

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
..... (9X]hres)

Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos.

Miguel Ángel Álvarez Merino, Francisco Carrasco Marín (Editores).

Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 2016. ISBN: 978-84-7993-309-8. Enlace: <http://hdl.handle.net/10334/3626>

CAPÍTULO V

Diseño arquitectónico de Metal-Organic Frameworks

Antonio Rodríguez Diéguez
Universidad de Granada

1. Introducción

Un compuesto de coordinación se podría definir como un material formado por iones centrales que normalmente son centros metálicos, y que poseen orbitales libres capaces de aceptar pares de electrones proporcionados por ligandos orgánicos gracias a enlaces coordinados. La carga neta del complejo de coordinación dependerá fundamentalmente de la carga del centro metálico y de los iones o moléculas de ligando que lo rodean generando, de tal forma, materiales catiónicos, aniónicos o neutros. Estos materiales pueden ser moléculas discretas (bien sea mononucleares, dinucleares, etc) o pueden extenderse en el espacio en distintas direcciones pasando a llamarse polímeros de coordinación. Estos últimos compuestos pueden propagarse en una, dos o tres direcciones en el espacio, considerándose cadenas (1D), capas (2D) o polímeros de coordinación tridimensionales.

El diseño y síntesis de estas redes extensas formadas por centros metálicos y ligandos orgánicos (Figura 1) han sido estudiados y analizados desde hace varias décadas, debido al gran interés (desde el punto de vista de su aplicación) que presentaban los materiales sintetizados. Sin embargo, fue a partir de los años 90 cuando se empezaron a utilizar

más denominándose Redes Metal-Orgánicas o como se dice en inglés Metal-Organic Frameworks (MOFs). El crecimiento en este campo vino propiciado por los estudios realizados por algunos investigadores, como por ejemplo el profesor Omar M. Yaghi,¹ en los que demostraron mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales presentaban porosidad permanente, aumentando el interés de muchos grupos de investigación por estos sistemas.

Llegados a este punto debemos plantearnos la siguiente pregunta: entonces, ¿qué es un MOF?

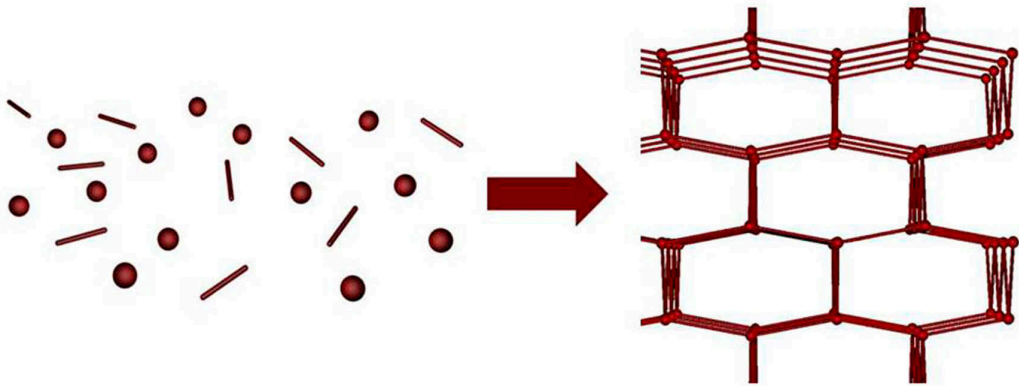


Figura 1. Esquema de formación de un Metal-Organic Framework tridimensional a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos.

1.1. Definición de Metal-Organic Framework. ¿Qué se considera una red metal-orgánica?

Un MOF es un polímero de coordinación. Hay muchos autores que consideran que para que un material sea un MOF, debe poseer canales con porosidad permanente, otros citan que simplemente ha de ser necesario que el material tenga canales, los hay quienes consideran un material como un MOF si adsorbe gases independientemente de que sean

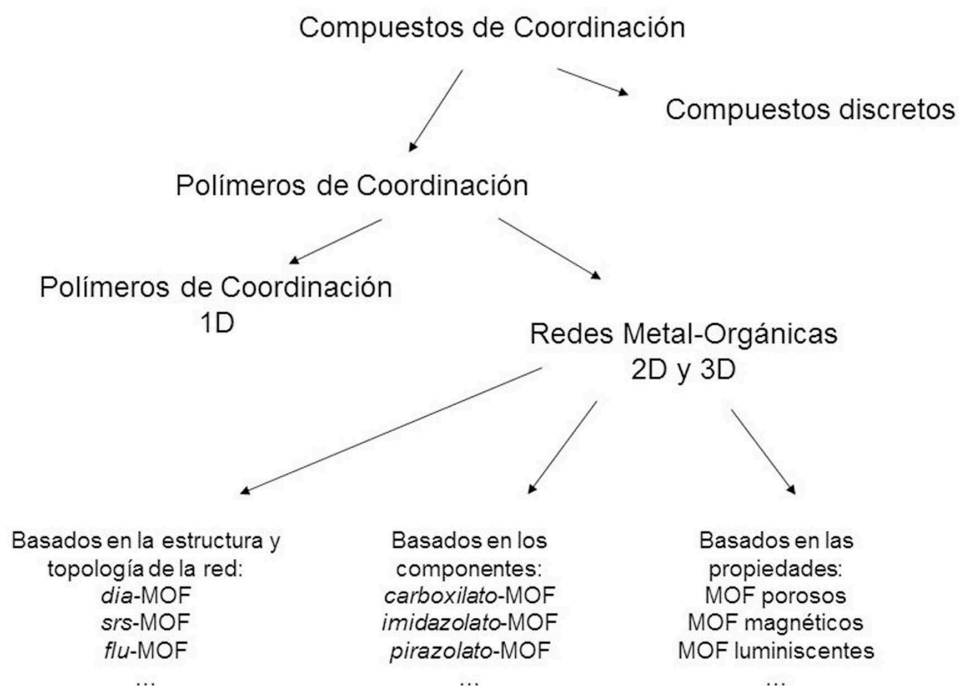


Figura 2. Subdivisión de los compuestos de coordinación propuesta por la IUPAC.

bi- o tridimensionales, otros autores no consideran que la propiedad de adsorber gases deba ser inherente a este tipo de materiales, etc, y así podemos encontrar múltiples opiniones sobre la definición estricta de estos materiales. Por otra parte, la IUPAC ha publicado algunos trabajos en los que subdividen los compuestos de coordinación básicamente en unidades discretas, polímeros 1D y MOFs bi- y tridimensionales (Figura 2). Por lo tanto, en vista de la gran diversidad de opiniones que existe al respecto, creo que lo más coherente sea tener en mente que, absolutamente todos los MOF que se conocen, son polímeros de coordinación. Teniendo en cuenta todo lo anterior, podríamos definir metal-organic framework como:

Los MOFs son polímeros de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones.

2. Síntesis de estos materiales

Una vez que el investigador decide sintetizar este tipo de materiales, en primer lugar ha de conocer las distintas posibilidades que existen y sus repercusiones ya que, en función del tipo de metodología sintética empleada, el material final aislado puede tener distintas propiedades. Para sintetizar estos sistemas se pueden emplear rutas sintéticas convencionales, síntesis solvotermales, digestiones en microondas, métodos sonoquímicos,² etc. Un bonito ejemplo de la amplia variedad de síntesis posibles así como de sus ventajas se puede ver en un reciente artículo en el que se sintetiza por distintos métodos el ZIF-8.



Figura 3. *Distintos métodos sintéticos para la obtención de estos polímeros de coordinación.*

2.1. Síntesis convencional

Hasta hace una década, la gran mayoría de polímeros de coordinación se habían preparado por rutas convencionales a presión atmosférica, bien mediante el autoensamblaje de varios componentes (ión metálico, ligandos polidentados, aniones, etc.) o bien mediante la unión de dos bloques precursores que son compuestos de coordinación; uno con grupos dadores que pueden hacer de puente (complejo como ligando) y otro con posiciones de coordinación vacantes o accesibles a los átomos dadores que van a hacer de puente (complejo como metal). En general, esta metodología sintética se basa en la mezcla, a temperatura ambiente, de los distintos reactivos que van a formar el polímero de coordinación. Sin embargo, cada vez más se están utilizando técnicas solvotermales para preparar este tipo de compuestos. De hecho, el grupo del profesor J. Zubieta³ fue uno de los pioneros en preparar, por vía hidrotermal y a partir de CuCN y ligandos politípicos, una gran variedad de sistemas homometálicos extendidos de dimensionalidad variable con grupos cianuro puente.

2.2. Síntesis solvotermal

Con el nombre "síntesis hidrotermal" se agrupan una serie de técnicas en la que un líquido, en un recipiente cerrado (Figura 4), es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, de ahí el nombre de síntesis hidrotermal, sin embargo, cada vez se usan con mayor frecuencia otros medios líquidos (metanol, DMF, etc).⁴

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. Se ha estimado que el agua calentada a gran



Figura 4. Autoclaves utilizadas en síntesis solvotermal.

temperatura experimenta una disociación mucho mayor que a presión ordinaria. Por lo tanto, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes capaz de generar ataques ácido-base mucho más agresivos. Se puede potenciar la capacidad de disolución del agua añadiendo mineralizadores (básicos o ácidos), oxidantes, reductores, etc. Además, en estas condiciones el agua suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar pequeñas variaciones en los estados de oxidación de los elementos.

Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado punto crítico del disolvente ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (fluido supercrítico) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. En general, la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (tipo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas (tipo perovskitas).

En España, uno de los primeros grupos de investigación que utilizó la síntesis solvotermal aplicada a polímeros de coordinación fue el grupo del profesor Enrique Colacio,⁵ de la Universidad de Granada, obteniendo los primeros polímeros de coordinación bimetálicos con grupo cianuro puente sintetizados por vía hidrottermal.

2.3. Métodos de síntesis por microondas

Un método que se está empleando cada vez más para la obtención de distintos materiales, incluidos los MOFs, es la síntesis mediante el uso de un microondas. Este método es rápido y relativamente barato. En él, se utiliza radiación electromagnética de microondas como fuente de energía. La principal ventaja de esta técnica es la rapidez con que se alcanzan elevadas temperaturas, favoreciendo las reacciones químicas y consiguiendo menores tiempos de reacción. Además, presenta otras ventajas como la rápida cristalización de los materiales obtenidos y la formación de fases cristalinas de mayor pureza. Los primeros MOFs sintetizados con esta técnica fueron los IRMOF-1, IRMOF-2 y IRMOF-3 que se aislaron en forma de nanocristales.⁶

2.4. Métodos sonoquímicos

La sonoquímica es una rama científica que estudia la capacidad de la energía transportada por las ondas sonoras para provocar y acelerar reacciones químicas. La idea en la que se basa este tipo de síntesis consiste en que, cuando las ondas de ultrasonido actúan sobre un líquido se generan en él miles de pequeñas burbujas que producen alteraciones de presión y temperatura. Las pocas millonésimas de segundo que dura la "vida" de estas burbujas son suficientes para que en su interior se produzcan multitud de reacciones químicas,

y pueden llegar a cambiar radicalmente la estructura química del líquido. Los métodos sonoquímicos favorecen una nucleación homogénea y una reducción sustancial en el tiempo de cristalización si se compara con un calentamiento convencional. Para estas técnicas se emplean disolventes que no sean muy volátiles, ya que su elevada presión de vapor reduce la intensidad del colapso de las burbujas formadas por el proceso de cavitación, reduciendo las temperaturas y presiones obtenidas.

3. Diseño Racional de MOFs

Obviamente, cuando un investigador se plantea sintetizar un material nuevo y que presente unas propiedades óptimas dentro de su campo de aplicación, normalmente trata de diseñar sobre papel el compuesto deseado centrándose, fundamentalmente, en las propiedades de los centros metálicos y ligandos orgánicos empleados. No sólo tenemos que plantearnos analizar las propiedades físicas de ellos, sino también las disposiciones geométricas que adoptan en el espacio. Por ejemplo, un ligando orgánico plano tenderá a dar compuestos bidimensionales, al igual que un centro metálico con una esfera de coordinación octaédrica, tenderá a dar materiales cúbicos, siempre y cuando la geometría de los linkers no modifique estas premisas. Por lo tanto, en función de los centros metálicos y de los ligandos, podremos predecir posibles estructuras con distintas topologías. Algunos científicos, como el investigador Hong-Cai Zhou,⁷ ha realizado estudios y revisiones sobre las posibilidades sintéticas basadas en la geometría de los centros metálicos y linkers utilizados, aportando grandes trabajos científicos sobre la modificación controlada de los metal-organic frameworks.

Otra posibilidad sintética es, a partir del conocimiento de una estructura cristalina deseada, obtener varios materiales con las mismas topologías pero distintos tamaños de poro o bien distintos grupos funcionales dentro de los mismos con el objetivo de mejorar las propiedades de estos materiales, ya sean propiedades de adsorción u otras tales como magnetismo, catálisis, ópticas, etc. Un claro ejemplo de esta reproducibilidad sintética son los MOFs isoreticulares al MOF-5,⁸ sintetizados por el prestigioso investigador Omar M. Yaghi. En la Figura 5 se puede observar la isoreticularidad existente entre todos estos materiales IRMOF1 - IRMOF16 en los que, no sólo se ha modificado la longitud de los ligandos orgánicos entre los dos grupos carboxilato sino que, además, se han funcionalizado algunos de estos linkers manteniendo la topología buscada.

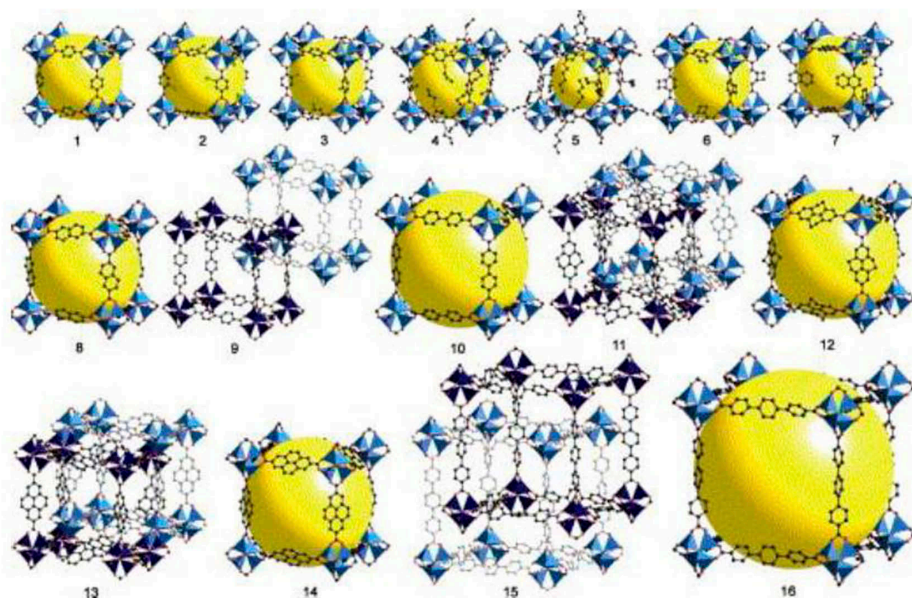


Figura 5. *Redes isoreticulares al MOF-5.*

3.1. Posibles topologías en función de los centros metálicos empleados y de los ligandos orgánicos utilizados o diseñados

La geometría y la conectividad de un ligando orgánico o linker dicta, en gran medida, la estructura final del material MOF resultante. Algunos ajustes precisos como la geometría, longitud, estequiometría y presencia o no de grupos funcionales, pueden influir de forma decisiva en la forma y propiedades físicas de estos materiales.

Si dejamos en segundo plano la geometría de los centros metálicos, o clústeres que se pueden formar *in situ* a partir de los anteriores en los senos de las distintas reacciones, los ligandos orgánicos que van a ser usados como espaciadores se podrán clasificar, fundamentalmente, en ligandos ditópicos (con dos grupos funcionales,

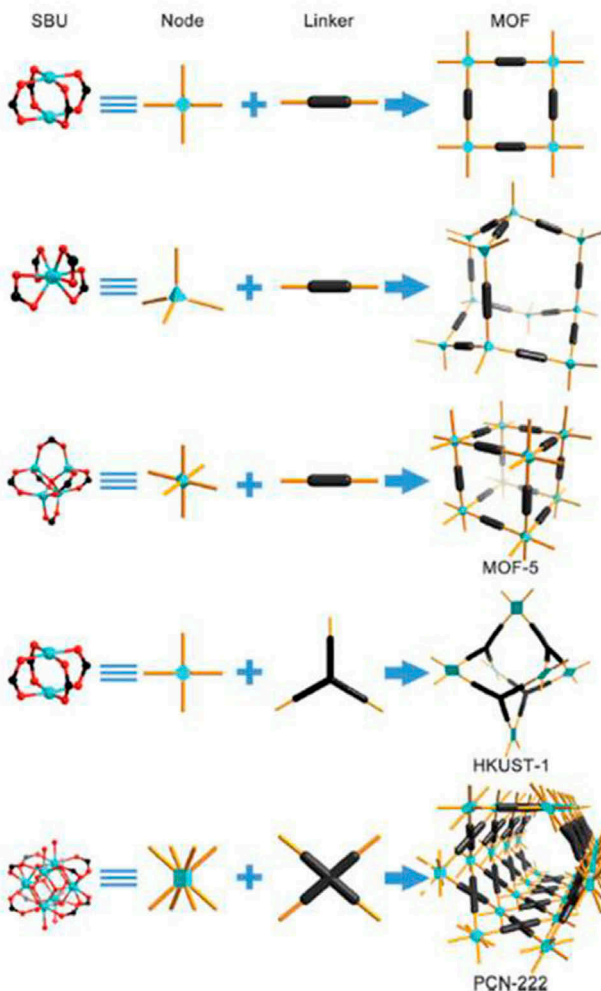


Figura 6. Algunas topologías favorecidas sintéticamente por la presencia de determinados iones y ligandos espaciadores.

les que se podrán coordinar a átomos/clústeres metálicos), tritópicos (con tres grupos), tetratópicos, hexatópicos, octatópicos y mixtos (presentes dos tipos de ligandos distintos) (Figura 6).

3.2. Ligandos orgánicos empleados

A continuación veremos algunos ejemplos de metal-organic frameworks característicos en función de las características estructurales del ligando orgánico utilizado.

3.2.1. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU-cuadrados

Los ligandos puente dicarboxílicos han sido muy empleados en la química de la coordinación y dentro de ella, principalmente, en la obtención de MOFs debido a su fácil accesibilidad a los distintos centros metálicos y a su predictibilidad estructural en los materiales sintetizados.

La reacción entre el nitrato de zinc $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ y ácido tereftálico (BDC) da lugar al material MOF-5 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]$ en condiciones solvotermales⁹ mientras que, bajo difusión lenta a temperatura ambiente de trietilamina-tolueno en una disolución de dimetilformamida-tolueno que contiene una mezcla de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{bdc}$ produce cristales incoloros del material $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$.¹ A veces, en el seno de las reacciones se pueden formar agregados metal-carboxilato denominados unidades de construcción secundarias en los MOFs (SBUs en inglés) actuando como nodos de las redes estudiadas comportándose de forma similar a como lo hacen los centros metálicos con sus distintos entornos de coordinación generando, de tal forma, distintas características topológicas.

Un claro ejemplo de las distintas topologías estudiadas en MOFs resultantes de la misma reacción es la dada en la Figura 7. En este caso, dos átomos de cobre unidos por 4

grupos carboxilato generan una SBU-cuadrada que da lugar a dos topologías muy distintas debido al ángulo de torsión existente entre los dos grupos carboxilato para cada uno de los materiales, el MOF-118 bidimensional (izquierda) y la red 3D MOF-601 (derecha).⁹

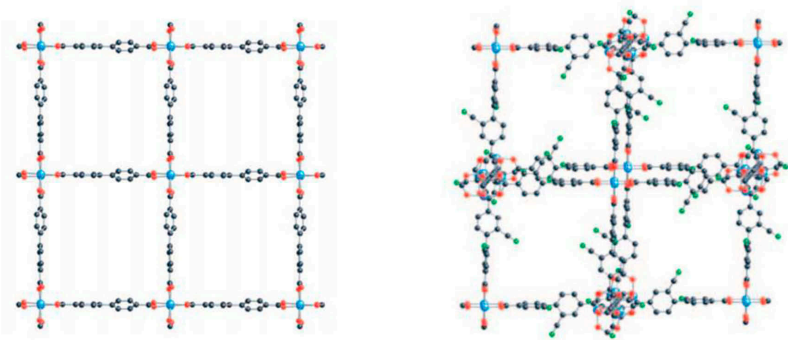


Figura 7. Diferentes topologías para los materiales MOF-118 (izquierda) y MOF-601 (derecha).

3.2.2. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU-octaédricos

La unidad SBU formada por 4 átomos de zinc en coordinación tetraédrica unidos a través de 6 grupos carboxílicos tiene una geometría simplificada igual a la de un octaedro regular. Esta unidad se puede obtener fácilmente si en la reacción se utiliza acetato de zinc empleando rutas hidrotermales. Gracias a esta metodología, se obtuvo inicialmente el anteriormente mencionado y famoso MOF-5 (debido a su inusual área superficial, porosidad y estabilidad) y, posteriormente toda la serie de materiales isoreticulares al anterior, variando la longitud del linker espaciador utilizado.

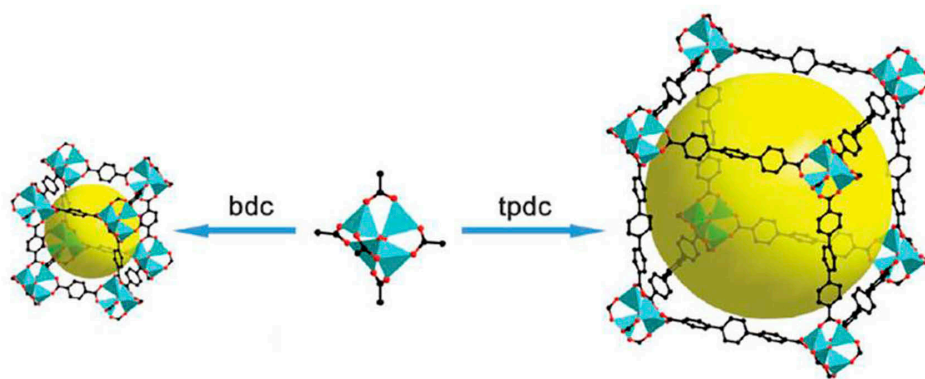


Figura 8. Formación de distintas redes isoreticulares mediante la sustitución del linker dicarboxílico por otro de mayor longitud y/o funcionalizado.

3.2.3. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU consistentes en clústeres trigonales

El mejor ejemplo de un material sintetizado con estos parámetros geométricos es el MIL-101.¹⁰ Este sistema supuso una gran novedad ya que, al emplear un ión trivalente, el MOF es más estable y no tan sensible al agua como los materiales isoreticulares al MOF-5 anteriormente vistos. Este polímero de coordinación se obtuvo al llevar a cabo la reacción hidrotérmal entre el ligando ácido tereftálico (BDC), nitrato

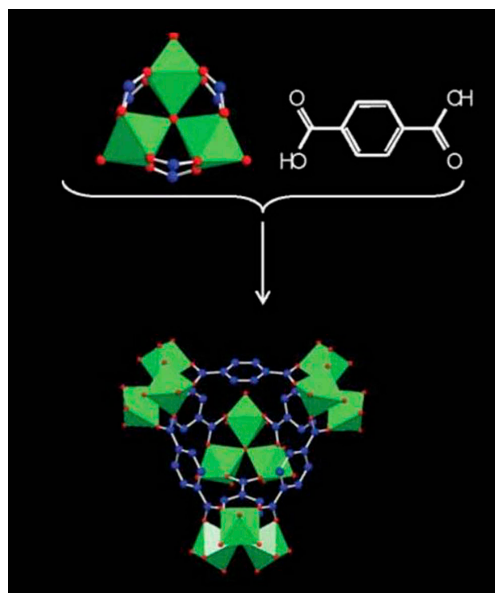


Figura 9. Reacción y perspectiva del material MIL-101 sintetizado a partir de un linker dicarboxílico.

de cromo, ácido fluorhídrico y H_2O a $220\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas. Este MOF consiste en la unión de los linkers BDC con clústeres de trímeros formados por tres átomos de cromo en un entorno octaédrico, cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos carboxilato, un oxígeno en el centro del clúster entre los 3 centros metálicos, y un átomo de oxígeno terminal. El MIL-101 (MIL significa Materials from the Institute Lavoisier) posee una ventana hexagonal de 16 \AA de apertura y un hueco de 34 \AA de diámetro interior (Figura 9).

3.2.4. Ligandos ditópicos carboxílicos con SBU consistentes en clústeres de 12 conectores

La unidad SBU $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$ empezó a utilizarse en 2008 siendo uno de los clústeres de índice de coordinación más alto publicado hasta el momento.¹¹ Con este SBU, se sintetizó el material UiO-66 (UIO = University of Oslo) que consiste en una estructura cúbica con huecos octaédricos que pueden hacerse más grandes de forma muy sencilla

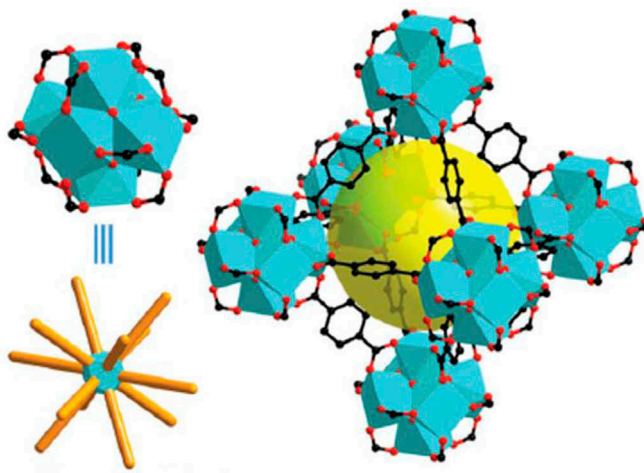


Figura 10. Índice de coordinación 12 del SBU que conforma el UiO-66.

empleando ligandos espaciadores más largos generando redes isoreticulares. El área superficial de Langmuir del sistema UiO-66 es de $1187 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Si se sintetiza este material aumentando el ligando espaciador en tres anillos de benceno, el área superficial aumenta a $4170 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3.2.5. Ligandos tritópicos carboxílicos con SBU-cuadrados

En general, cuando empleamos ligandos tritópicos carboxílicos con SBU-cuadrados se van a obtener materiales que posean topologías de tipo *pto* o *tbo* (Figura 11). Uno de los MOFs más representativos de la topología *tbo* es el HKUST-1,¹² que está construido con cobre y el ligando 1,3,5-bencenotricarboxilato (BTC). Este polímero altamente poroso está formado por unidades $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (donde R es un anillo aromático), que generan un sistema tridimensional de canales con un tamaño de poro de 1 nanómetro y una porosidad accesible de aproximadamente 40 por ciento en el sólido. A diferencia de las zeolitas, el interior de los canales se puede funcionalizar químicamente y, además, es estable hasta unos $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

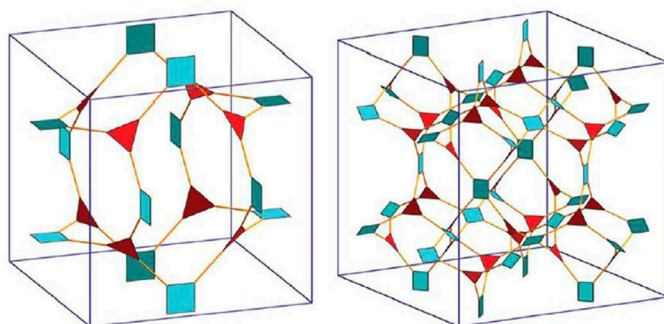


Figura 11. Representación de las topologías *pto* (izquierda) y *tbo* (derecha).

3.2.6. Ligandos tritópicos carboxílicos con SBU-octaédricos

Cuando se hacen reaccionar clústeres octaédricos, como los mencionados anteriormente de $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$, junto con ligando tritópicos puede llegar a obtenerse un material que tenga una topología de tipo *qom*. Algunos ejemplos claros de este tipo de MOFs son los polímeros de coordinación isoreticulares al MOF-177.¹³ Este material (Figura 12), de fórmula $[\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-bencenotribenzoato})]$, posee un área de superficie de aproximadamente $4.500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y combina esta área excepcional con una estructura ordenada que tiene poros muy grandes capaces de albergar moléculas de forma sencilla.

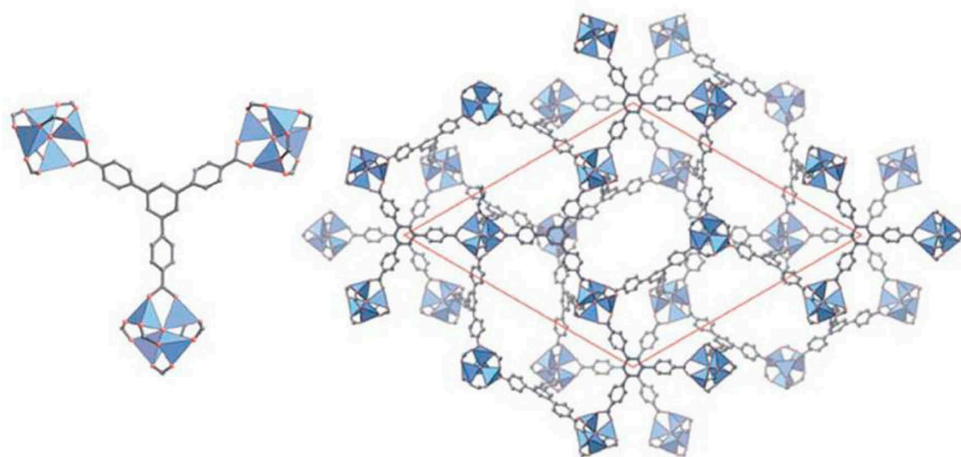


Figura 12. Unión de clústeres octaédricos con ligandos tritópicos y perspectiva del MOF-177.

3.2.7. Ligandos tritópicos carboxílicos con SBU consistentes en clústeres trigonales

Uno de los materiales más representativos de esta sección es el MIL-100 sintetizado con cromo.¹⁴ Esta red está formada por clústeres de tipo $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ y el ligando tritópico BTC mencionado anteriormente. En su estructura, 4 trímeros de cromo están interconectados por los 4 ligandos tritópicos que actúan como caras formando lo que se llama un supertetraedro. Esta red tridimensional contiene dos tipos de huecos mesoporosos con diámetros accesibles de 25 y 29 Å (Figura 13). Los huecos más pequeños consisten en ventanas pentagonales, mientras que los más grandes están

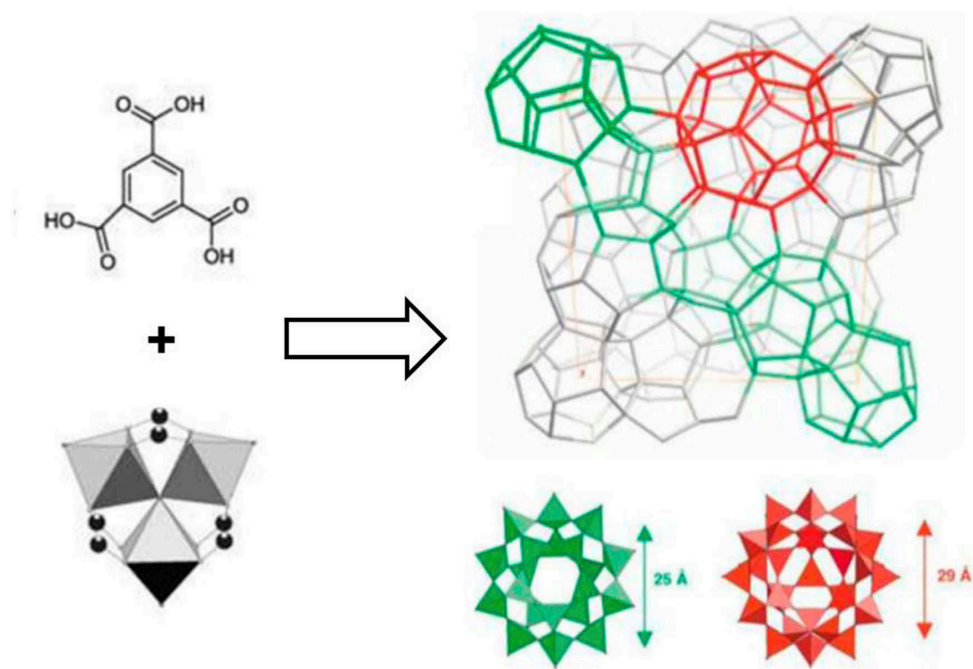


Figura 13. Huecos mesoporosos en el metal-organic framework MIL-100.

formados por ventanas pentagonales y hexagonales. Además de estos mesoporos (25-30 Å), el material exhibe microporos (diámetro aproximado de 6.5 Å) y una capacidad de adsorción de 3100 m²g⁻¹.

3.2.8. Ligandos tetratópicos carboxílicos

Las topologías de tipo fluorita *flu*, sulfuro de platino *pts* y *alb/P* son ejemplos representativos de topologías que, generalmente, suelen poseer alta porosidad. Una representación gráfica de estas topologías se ilustra en la Figura 14. En particular, la topología *flu* representa una estructura que combina ligandos tetraédricos conectados a clústeres cúbicos de 8 enlaces generando una red en una proporción 2 a 1. Del mismo modo, la topología *pts* combina linkers tetraédricos conectados con clústeres plano-cuadrados. Por último, la topología *alb/P* combina linkers tetraédricos con clústeres con forma de bipirámide hexagonal con 8 enlaces.

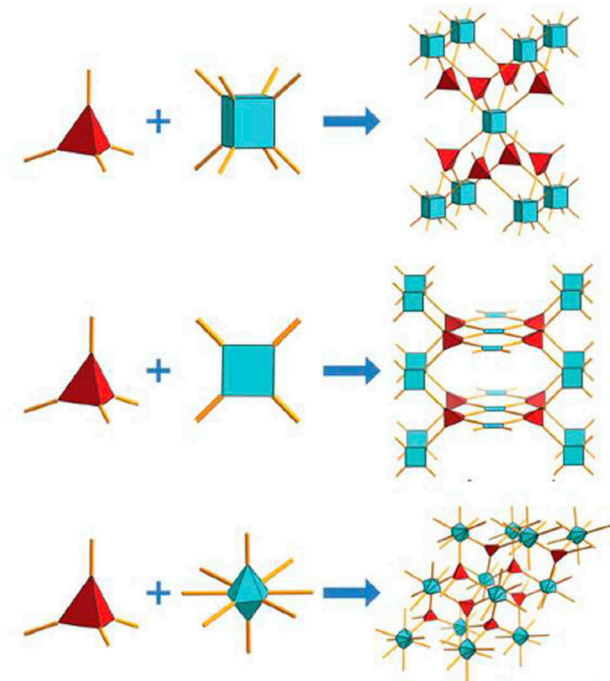


Figura 14. Topologías *flu*, *pts* y *alb/P*.

Un claro ejemplo de un material con topología *flu* es el polímero de coordinación PCN-521.¹⁵ Este material se obtuvo al llevar a cabo la reacción solvotermal del ligando

“4',4'',4''',4''''-methanetetrayltetrabiphenyl-4-carboxylate” (MTBC) y la sal $ZrCl_4$ empleando para ello como disolvente dimetilformamida (DMF) en presencia de ácido benzoico a 120 °C durante 24 horas. La cavidad octaédrica generada en la estructura de fluorita tiene un tamaño de 20.5, 20.5 y 37.4 Å, siendo éste el tamaño de poro más grande encontrado en MOFs con ligandos tetraédricos. El volumen accesible calculado para el PCN-521 es de 78.50%, y su superficie BET es de 3411 m²g⁻¹.

3.2.9. Ligandos hexatópicos carboxílicos

Uno de los ejemplos más representativos de polímeros de coordinación que contienen este tipo de ligandos hexatópicos es el del material NU-11016 (Northwestern University) sintetizado por el grupo del profesor Randall Q. Snurr uno de los principales expertos en cálculos computacionales sobre adsorción del mundo. En este caso, cuando hicieron reaccionar

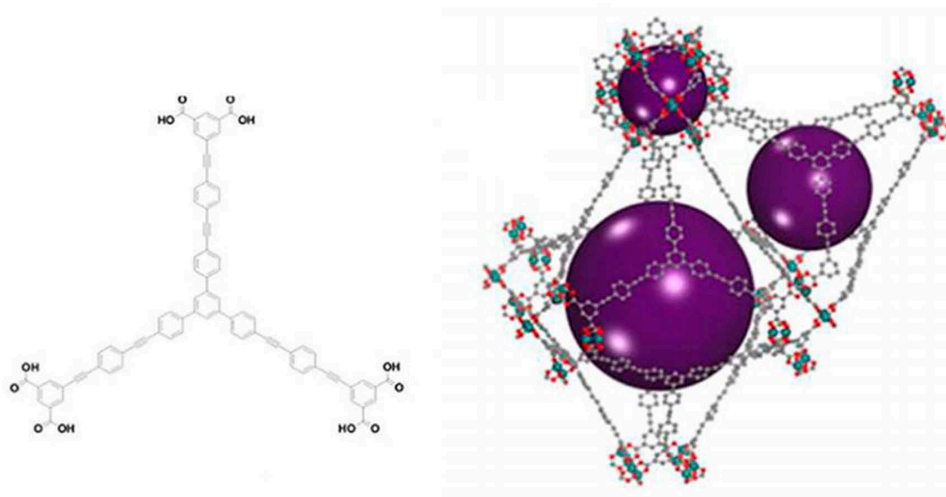


Figura 15. Ligando empleado en la formación del NU-110. Vista de los huecos generados en la estructura cristalina de dicho material.

el ligando "1,3,5-tris[(((1,3-carboxylic acid-5-(4-(ethynyl) phenyl))ethynyl)phenyl)]-benzene" con nitrato de cobre en DMF–EtOH–HCl a 75 °C, dio lugar a este impresionante MOF (Figura 15) de topología *rht*. Este material muestra el área superficial experimental BET más grande publicada hasta la fecha ($7140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Los autores también demostraron computacionalmente que sustituyendo los grupos fenilo por linkers derivados de unidades de acetileno, el área superficial máxima sería, hipotéticamente, aún superior alcanzando valores de $14600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3.2.10. Ligandos octatónicos carboxílicos

Es lógico pensar que conforme vamos aumentando el número de grupos carboxílicos presentes en los ligandos orgánicos, será más difícil predecir la estructura cristalina inicial que analizaremos una vez obtenidos los materiales aislados y estudiados mediante difracción de RX. En principio cabe pensar que si los linkers poseen ramificaciones largas, tenderán a interpenetrarse. Sin embargo hay muchos ejemplos en bibliografía que demuestran que esto no es así en la gran mayoría de los casos cuando se utilizan ligandos octatónicos. Uno de los principales MOF sintetizados con un ligando octadentado es el NOTT-140.¹⁷ Este material (Figura

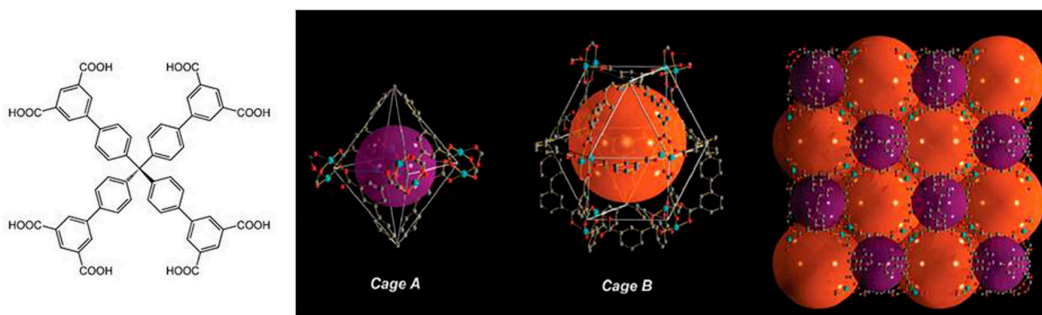


Figura 16. Ejemplo de MOF con ligando octatónico, NOTT-140.

16) presenta un complejo poliedro de tipo $[Cu_4L(H_2O)]$ con una estructura que presenta una topología de tipo *scu* bastante inusual. Para el H_2 , este material presenta una isoterma de adsorción con un máximo del 6,0% en peso a 20 bares y 77 K, mientras que para el CO_2 , alcanza valores de 10.64 mmol/g a 283K.

3.2.11. Ligandos mixtos

Hasta el momento hemos hablado de diseñar y sintetizar MOFs partiendo de iones metálicos y ligandos orgánicos que tengan como linkers de las estructuras arquitectónicas, un mismo tipo de ligando orgánico, concretamente, especies orgánicas con grupos carboxílicos. Sin embargo, podemos construir edificios moleculares en los que se utilicen, para sintetizar un mismo material, distintos tipos de ligandos, ya sean con distintos grupos funcionales o bien, ligandos que sean totalmente diferentes desde un punto de vista geométrico. Los ejemplos más claros y típicos de este tipo de sistemas son aquellos en los que se utilizan ligandos con grupos carboxílicos y, además, ligandos piridínicos. El hecho de que estos ligandos

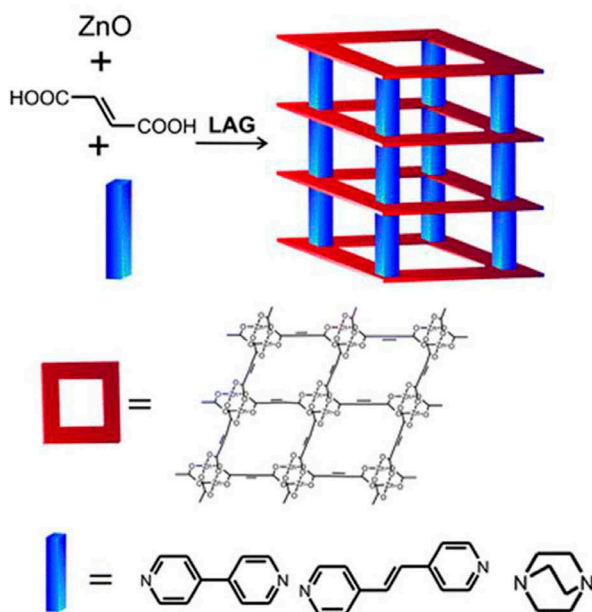


Figura 17. Ejemplo de construcción de metal-organic frameworks con dos ligandos orgánicos distintos, carboxílico y piridínico.

sean tan distintos hace que, normalmente, se obtengan estructuras muy ordenadas en las que, por ejemplo, el ligando carboxílico construirá la estructura basal de los distintos "pisos" de nuestra "obra arquitectónica", mientras que el ligando piridínico formará los pilares de la misma. En la Figura 17, se puede observar la facilidad de algunos autores para sintetizar este tipo de MOFs con distintas estructuras utilizando para ello, óxido de zinc, ácido fumárico y diversos ligandos orgánicos piridínicos de distinta longitud y propiedades físicas.¹⁸

Algunos ejemplos sobre este tipo de sistemas han sido sintetizados por el científico Kitagawa que, empleando los ligandos piracina-2,3-dicarboxilato y el 1,2-di-(4-piridil)-glicol,¹⁹ sintetizó unos materiales de cobre muy interesantes en los que el uso de estos motivos de repetición de sistemas de capas apiladas genera un material capaz de presentar isoterms con histéresis, basadas en la flexibilidad y estructura dinámica frente a moléculas huésped, abriendo un nuevo campo dentro de los materiales de coordinación porosos.

La construcción de estos sistemas es relativamente sencilla y muy repetitiva. El químico sintético simplemente ha de diseñar estos materiales teniendo en cuenta que, en general, un ligando (dicarboxílico) propagará la estructura como en una capa mientras que el otro ligando (dipiridínico) lo hará en la dirección perpendicular generando, de esta forma, el "edificio molecular" deseado. Pongamos varios ejemplos.²⁰ Si llevamos a cabo la reacción solvotermal entre el nitrato de cadmio, el 1,3,5-benceno-tricarboxílico y la 3,6-dipiridiniltetrazina utilizando dimetilformamida como disolvente a 95°C, se obtendrá la estructura que se puede ver en la Figura 18, izquierda. Se puede observar perfectamente que, mientras el ión cadmio genera capas con el ligando piridínico formando el "suelo" en estas "plantas", el ligando tricarboxílico forma las columnas dando lugar al edificio molecular.

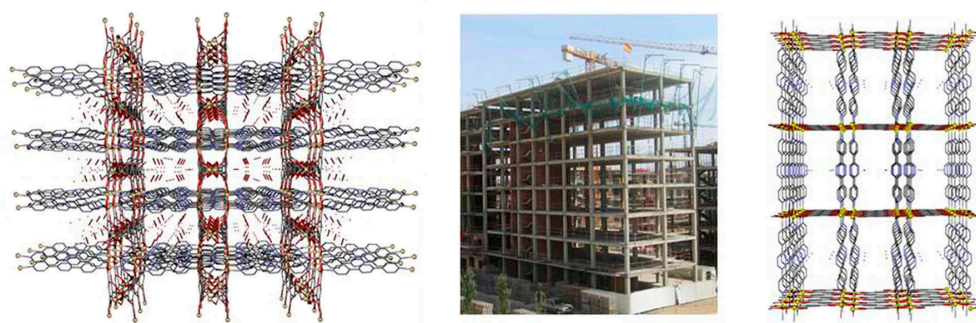


Figura 18. MOFs generados con ligandos mixtos en los que se puede observar perfectamente su estructura arquitectónica.

Por otra parte, si llevamos a cabo la reacción solvotermal entre nitrato de cadmio, el 1,4-tereftálico y la 3,6-dipiridíntetrazina en dimetilformamida a 110 °C durante 24 horas, se obtiene el compuesto de la Figura 18, derecha. En este caso, se puede observar que el cadmio y el ligando dicarboxílico son los que forman la base de las “plantas” del edificio, mientras que el ligando piridínico actúa como columnas generando esta red bastante simétrica con grandes huecos en los que se pueden albergar incluso moléculas de otros materiales convirtiendo este MOF en un interesante transportador molecular multifuncional.

3.3. Conclusiones sintéticas

Por lo tanto, con una adecuada elección de los centros metálicos y de los ligandos orgánicos, podemos generar polímeros de coordinación tridimensionales a la carta. Normalmente se “tacha” a la síntesis solvotermal de ser una técnica poco repetitiva, sin embargo, diversos autores han demostrado que, al igual que sucede con las rutas convencionales, mientras que los primeros resultados que un químico sintético obtiene por esta metodología son un poco

casuales, cuando se optimizan los reactivos, condiciones de reacción y los parámetros variables, se pueden obtener los materiales deseados en grandes rendimientos y de forma muy sencilla. Cada investigador debe diseñar sus materiales en función de sus necesidades y previendo las propiedades que estos MOFs han de tener. En función del interés que se le desee dar a los materiales que se van a sintetizar se utilizarán unos centros metálicos u otros, y de igual forma sucederá con los linkers orgánicos. Veamos a continuación algunos ejemplos de aplicaciones que pueden tener estos polímeros de coordinación.

4. Principales aplicaciones de las redes metal-orgánicas

4.1. Adsorción

En este caso vamos a poner como ejemplo a uno de los investigadores más importantes en el campo de los metal-organic frameworks, el profesor Susumo Kitagawa. Recientemente ha publicado un polímero de coordinación de Fe(II) que muestra un interesante comportamiento magnético de spin crossover cuando se adsorbe en la estructura SO_2 .²¹ El material, $(\text{SCO-PCP})\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, ha sido analizado a temperatura ambiente. El análisis térmico junto con las isothermas de adsorción y desorción mostró que se retiene en los poros 1 mol de SO_2 por cada mol de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. El SO_2 se une libremente a las paredes de la estructura y se libera completamente a temperatura ambiente cuando transcurren 24 horas. Además, se hicieron crecer cristales del material $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot n\text{SO}_2$ ($n \approx 0.25$) en una disolución acuosa saturada con SO_2 y se analizaron estos cristales a 120 grados kelvin mediante difracción de rayos X de monocristal.

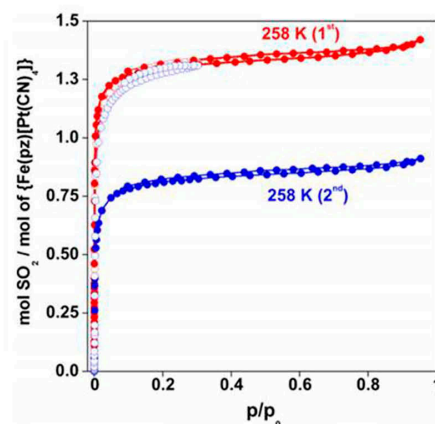
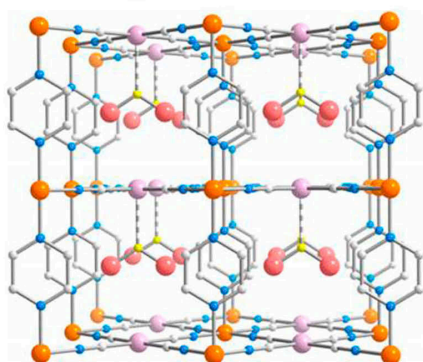


Figura 19. Estructura del MOF (SCO-PCP){Fe(pz)[Pt(CN)₄]} en el que se puede observar perfectamente la unión del SO₂ al centro metálico de platino.

La molécula de SO₂ se coordina al Pt(II) a través del átomo de azufre con una distancia de enlace Pt–S = 2.585(4) Å. Esta coordinación estabiliza el estado de bajo spin del Fe(II) modificando las temperaturas críticas de la transición de spin en 8-12 K. Además, se corroboraron todos los datos experimentales con cálculos de tipo DFT.

4.2. Separación de gases

Una de las aplicaciones más interesantes para las que se suelen usar este tipo de materiales es la discriminación selectiva de determinados gases. Existen muchos ejemplos de materiales que presentan esta propiedad. Uno de los ejemplos más interesantes es el material [Cu₂(glu)₂(bpp)]·2H₂O.²² Cuando se lleva a cabo la reacción entre nitrato de cobre, ácido glutámico (glu) y 1,3-bispiridinpropano (bpp) en agua, se obtiene un MOF que fue el primer ejemplo en el que un polímero de coordinación presenta una isoterma de tipo III para adsorción de CO₂. Este compuesto consiste en un

polímero tridimensional de cobre (II) formado por unidades diméricas en la forma conocida como rueda de molino (paddle-wheel) que genera grandes canales en la dirección del eje *c* cristalográfico (Figura 20, izquierda). Si se analiza la distribución de tamaño de poro se encuentra un máximo centrado a 6 Å. Con relación a las propiedades adsorbentes, este material no adsorbe CH_4 , adsorbe un poco de H_2 pero, sorprendentemente adsorbe bastante CO_2 y además, con una forma de isoterma de tipo III (Figura 20, derecha) que es, sin duda, lo más interesante de este sistema. Esto es debido, entre otras cosas, a la disposición del ligando piridínico en forma de acordeón (Figura 20, centro) que permite que la estructura posea flexibilidad conforme se aumenta la presión.

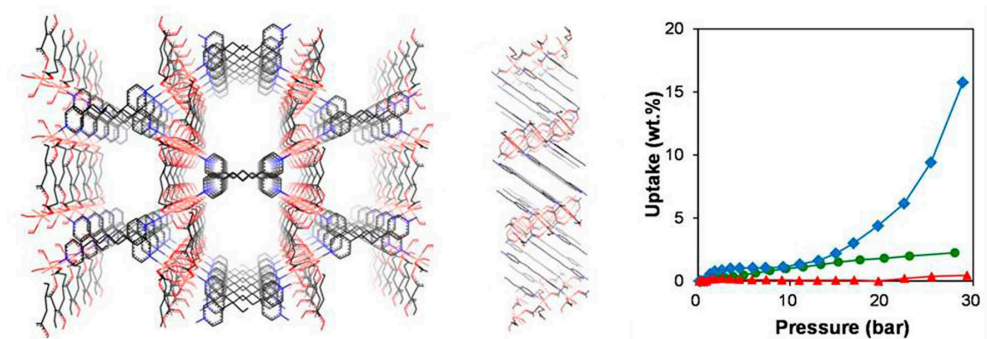


Figura 20. Metal-organic framework selectivo a CO_2 frente a H_2 y CH_4 .

4.3. Magnetismo

Existen numerosos ejemplos de polímeros de coordinación con propiedades magnéticas interesantes. Sin embargo, no todos los MOFs presentan propiedades de imán o, mejor dicho, relajación lenta de la magnetización. Uno de los investigadores con mayor relevancia en este campo es Guillermo Mínguez. Uno de sus últimos resultados en el campo es la síntesis de

una familia de metal-organic frameworks basados en iones lantánidos en los que sus nodos son single-ion magnets (SIMs). Este trabajo supone un gran avance sintético en este campo gracias a la correlación teórico-experimental llevada a cabo en el mismo. En esta familia de materiales, $[\text{Ln}(\text{bipyNO})_4](\text{TfO})_3 \cdot x \text{ solvent}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ y Er ; $\text{TfO} = \text{triflate}$), los iones lantánidos tienen entornos de coordinación de antiprisma cuadrado ideales para su comportamiento como SIM. Las medidas magnéticas (Figura 21) confirmaron la existencia de relajación lenta de la magnetización típica de los denominados single-ion magnets (SIMs), propiedad corroborada mediante modelos teóricos. Además, al sintetizar estos materiales con presencia de aniones en las cavidades de estos polímeros, estudiaron el intercambio aniónico empleando para ello polioxometalatos concluyendo que la presencia de los mismos no interfiere con la relajación lenta de la magnetización. Este trabajo demostró la solidez de sus sistemas y abrió una nueva línea entorno a la incorporación de aniones de forma controlada.

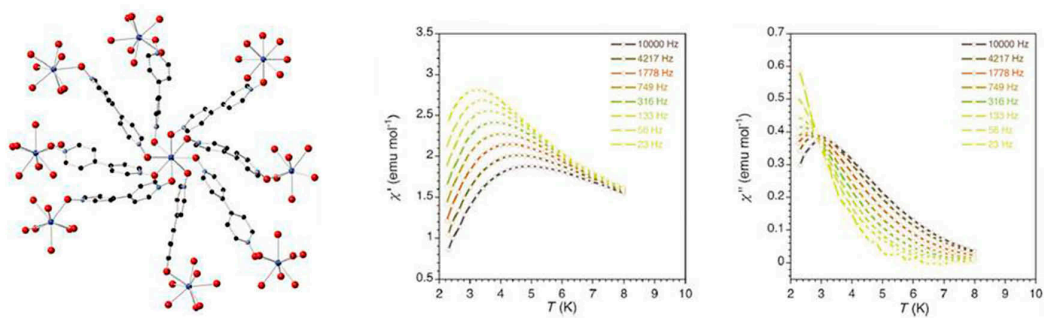


Figura 21. *Perspectiva del $[\text{Ln}(\text{bipyNO})_4](\text{TfO})_3$ y algunas de sus medidas magnéticas.*

4.4. Sensores ópticos

Debido a la gran facilidad en tunear las estructuras y porosidades en los polímeros de coordinación, los MOFs han generado una nueva plataforma para sintetizar sensores fluorescentes y adsorción o separación de gases. La gran mayoría de los estudios se han centrado en la detección de iones metálicos, aniones o moléculas orgánicas a través de la extinción de la fluorescencia o la mejora del material, sin embargo, son pocas las ocasiones en las que se ha estudiado un sensor de pH-fluorescencia. Además, la adsorción y degradación de moléculas de colorante basadas en metal-organic frameworks no había sido estudiada hasta hace poco. Fue el investigador Daofeng Sun,²³ quien presentó un MOF (Figura 22) multifuncional de europio de fórmula $[H_3O][Eu_3(HBPTC)_2(BPTC)(H_2O)_2] \cdot 4DMA$ (UPC-5, UPC = China University of Petroleum (China)) basado en un ligando tetracarboxilato. La intensidad en la luminiscencia del UPC-5 está directamente relacionada con el valor del pH en el rango de 7.5 a 10.0, observándose una relación lineal entre el valor de pH y la intensidad fluorescente. Además, este material fue funcionalizado con Litio generando el nuevo sistema, Li-UPC-5, que posee adsorción dependiente del disolvente y degradación de la rodamina B. Esta degradación

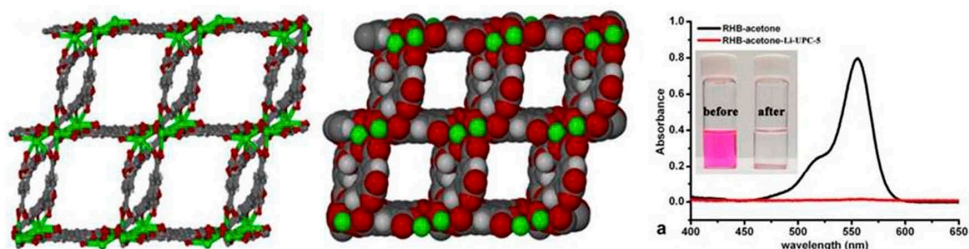


Figura 22. Perspectiva de la red del sistema UPC-5 y variación de sus propiedades ópticas.

tan eficiente o decoloración de la rodamina B con su alta estabilidad y actividad hace que este polímero de coordinación funcionalizado tenga un enorme potencial en el tratamiento de la rodamina B contaminante.

4.5. Medicina

4.5.1. Liberación de fármacos controlada

Una de las estrategias más empleadas por algunos investigadores es sintetizar materiales ya publicados de los que se conoce muy bien su estructura y sus capacidades de adsorción, así como su encapsulación de fármacos debido a la presencia de grandes canales en el seno de la red tridimensional. Esta estrategia es muy sencilla y de gran efectividad a la hora de mejorar la capacidad de transporte de fármacos por parte de estos MOFs, como por ejemplo sucede con el MIL-100 (Fe). Recientemente, el investigador Chia-Her Lin,²⁴ ha presentado un trabajo muy interesante sobre la encapsulación de la aspirina en los poros del material MIL-100 (Fe). El procedimiento seguido fue la inmersión del polímero de coordinación en una disolución saturada de aspirina mostrando una elevada efectividad de carga y una posterior liberación a lo largo de 14 días en una disolución tampón salina de fosfato a 37 °C. El volumen del poro (Figura 23) del MOF fue determinante en la eficiencia de carga de la aspirina teniendo en cuenta las diferencias existentes entre diferentes lotes de la materia a encapsular. Otro enfoque en el uso de MOFs para la liberación de la aspirina puede ser incorporar la aspirina a la estructura del MOF como ligando obteniendo, de esta forma, nuevos materiales MOFs bioactivos. La difusión de la aspirina de estos nuevos materiales es más lenta cuando el medio es ácido que cuando es básico. Estas técnicas de

encapsulación podrían aplicarse a la degradación enzimática e interacciones estomacales.

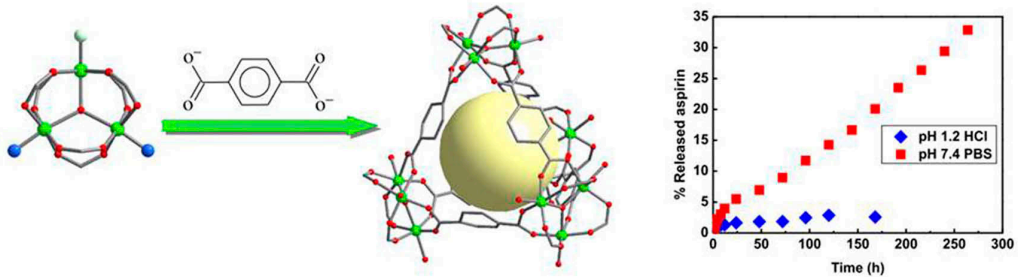


Figura 23. Síntesis, estructura y liberación de la aspirina con el material MIL-100 (Fe).

4.5.2. MOFs terapéuticos

Algunos autores han sintetizado metal-organic frameworks que tienen aplicaciones médicas debido en este caso, no a la liberación de fármacos como en el apartado anterior, sino a que el propio ligando orgánico, que se comporta como linker en la estructura tridimensional, es el agente terapéutico en cuestión. Un claro ejemplo de este tipo de sistemas es el material BioMIL-1 (Figura 24), sintetizado por Christian Serre.²⁵ Este nuevo polímero de coordinación está construido de hierro (no tóxico) y ácido nicotínico, que se comporta como linker y es terapéuticamente activo, con propiedades hipolipemiantes y vasodilatadoras. En este caso, la liberación del agente terapéutico, que es un constituyente de la estructura, se consigue a través de la degradación del material, en condiciones fisiológicas simuladas, permitiendo la liberación de la molécula bioactiva.

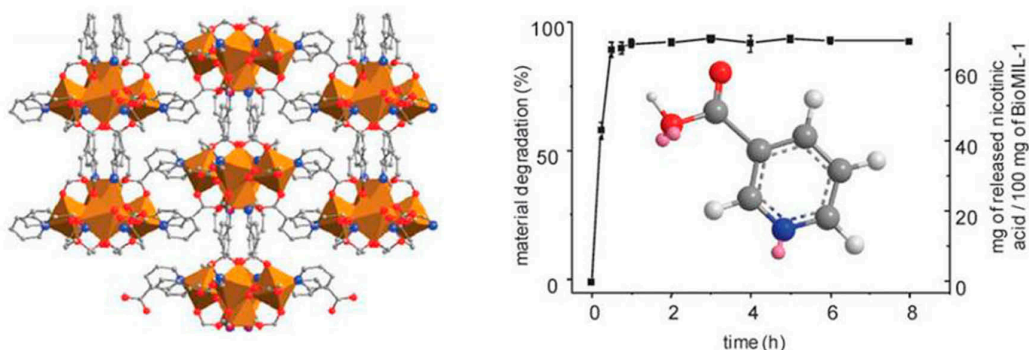
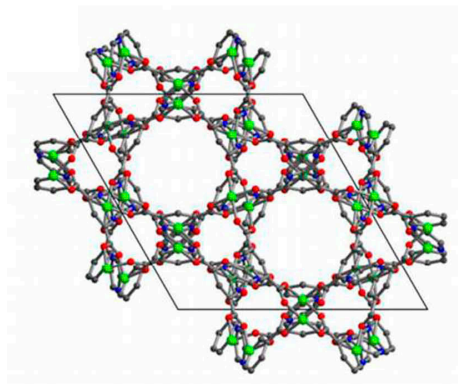


Figura 24. *Perspectiva del material BioMIL-1 y liberación del ácido nicotínico.*

4.6. Catálisis

Otra de las aplicaciones en las que se están utilizando MOFs en los últimos años es la catálisis. Algunos científicos como, por ejemplo, Xian-Ming Zhang,²⁶ sintetizan materiales multifuncionales que, además de presentar buenas propiedades catalíticas, adsorben gases en cantidades más que aceptables. Un ejemplo de este tipo de materiales es uno de los últimos polímeros de coordinación sintetizado por el investigador citado, un derivado del MOF-505 funcionalizado con grupos piridilo. Este material presenta la fórmula $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{G}_x$ (H_4L = ácido 5,5'-(piridina-2,5-diyl)diisoftálico, G = moléculas de disolvente) y ha sido sintetizado mediante rutas solvotermales (Figura 25). Este material presenta tanto meso- como microporosidad. Posee sitios de coordinación del Cu^{II} no saturados así como sitios piridínicos básicos de Lewis, mostrando una gran capacidad de adsorción de CO_2 ($123.4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a 273 K y 1 bar) y alta selectividad por CO_2 frente a N_2 a 273 K. Además, por primera vez el compuesto fue analizado por su actividad catalítica heterogénea para la reacción de cianosilación en condiciones libres de disolventes.



Entry	R ₁	R ₂	Conv. (%) ^b
1	A1 Ph	H	B1 99
2	A2 4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	B2 91
3	A3 2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	B3 86
4	A4 4-ClC ₆ H ₄	H	B4 99
5	A5 1-naphthyl	H	B5 76
6	A6 9-anthryl	H	B6 0
7	A7 2-furylH		B7 96

Figura 25. Reacciones de cianosilación de varios compuestos carbonílicos con TMSCN. Condiciones de reacción: Me₃SiCN (2mmol), aldehído (1mmol), compuesto (0.024mg, 1%mmol), 40°C and 8h, bajo atmósfera de N₂.^b

El compuesto pudo ser reciclado hasta cinco veces con una pérdida de actividad mínima.

4.7. Conductividad

Algunos científicos, como la investigadora Stefania Tanase,²⁷ llevan a cabo estudios sobre conductividad en metal-organic frameworks que, además, presentan más propiedades generando, de tal forma, materiales multifuncionales. Recientemente, ha publicado un material de neodimio y molibdeno basado en ligandos cianuro puente y en el 5-metil-2-pirazinacarboxilato, que presenta interesantes propiedades de conductividad protónica. Este polímero de coordinación (Figura 26) es uno de los pocos ejemplos de materiales basados en cianuro que presenta porosidad elevada, magnetismo, luminiscencia y conductividad. Estructuralmente, presenta grandes canales hidrofílicos llenos de moléculas de agua. Éstos permiten una gran capacidad protónica, de unos 10⁻³ Scm⁻¹. La gran red de enlaces de hidrógeno formada entre

los grupos carboxilato pertenecientes a los ligandos y tanto las moléculas de agua coordinadas como las de cristalización, facilitan esta elevada conductividad protónica. Se realizaron estudios de termogravimetría, espectroscopia FTIR y análisis de PXRD mostrando que bajo calentamiento a 80 °C, las moléculas de agua se eliminan sin que se produzca ningún cambio en la estructura rígida del MOF. Además, calentando el material a 130°C se obtiene una eliminación parcial de las moléculas de agua coordinadas, sin que a estructura original colapse. Estos MOFs activados presentan un incremento de la conductividad más que notable con un aumento sustancial de la humedad relativa. Sus estudios demostraron que el incremento en la conductividad protónica se puede relacionar con la rehidratación de la estructura con moléculas de agua dentro de la red cristalina. La energía de activación de Arrhenius en el proceso de conductividad protónica es baja (37KJ/mol), indicando que los protones "saltan" a través de los canales. El hecho de que este MOF es muy estable bajo condiciones de altas humedad y temperatura lo convierte en un magnífico candidato para su aplicación real.

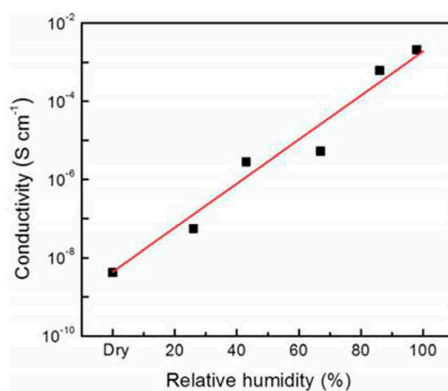
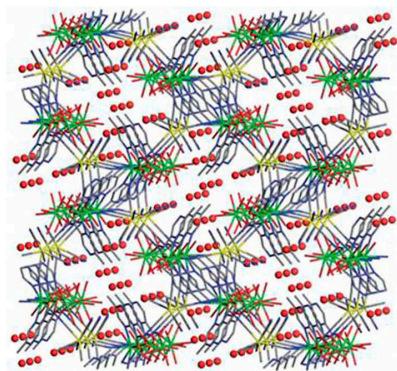


Figura 26. Metal-organic framework que presenta conductividad protónica.

5. Conclusiones

Una vez comprendidos y analizados los puntos anteriores, podemos llegar a la conclusión de que el mundo de los polímeros de coordinación está en auge y su techo aún está por determinar. En los últimos 20 años, este campo ha crecido sin precedentes ya que, si bien inicialmente los estudios se centraron fundamentalmente en las estructuras cristalinas, actualmente, los estudios se centran más en la aplicabilidad de estos materiales para solucionar problemas actuales. Aunque en sus inicios estos sistemas tenían su interés fundamentalmente centrado en la adsorción de gases, actualmente otros campos ganan terreno de forma exponencial frente a esta aplicación. Se han conseguido grandes avances en el almacenaje de metano y en la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77K, sin embargo a temperatura ambiente, no se han conseguido resultados satisfactorios para este gas. Los sistemas flexibles son interesantes, fundamentalmente, para la discriminación selectiva entre gases, aunque aún queda un largo camino por recorrer ajustando los tamaños de poros para cada una de las aplicaciones requeridas. El uso de MOFs con aplicaciones en magnetismo y luminiscencia está avanzando a gran velocidad debido a la facilidad con las que los investigadores pueden "tunear" sus sistemas generando interesantes imanes moleculares o dispositivos ópticos, respectivamente. La catálisis puede llegar a ser, en un futuro muy cercano, una de sus principales aplicaciones. Por último, el uso de los MOFs en los últimos 5 años en el campo médico abre una nueva puerta para el transporte y liberación controlada de fármacos, puerta que no ha hecho más que abrirse y que tiene una prometedora proyección. Por lo tanto, el futuro de estos materiales es realmente brillante y sus aplicaciones más fascinantes están aún por llegar.

6. Bibliografía

- 1 .- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T.L., Yaghi, O.M. (1998). *Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC)*. J. Am. Chem. Soc. 120, 8571–8572.
- 2 .- (a) Carson, C.G., Brown, A.J., Sholl, D.S., Nair, S. (2010). *Sonochemical Synthesis and Characterization of Submicrometer Crystals of the Metal-Organic Framework $Cu[(hfpbb)(H_2hfpbb)_{0.5}]$* . Crystal Growth & Design 11, 4505-4510. (b) Huh, S., Jung, S., Kim, Y., Kim, S.-J., Park, S. (2010). *Two-dimensional metal-organic frameworks with blue luminescence*. Dalton Transactions 39, 1261-1265. (c) Li, Z.-Q., Qiu, L.-G., Xu, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z.-Y., Jiang, X. (2008). *Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $Cu_3(BTC)_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method*. Materials Letters 63, 78-80. (d) Sun, D., Li, Y.-H., Wu, S.-T., Hao, H.-J., Liu, F.-J., Huang, R.-B., Zheng, L.-S. (2011). *An unprecedented (4,24)-connected metal-organic framework sustained by nanosized Ag_{12} cuboctahedral node*. CrystEngComm 13, 7311-7315.
- 3 .- Chesnut, D.J., Plewak, D., Zubieta, J. (2001). *Solid state coordination chemistry of the copper(I)-cyano-organodiimine system. Two- and three-dimensional copper cyanide phases incorporating linear dipodal ligands*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001, 2567-2580.
- 4 .- Laudise, R.A. (1987). *Hydrothermal Synthesis of Crystals*. Chemical and Engineering News, 65, 30-43.
- 5 .- Colacio, E., Dominguez-Vera, J.M., Lloret, F., Moreno Sanchez, J.M., Kivekas, R., Rodriguez, A., Sillanpa. R. (2003). *Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Two-Dimensional Homo- and Heterometallic Cyanide-Bridged Complexes: $[Cu_2(CN)_2(bpym)]$ and $[Fe(bipy)_2(CN)_4Cu_2]$* . Inorg. Chem. 42, 4209-4214.
- 6 .- Ni, Z., Masel, R.I. (2006). *Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis*. J. Am. Chem. Soc. 128, 12394-12395.
- 7 .- Lu, W., Wei, Z., Gu, Z.-Y., Liu, T.-F., Park, J., Park, J., Tian, J. Zhang, M., Zhang, Q., Gentle T., Boscha, M., Zhou, H.-C. (2014). *Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design*. Chem. Soc. Rev., 43, 5561-5593.
- 8 .- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2002). *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage*. Science 2002, 295, 469-472.
- 9 .- Furukawa, J., Kim, N.W., Ockwig, M.O, Yaghi, O.M. (2008). *Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline Metal-Organic Frameworks and Polyhedra*. J.Am.Chem.Soc., 130, 11650–11661.

- 10 .- Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surble, S., Margiolaki, I. (2005). *A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area*. *Science*, 309, 2040–2042.
- 11 .- Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga S., Lillerud, K.P. (2008). *A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850–13851.
- 12 .- Chui, S.S.-Y., Lo, S.S.-M., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D. (1999). *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$* . *Science*, 283, 1148–1150.
- 13 .- Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O’Keeffe M., Yaghi, O.M. (2004). *A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals*. *Nature*, 427, 523–527.
- 14 .- Ferey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surble, S., Dutour, J., Margiolaki, I. (2004). *A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 6296–6301.
- 15 .- Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., Behrens, P. (2011). *Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals*. *Chem.-Eur.J.*, 17, 6643–6651.
- 16 .- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.O., Hupp, J.T. (2012). *Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?* *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 15016–15021.
- 17 .- Yang, C.S., Champness, N.R., Lin, X., Blake, A.J., Lewis, W., Schröder, M. (2011). *High capacity gas storage by a 4,8-connected metal–organic polyhedral framework*. *Chem. Commun*, 47, 4487–4489.
- 18 .- Friscic, T., Fabian, L. (2009). *Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)*. *CrystEngComm*, 2009, 11, 743–745.
- 19 .- Kitaura, R., Fujimoto, K., Noro, S., Kondo, M., Kitagawa, S. (2002). *A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: $[Cu_2(pzdc)_2(dpyg)]_n$* . *Angew. Chem.* 114, 141–143.
- 20 .- Rodríguez-Diéguez, A. (2016). *Metal-Organic Frameworks based on 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine ligand*. 2016, resultados no publicados.
- 21 .- Arcís-Castillo, Z., Muñoz-Lara, F.J., Muñoz, M.C., Aravena, D., Gaspar, A.B., Sanchez-Royo, J.F., Ruiz, E., Ohba, M., Matsuda, R., Kitagawa, S., Real, J.A. (2013). *Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer*. *Inorg. Chem.* 52, 12777–12783.
- 22 .- Seco, J.M., Fairen-Jimenez, D., Calahorra, A.J., Mendez-Linan, L., Perez-Mendoza, M., Casati, N., Colacio, E., Rodriguez-Dieguez, A. (2013).

Modular structure of a robust microporous MOF based on Cu₂ paddle-wheels with high CO₂ selectivity. Chem. Commun., 49, 11329-11331.

23 .- Meng, Q., Xin, X., Zhang, L., Dai, F., Wang, R., Suna, D. (2015). *A Multifunctional Eu MOF as a fluorescent pH sensor and exhibiting highly solvent-dependent adsorption and degradation of rhodamine B.* DOI:10.1039/C5TA04989J

24 .- Singco, B., Liu, L.-H., Chen, Y.-T., Shih, Y.-H., Huang, H.-Y., Lin, C.-H. (2015). *Approaches to drug delivery: Confinement of aspirin in MIL-100(Fe) and aspirin in the de novo synthesis of metal-organic frameworks.* Microporous and Mesoporous Materials, DOI:10.1016/j.micromeso.2015.08.017.

25 .- Miller, S.R., Heurtaux, D., Baati, T., Horcajada, P., Greneche, J.-M., Serre, C. (2010). *Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules.* Chem. Commun, 46, 4526-4528.

26 .- Dang, Q.-Q., Zhan, Y.-F., Duan, L.-N., Zhang, X.-M. (2015). *A pyridyl-decorated MOF-505 analogue exhibiting hierarchical porosity, selective CO₂ capture and catalytic capacity.* Dalton Transactions, DOI: 10.1039/C5DT01943E.

27 .- Gao, Y., Broersen, R., Hageman, W., Yan, N., MittelmeijerHazeleger, M.C., Rothenberg, G., Tanase, S. (2015). *High proton conductivity in cyanide-bridged metal-organic frameworks: understanding the role of water.* Journal of Materials Chemistry A, DOI: 10.1039/c5ta05280g.