C h⁻¹ up to 160 °C, but using an equimolar ratio of ZnO, adenine and acetic acid for **2** and a ZnO : hypoxanthine : acetic acid ratio of 1 : 1 : 5 for **3**. Compound **2** was obtained in a relatively high yield (yield: 88.4% and sample purity: 95.9%), while compound **3** was mixed with some other unknown crystalline phases. Finally, single crystals of the compound [Ni₂(μ-HAde)₂(μ-OOCH)₂(OOCH)₂(OH₂)₂].2{(H₂Ade)(HCOO)}.2HCOOH (**4**), although mixed with some other non-identified compounds, were obtained on reacting Ni(OH)₂, adenine and formic acid in a 1 : 1 : 3 ratio using a heating rate of 0.5 °C h⁻¹ up to 120 °C. All the products were washed with ethanol to remove unreacted soluble reagents but a small amount of the unreacted Ni(OH)₂ or ZnO is always present in the final product.

Characterization

Elemental analyses (C, H, and N) were performed on a Euro EA Elemental Analyzer, whereas the metal content was determined using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) from Horiba Yobin Yvon Activa. IR spectra (KBr pellets) were recorded on an FTIR 8400S Shimadzu spectrometer in the 4000–400 cm⁻¹ spectral region. Thermal analyses (TG/DTA) were performed on a TA Instruments SDT 2960 thermal analyzer under a synthetic air atmosphere (79% N₂/21% O₂) with a heating rate of 5 °C min⁻¹. Details of the characterization results are shown in the ESI.†

Single-crystal X-ray diffraction data were collected at 100(2) K on an Agilent Technologies SuperNova diffractometer with graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å) for **2** and **4** and with Cu Kα radiation (1.54185 Å) for **1_Ni@But** and **3**. Data reduction was done using the CrysAlis RED program.¹⁶ Structures of compounds **1_Ni@But** and **2–4** were solved by direct methods using the SIR92 program¹⁷ and refined by full-matrix least-squares on *F*² including all reflections (SHELXL97).¹⁸ The solvent molecules present in the channels

of **1_Ni@But** are highly disordered and their contribution to the diffraction pattern has been removed using the SQUEEZE subroutine as implemented in PLATON.¹⁹ All calculations for these structures were performed using the WINGX crystallographic software package.²⁰ Relevant data acquisition and refinement parameters are shown in Table 1.

The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were collected on a Philips X'PERT powder diffractometer with Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å) over the range 5 < 2θ < 50° with a step size of 0.02° and an acquisition time of 2.5 s per step at 25 °C. Indexation of the diffraction profiles was made by means of the FULLPROF program (pattern matching analysis)²¹ on the basis of the space group and cell parameters found for the isostructural **1_Ni@But** compound. The unit cell parameters obtained in the final refinement are listed in Table 2. The pattern matching analysis plots are available in the ESI.†

The specific surface area was calculated from the adsorption branch in the relative pressure interval from 0.01 to 0.05 using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method,²² while the micropore volume was estimated by fitting the measured N₂ isotherms with the *t*-plot method.²³ The volumetric carbon dioxide physisorption data were recorded using a Micromeritics ASAP 2020 porosity analyser at 273 K.

Table 2 Crystallographic data details of compounds **1_Ni@Prop** and **1_Zn@Prop**

	1_Ni@Prop	1_Zn@Prop
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ N ₁₀ Ni ₂ O ₄	C ₁₆ H ₁₈ N ₁₀ O ₄ Zn ₂
Formula weight	531.77	545.16
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal
Space group	<i>I</i> ₄ /a	<i>I</i> ₄ /a
<i>a</i> (Å)	15.581(1)	15.548(1)
<i>c</i> (Å)	21.930(1)	22.630(1)
<i>V</i> (Å ³)	5324(1)	5470(1)

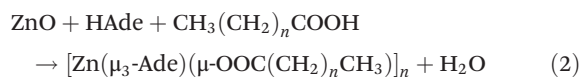
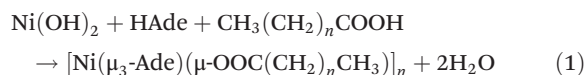
Table 1 Crystallographic data and refinement details of compounds **1_Ni@But** and **2–4**

	1_Ni@But	2	3	4
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₂ N ₁₀ Ni ₂ O ₄	C ₁₈ H ₂₆ N ₁₀ O ₁₁ Zn ₃	C ₇ H ₆ N ₄ O ₃ Zn	C ₂₈ H ₃₆ N ₂₀ Ni ₂ O ₁₈
Formula weight	559.87	754.60	259.53	1058.19
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>I</i> ₄ /a	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	15.1973(5)	9.1709(4)	4.7692(2)	7.1579(4)
<i>b</i> (Å)	15.1973(5)	11.7306(4)	10.4912(7)	12.8195(7)
<i>c</i> (Å)	22.1529(8)	12.9958(4)	17.9695(10)	13.0602(7)
α (°)	90.0	90.0	90.0	114.763(5)
β (°)	90.0	96.400(3)	104.874(5)	100.349(5)
γ (°)	90.0	90.0	90.0	100.859(5)
<i>V</i> (Å ³)	5116.4(4)	1389.38(9)	868.97(8)	1022.83(10)
<i>Z</i>	8	2	4	1
GOF ^a	1.064	1.041	1.095	1.039
<i>R</i> _{int}	0.0668	0.0708	0.0509	0.0227
Final <i>R</i> indices				
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] <i>R</i> ₁ ^b / <i>wR</i> ₂ ^c	0.1155/0.2708	0.0600/0.1265	0.0419/0.1131	0.0395/0.0948
All data <i>R</i> ₁ ^b / <i>wR</i> ₂ ^c	0.1204/0.2740	0.0918/0.1404	0.0474/0.1170	0.0543/0.1006
Max/min residual (e ⁻ Å ³)	1.469/−0.731	1.401/−0.620	0.652/−0.659	0.559/−0.372

$$^a S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{obs} - N_{param})]^{1/2}. ^b R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. ^c wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + b].$$

Results and discussion

1_M@monocarboxylate compounds show a similar unit cell volume to those of copper(II) and cobalt(II) analogues (5300–5400 Å³), except for **1_Ni@But** that shows a significant shrinkage (5116 Å³). Coordination bond distances are listed in Table 3. We selected Ni(OH)₂ and ZnO to react with the nucleobase and carboxylic acid because of the greenness of the by-product generated in the synthesis:



The reaction has been tested at different temperatures. Below 160 °C the resulting compounds show a lower crystallinity and the reaction yields also decrease. On the other hand, temperatures above 160 °C provide products with a brownish colour indicative of partial decomposition of the organic ligands. The heating rate also has a relevant effect on the crystallinity of the resulting sample and its particulate size, in such a way that both increase when a slower heating is employed. In fact, using a heating rate of 1 °C h⁻¹, crystals of **1_Ni@But** suitable for single-crystal X-ray diffraction characterization were obtained.

The same compounds were also synthesized applying a microwave assisted heating solvent-free procedure that allowed to reduce the synthesis time from days to just a few minutes. In general, the powder X-ray diffraction patterns of these samples show slightly less intense and broader peaks than

those obtained from the conventional oven-heating procedure. Therefore, the crystallinity of the obtained samples is lower than that corresponding to the extended time oven-heating ones but the lowering of crystallinity is less than would be expected from such a great reduction in reaction time. For this experiment a household microwave oven has been used that does not provide control over the temperature but only over the microwave power output. The time required to complete the reaction depends on the microwave power changing from 6 to 60 min for *ca.* 4 g batches. The microwave power supply plays also a significant role in the crystallinity and adsorptive properties of the resulting samples as the crystallinity improves on using a lower microwave radiation output and, as a consequence, more extended reaction times. However, the use of very low microwave powers does not provide temperatures high enough to promote the reaction and negligible yields are achieved. The optimal conditions have been found to be around 50% of the maximum microwave output (reaction time: 12 min).

Another relevant aspect of this solvent-free approach, both for a conventional oven and microwave assisted heating, is the shaping of the resulting products, which appear in the form of robust monolithic blocks adopting the shape of the reaction vessel. Additionally, due to the nature of the reaction, a simple acid–base neutralization that involves the generation of water as a by-product, the resulting monolith contains interconnected meso- and macropores generated during the release of water vapour. This feature provides a final product in which we can distinguish pores in the micropore regime, due to the ordered structure of the MBioF, and meso/macropores randomly generated during the texturing of the sample under the synthesis conditions. This phenomenon is more notorious in the microwave assisted heating samples (Fig. 2). The robustness of the monolith can be inferred from the weight that it can stand, at least 200 times its mass. It is worth mentioning that nowadays there is a great interest in developing hierarchically ordered porous materials²⁴ and also on developing techniques for shaping²⁵ these materials. This synthetic route affords an easy and simple single-step solution to both issues.

The N₂ and CO₂ adsorption isotherms of these compounds, measured at 77 and 273 K (Fig. 3 and Table 4) respectively, show that **1_Ni@But** does not adsorb N₂ but it does adsorb CO₂, making this compound a very selective material for the capture of CO₂. This selectivity towards CO₂ was previously described for both Cu²⁺ and Co²⁺ butanoate analogues but it was not so great as to completely avoid the N₂ adsorption at 77 K. The CO₂ adsorption capacity of **1_{MW}-Ni@But** is strongly reduced but conclusions cannot be extrapolated from this fact because the purity of this sample is relatively low. The propanoate analogues adsorb both N₂ and CO₂ but it becomes clear that the performance of the oven-heating samples is better than that of the microwave assisted heating ones. Another interesting feature of the dinitrogen isotherms of the microwave assisted samples is the exponential increase taking place above *P/P*₀ = 0.8–0.9, which correspond to capillary filling of the microstructural pores greater than 20–30 nm

Table 3 Selected bond lengths (Å) for compounds **1_Ni@But** and **2–4**^a

Compound 1_Ni@But			
Ni1–O1	2.030(7)	Ni1–N17	2.028(6)
Ni1–O2 ⁱ	2.020(7)	Ni1–N19 ⁱⁱⁱ	2.043(7)
Ni1–N13 ⁱⁱ	2.051(7)		
Ni1...Ni1 ⁱ	2.854(3)	Ni1...Ni1 ^{iv}	5.951(2)
Compound 2			
Zn1–O1	2.146(4)	Zn2–O2	1.957(4)
Zn1–O3	2.196(4)	Zn2–O3	1.963(4)
Zn1–N9 ⁱ	2.052(5)	Zn2–N3 ⁱⁱ	2.046(5)
		Zn2–N7	1.994(4)
Zn1...Zn2	3.3734(6)	Zn1...Zn2 ⁱⁱ	5.9415(7)
Compound 3			
Zn1–O1	1.991(2)	Zn1–N7	1.970(3)
Zn1–O2 ⁱ	1.977(2)	Zn1–N9 ⁱⁱ	1.988(2)
Zn1...Zn1 ⁱⁱ	5.8479(5)	Zn1...Zn1 ⁱⁱⁱ	4.7692(2)
Compound 4			
Ni1–O1	2.072(2)	Ni1–O1w	2.064(2)
Ni1–O1 ⁱ	2.066(2)	Ni1–N13	2.123(2)
Ni1–O3	2.025(2)	Ni1–N19 ⁱ	2.123(2)
Ni1...Ni1 ⁱ	3.0218(7)		

^a Symmetry codes for **1_Ni@But**: (i) $-x + 2, -y - 1, -z - 1$; (ii) $y + 3/4, -x + 3/4, z - 1/4$; (iii) $-y + 5/4, x - 3/4, -z + 1/4$; (iv) $y + 3/4, -x + 5/4, -z + 1/4$; for **2**: (i) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; for **3**: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; (iii) $x - 1, y, z$; for **4**: (i) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$.

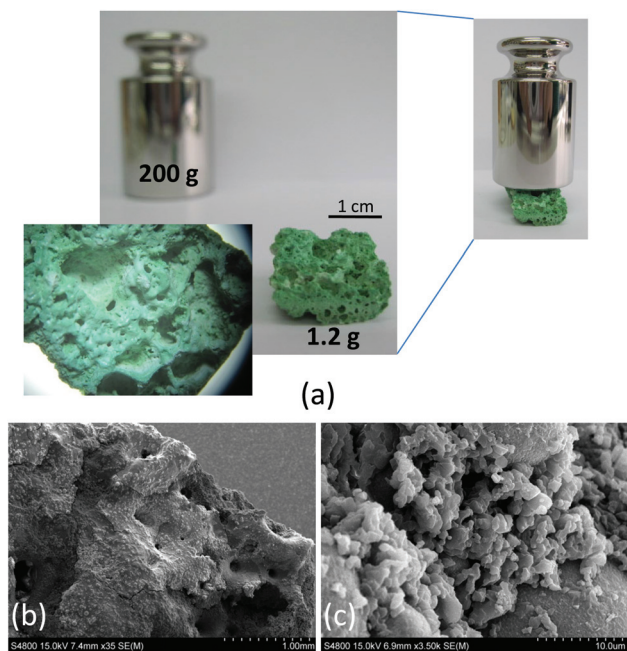


Fig. 2 (a) Monolith of $1_{\text{MW_Ni@Prop}}$ obtained using microwave assisted heating with an apparent density of 0.35 g cm^{-3} . (b and c) SEM images of the same monolith showing the macroporous texture of the material.

arising from the sample texturization. A similar but less pronounced effect is also found in the oven-heating samples, probably because the more prolonged reaction times promote a less abrupt release of the water vapour.

As previously stated, the solvent-free synthetic procedure allowed us to obtain the propanoate and butanoate analogues but surprisingly these synthetic conditions did not provide the expected acetate analogue, but a non-porous new compound **2** with the $[\text{Zn}_3(\mu_3\text{-Ade})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_4]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formula is obtained at $160 \text{ }^\circ\text{C}$. It presents a 2D coordination network composed of linear trimeric $[\text{Zn}_3(\mu\text{-Ade-}\kappa\text{N3:}\kappa\text{N9})_2(\mu\text{-OOCCH}_3\text{-}\kappa\text{O:}\kappa\text{O})_2(\mu\text{-OOCCH}_3\text{-}\kappa\text{O:}\kappa\text{O})_2]$ units (Fig. 4) that are further crosslinked among them through the adeninato ligands. Inside the trimeric entity there are two crystallographically independent metal centers. Zn1, placed in the middle of the

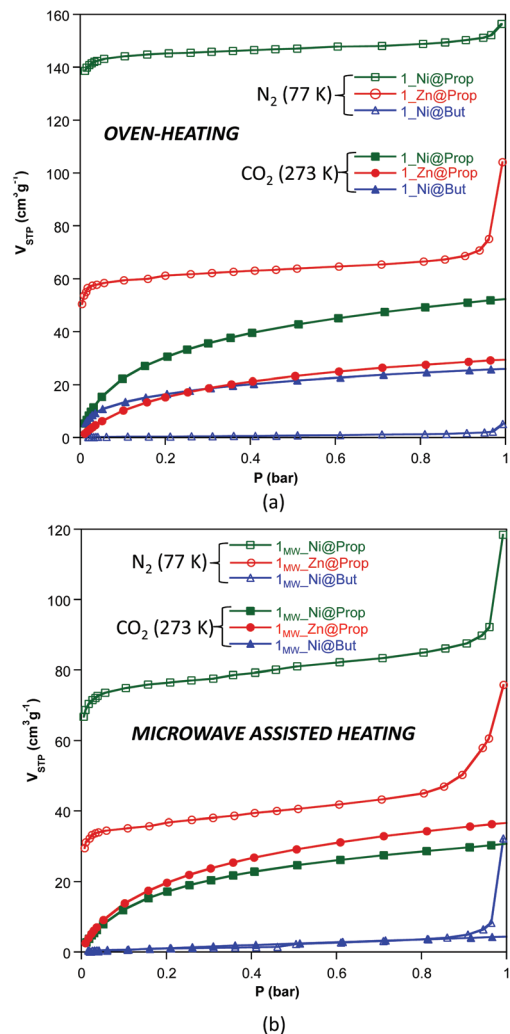


Fig. 3 N_2 (77 K) and CO_2 (273 K) adsorption isotherms of compounds $1_{\text{M@monocarboxylate}}$ (a) and $1_{\text{MW_M@monocarboxylate}}$ (b).

trimer, presents a *trans*- N_2O_4 octahedral coordination environment and Zn2, located at both edges, shows a N_2O_2 tetrahedral coordination environment. Inside the trimeric entity, adjacent metal centers are triply bridged by an adeninato ligand with a

Table 4 Synthetic results and porosity properties of compounds $1_{\text{M@monocarboxylate}}$

	Yield (%)	Purity (%)	BET ^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{STP}}(\text{N}_2, P/P_0: 0.15)$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{STP}}(\text{CO}_2, 1 \text{ bar})$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso/macro}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Oven heating ($1 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$)							
$1_{\text{Ni@But}}$	98.2	99.4	1	0.4	26.1	0.000	0.007
$1_{\text{Zn@But}}$	<10	—	—	—	—	—	—
$1_{\text{Ni@Prop}}$	97.3	99.0	601	144.7	52.6	0.218	0.242
$1_{\text{Zn@Prop}}$	96.5	98.9	232	60.0	29.6	0.086	0.161
Microwave heating (power output: 50%, 12 min)							
$1_{\text{MW_Ni@But}}$	58.8	88.2	3	0.86	4.6	0.000	0.008
$1_{\text{MW_Zn@But}}$	<10	—	—	—	—	—	—
$1_{\text{MW_Ni@Prop}}$	94.0	97.8	307	75.9	31.9	0.103	0.183
$1_{\text{MW_Zn@Prop}}$	99.2	99.8	146	35.8	36.9	0.044	0.117

^a BET area estimated from the N_2 adsorption isotherm at 77 K.

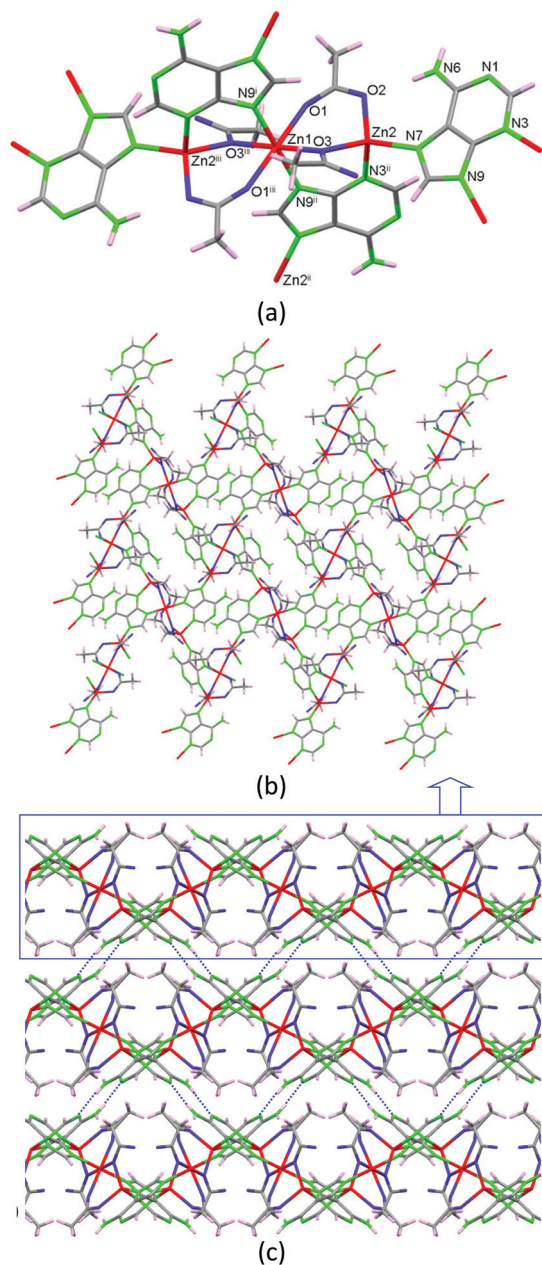


Fig. 4 Trinuclear building units (a) crosslinked by means of μ_3 -adeninato ligands to afford 2D complex sheets (b) that are piled up by means of complementary hydrogen-bonding between the Watson-Crick faces of the adenine in compound 2 (c).

μ - κ N3: κ N9 coordination mode and two acetate anions showing different coordination modes, μ - κ O: κ O' and μ - κ O: κ O. The adeninate anion, apart from acting as a μ - κ N3: κ N9 bridging ligand inside the trimeric unit, also employs its N7 position to coordinate to a third zinc(II) atom placed at the edge of an adjacent trinuclear entity adopting therefore a μ_3 - κ N3: κ N7: κ N9 bridging mode. Interestingly, this is the same bridging mode that it adopts in compounds **1_M@monocarboxylate**. The connectivity array generated causes every trimeric unit to be bonded to four adjacent ones providing a herringbone 2D network that spreads in the (1 0 0) plane.

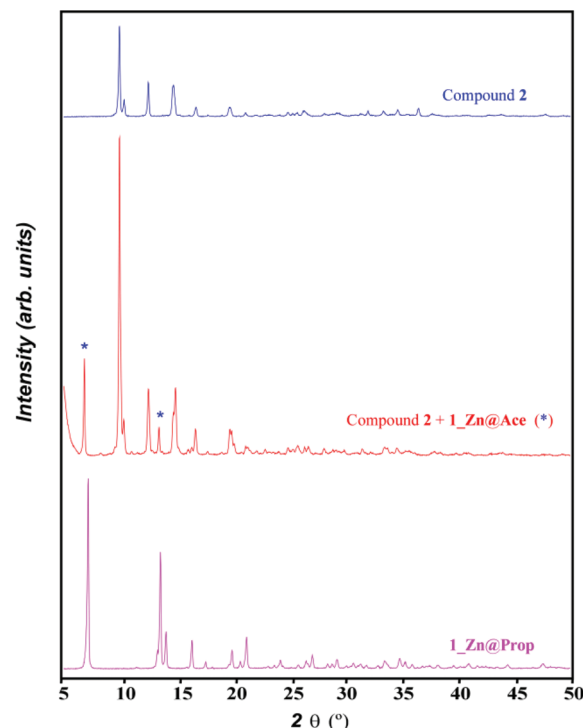
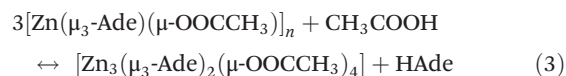


Fig. 5 XRPD pattern of the product resulting from the reaction of ZnO, adenine and acetic acid in a 1 : 2 : 1 ratio by slowly heating up to 160 °C (1 °C h⁻¹) and that of compounds **1_Zn@Prop** and **2**.

Although the adeninate anion has its N3, N7 and N9 positions involved in the coordination network, its Watson-Crick face (N1/N6 positions) is exposed outwards from the 2D sheet being responsible for the supramolecular assembly of these sheets by means of complementary hydrogen bonding among the adenines of adjacent sheets.

However upon increasing the ratio of adenine with respect to the metal and the acetic acid, a mixture of compounds **1_Zn@Ace** and **2** is achieved (Fig. 5). Unfortunately we have not found the synthetic conditions that could afford **1_Zn@Ace** in a pure form but it provides some clues to the equilibrium between both compounds. Based on the equilibrium reaction between compounds **1_Zn@Ace** and **2** (reaction (3)) it is easy to understand that an excess of adenine helps in displacing the equilibrium towards **1_Zn@Ace** as it presents a higher Ade/Zn ratio in its formula. Apart from that, it becomes obvious that the aliphatic tails of the butanoate and propanoate bridging ligands have a templating effect, helping to stabilize the channel structure, avoiding in this way the growth of a compound analogous to **2**. In fact during the synthesis of the copper(II) analogues in aqueous solution lower amounts of the monocarboxylic aliphatic acids were required as the aliphatic tail increases, supporting also the templating role of the aliphatic chain.



Performing the same synthesis as that for **2** but using hypoxanthine instead of adenine, compound **3** with formula

$[\text{Zn}(\mu\text{-Hypo})(\mu\text{-OOCCH}_3)]_n$ (3) (Hypo: hypoxanthinate) is achieved. The crystal structure is composed of tetrahedral $\text{Zn}(\text{II})$ metal centers that are bridged by two hypoxanthinate ligands using the imidazolic N7 and N9 positions and by two acetate anions that adopt a *syn-anti* bridging mode (Fig. 6). Although hypoxanthine behaves mostly as a monodentate ligand, it can also act as a bidentate bridging ligand (usually as $\mu\text{-N7,N9}$ or $\mu\text{-N3,N9}$) or even as a tetradentate ligand. The $\mu\text{-N7,N9}$ coordination mode, which appears in compound 3, is more frequent than the $\mu\text{-N3,N9}$ mode that commonly appears in paddle-wheel shaped entities.²⁶ This connectivity among the metal centers provides a corrugated 2D structure at which

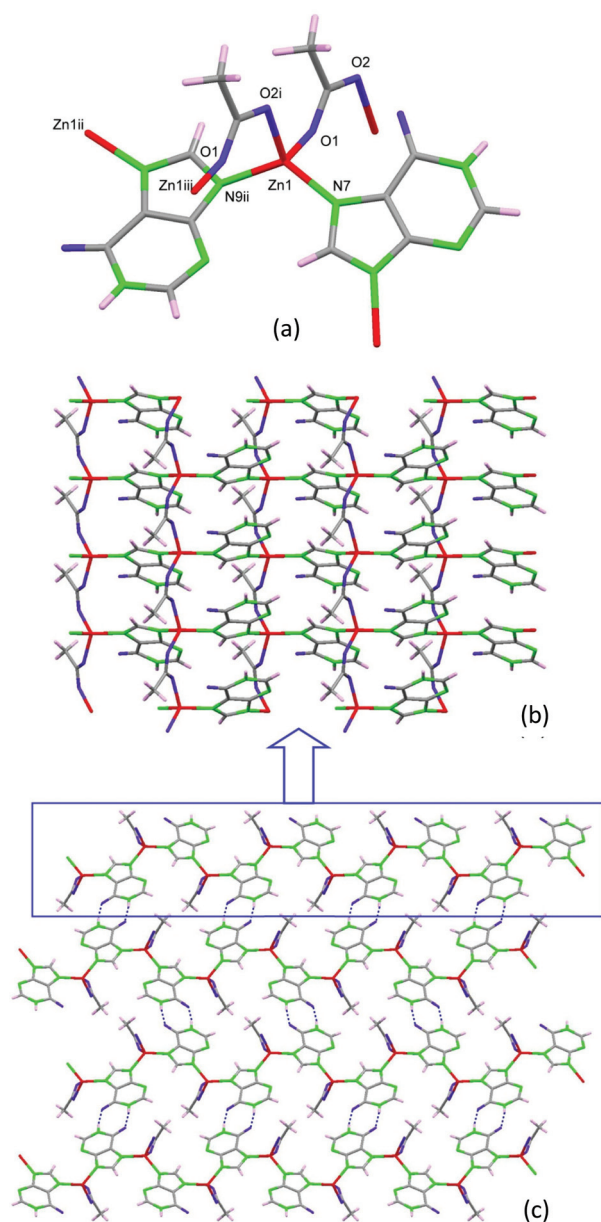


Fig. 6 Coordination environment (a) and 2D complex sheets (b) piled up by means of complementary hydrogen-bonding between the hypoxanthinate ligands (c) in compound 3.

the hypoxanthinate, in its ketonic tautomeric form with the hydrogen atom attached to N1, exposes the O6/N1 face outwards the sheets. Such an arrangement allows the piling up of the sheets by means of hydrogen bonding interactions between the hypoxanthinate moieties. As in compound 2, this new crystal structure does not provide any accessible void.

Crystals of compound 4, $[\text{Ni}_2(\mu\text{-HAde})_2(\mu\text{-OOCCH}_3)_2(\text{OOCH})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\{(\text{H}_2\text{Ade})(\text{HCOO})\} \cdot 2\text{HCOOH}$, were obtained at significantly lower temperature (120 °C) and its crystal structure can be considered as a frozen intermediate structure on the path towards more extended structures in which the acid-base neutralization reaction has been completed. It is composed of centrosymmetric isolated $\text{Ni}(\text{II})$ dimers in which two neutral adenines ($\mu\text{-}\kappa\text{N3}:\kappa\text{N9}$) and two formate anions ($\mu\text{-}\kappa\text{O}:\kappa\text{O}$) act as bridging ligands to afford an overall paddle-wheel shaped entity (Fig. 7). An additional formate and a water molecule complete the octahedral coordination environment around the $\text{Ni}(\text{II})$ metal centers. The Watson-Crick faces of the coordinated adenines belonging to adjacent dimeric entities

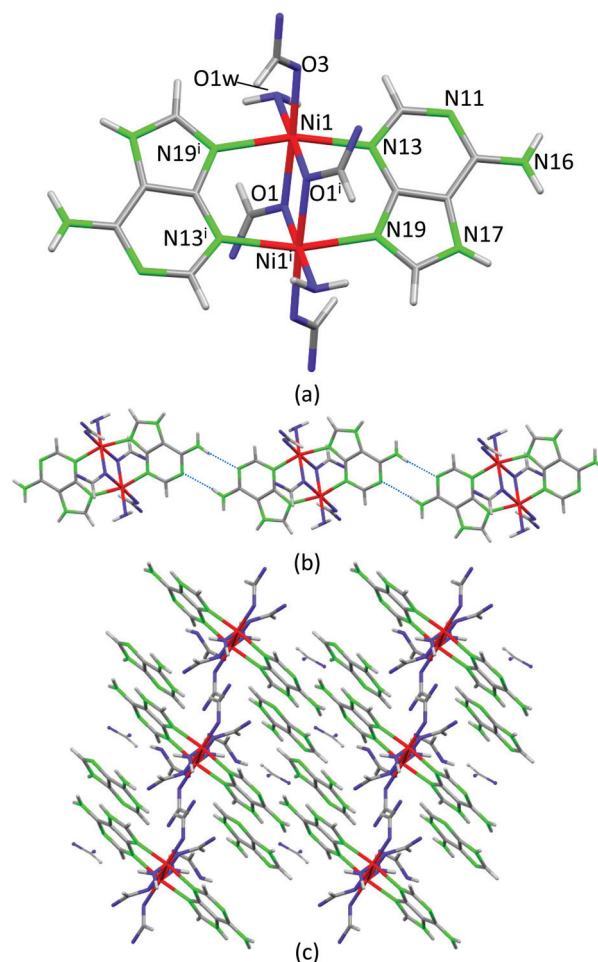


Fig. 7 Dimeric entity (a) and supramolecular dimeric chains (b) assembled together by an extensive hydrogen-bonding network involving the cocrystallizing adeninium, formate and formic acid molecules (c) in compound 4.

self-recognize to generate supramolecular chains. Non-coordinated formate anions, non-deprotonated formic acid molecules and protonated adeninium cations also cocrystallize with the dimeric entities establishing a complex network of hydrogen bonding interactions. The presence of neutral and protonated adenines altogether with formate and formic acid clearly indicates that this compound is generated at the beginning of the acid–base reaction among Ni(OH)₂, adenine and formic acid. The relatively low temperatures employed in the synthesis have allowed its isolation. Another fact that reinforces this interpretation is that only a few crystals of this compound were obtained in a mixture of different polycrystalline and amorphous phases, as evidenced from the powder X-ray diffraction data.

Conclusions

In this contribution we assess, for the first time, the viability of the solvent-free route by conventional oven heating and by microwave assisted heating to obtain three-component MOFs. There have been synthesized, based on the acid–base reaction between a metal oxide/hydroxide, adenine, and a carboxylic acid, new [M₂(μ₃-Ade-κN3:κN7:κN9)₂(μ₂-OOC(CH₂)_xCH₃-κO:κO')₂]_n MBioFs [where M^{II}: Ni or Zn, x: 1 or 2]. These compounds are not accessible by simple aqueous solvent synthesis or under solvothermal conditions as the previously reported ones for Cu^{II} and Co^{II} analogues. The solvent-free reaction takes place upon heating the reagent mixture by conventional oven-heating but also when using microwave heating. Both heating procedures provide the resulting products in a monolithic form but the microwave heating procedure, despite giving a lower surface area value, incorporates randomly distributed additional meso/macropores generated during the release of the water vapour by-product. The adsorptive performance of the resulting product is related to the crystallinity/purity degree of the samples and obviously to the length of the aliphatic chain of the carboxylate ligand that partially occupies the space within the voids. In fact, we have observed that the longer the aliphatic chain the more selective the adsorption towards CO₂, as it occurs in Cu(II) and Co(II) analogues.^{13,14}

Moreover, three new compounds based on a metal/nucleobase/carboxylate system have been characterized by means of single-crystal X-ray diffraction, providing also evidence of the feasibility of the synthetic procedure to achieve good quality single-crystals. The crystal structure of compounds 2 and 3 corresponds to lamellar structures without any accessible void and reflects the difficulties in stabilizing the porous structure of 1 when short aliphatic monocarboxylic acids are employed. On the other hand, compound 4, containing coordinated formate and adenines together with non-coordinated formate anions, non-deprotonated formic acid molecules and protonated adeninium cations, represents an intermediate stage between the reagent mixture and the extended final coordination polymers. Thus, it gives an insight into the reaction mechanism of the solvent-free approach.

Finally, we would like to emphasize the greenness of this procedure for MOF synthesis, which is atomically efficient, environmentally friendly and apparently easy to scale up. Moreover, although previous studies have analyzed its applications in bicomponent systems, herein we have proven its viability for more complex multi-component systems.

Acknowledgements

This work has been funded by the Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-46502-C2-1-P), Eusko Jaurlaritz/Gobierno Vasco (grant IT477-10 and S-PE13UN016) and UPV/EHU (UFI 11/53, EHUA14/09, postdoctoral fellowship for S.P.Y.). Technical and human support provided by SGIKer (UPV/EHU, MINECO, GV/EJ, ERDF, and ESF) is gratefully acknowledged.

Notes and references

- H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 975.
- (a) N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933; (b) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2009, **38**, 1257.
- (a) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1353; (b) C. N. R. Rao, A. K. Cheetham and A. Thirumurugan, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 083202; (c) A. Dhakshinamoorthy and H. García, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5750; (d) J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6011.
- (a) M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila and A. A. Talin, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 11372; (b) M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Labrés i Xamena and H. Garcia, *Chem. – Eur. J.*, 2007, **13**, 5106.
- (a) J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450; (b) E. Coronado and G. Mínguez-Espallargas, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1525.
- (a) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283; (b) K. Kuriki, Y. Koike and Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 234; (c) S. V. Elisseva and J. C. G. Bunzli, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1165.
- (a) Y.-R. Lee, J. Kim and W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, 2013, **30**, 1667; (b) A. Czaja, E. Leung, N. Trukhan and U. Müller, in *Metal-Organic Frameworks - Applications from Catalysis to Gas Storage*, ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, ch. 14, pp. 337–352.
- (a) A. García-Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, G. Férey, V. A. de la Peña-O’Shea, C. Boissière, D. Grosso and C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5165; (b) A. F. Gross, E. Sherman and J. J. Vajo, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5458; (c) F.-K. Shieh, S.-C. Wang, S.-Y. Leo and K. C.-W. Wu, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 11139; (d) A. C. Kathalikkattil,

- D.-W. Kim, J. Tharun, H.-G. Soek, R. Roshan and D.-W. Park, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1607; (e) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11559; (f) Y. Xiao, Y. Cui, Q. Zheng, S. Xiang, G. Qian and B. Chen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5503.
- 9 (a) H. Sakamoto, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3956; (b) T. Friščic and L. Fábrián, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 743; (c) S. T. Meek, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 249; (d) M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold and M. Mehring, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **132**, 121; (e) A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *CrystEngComm*, 2006, **8**, 211; (f) M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann and F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216.
- 10 (a) A. M. Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn and J. Gascon, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 3489; (b) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626; (c) I. Richter, M. Schubert and U. Müller, *PCT Patent*, 2007, 131, 955.
- 11 (a) M. Lanchas, D. Vallejo-Sánchez, G. Beobide, O. Castillo, A. T. Aguayo, A. Luque and P. Román, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9930; (b) J.-B. Lin, R.-B. Lin, X.-N. Cheng, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 9185.
- 12 (a) M. Lanchas, S. Arcediano, A. T. Aguayo, G. Beobide, O. Castillo, J. Cepeda, D. Vallejo-Sánchez and A. Luque, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 60409.
- 13 (a) J. An, S. J. Geib and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 38; (b) S. Pérez-Yáñez, G. Beobide, O. Castillo, J. Cepeda, A. Luque, A. T. Aguayo and P. Román, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 5330; (c) T. Li, D.-L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. K. Johnson and N. L. Rosi, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1746.
- 14 S. Pérez-Yáñez, G. Beobide, O. Castillo, M. Fisher, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Cepeda and A. Luque, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5921.
- 15 (a) S. H. Jhung, J. H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey and J. S. Chang, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 121; (b) Y. S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2008, **24**, 8592; (c) N. A. Khan, E. Haque and S. H. Jhung, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2625; (d) Z. X. Zhao, X. M. Li, S. S. Huang, Q. B. Xia and Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 2254; (e) E. Haque and S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.*, 2011, **173**, 866; (f) J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva and J. Rocha, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 321.
- 16 *CrysAlis RED*, version 1.171.33.55, Oxford Diffraction, Wroclaw, Poland, 2010.
- 17 A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343.
- 18 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 19 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7.
- 20 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- 21 (a) J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990, p. 127; (b) J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF 2000, version 2.5d*, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Centre d'Études de Saclay, Gif sur Yvette Cedex, France, 2003.
- 22 S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- 23 J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heeuvel and T. V. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, **21**, 405.
- 24 (a) S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5700; (b) L. Li, S. Xiang, S. Cao, J. Zhang, G. Ouyang, L. Chen and C.-Y. Su, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1774.
- 25 (a) S. Aguado, J. Canivet and D. Farrusseng, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7999; (b) Y.-R. Lee, J. Kim and W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, 2013, **30**, 1667; (c) B. Böhlinger, R. Fischer, M. R. Lohe, M. Rose, S. Kaskel and P. Küsgens, in *Metal-Organic Frameworks – MOF shaping and immobilization*, ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, ch. 15, pp. 353–380.
- 26 F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380 (v. 5.35 – May 2014).

En la última década, se ha puesto de relieve una nueva clase de material cristalino poroso con esqueleto híbrido, formado por la unión de iones o clústeres metálicos a través de ligandos puentes, los MOFs (*metal-organic frameworks*). El gran auge de este tipo de materiales se debe a su versatilidad estructural y funcional, que hace de ellos excelentes candidatos para su aplicación en diferentes campos, como almacenamiento de combustibles gaseosos, separación y purificación de gases, catálisis heterogénea, sensórica, transporte y liberación de fármacos, etc... Hasta la fecha, la mayoría de las investigaciones se han centrado en desarrollar nuevos MOFs, analizar sus propiedades y explorar nuevas aplicaciones, sin reparar en los inconvenientes de sus síntesis que limitan su explotación comercial. Entre estos inconvenientes destacan el uso de disolventes tóxicos, reactores y técnicas difíciles de implementar a gran escala, además del empleo de ligandos costosos, complejos y no comerciales.

Con el fin de buscar alternativas que ayuden a fomentar el mercado de los MOFs y su aplicación comercial, la presente memoria de Tesis propone diversas aproximaciones sintéticas. En primer lugar, se establece por vez primera la síntesis de MOFs en ausencia de disolvente asistida mediante calentamiento convencional e irradiación microondas. La ausencia de disolvente, hace de la síntesis un proceso medioambientalmente más sostenible, económico, seguro y fácilmente escalable a nivel industrial. Asimismo, se han explorado diversas rutas de síntesis para realizar modificaciones microestructurales que permitan obtener MOFs ultraporosos ($3062\text{--}6032\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y MOFs meso/macroporosos (20–180 nm) a costes comparativamente bajos, empleando siempre ligandos sencillos y disolventes verdes.

