

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**APLICACIONES DE POLÍMEROS DE
COORDINACIÓN POROSOS AVANZADOS EN
PROCESOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL**

Programa Oficial de Doctorado en Química

ELENA LÓPEZ MAYA

Granada, 2016

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autora: Elena López Maya
ISBN: 978-84-9125-982-4
URI: <http://hdl.handle.net/10481/44084>

La doctoranda Elena López Maya y los directores de la tesis Jorge Andrés Rodríguez Navarro y Elisa Barea Martínez, garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 24 de Mayo de 2016

La Doctoranda

Fdo.: Elena López Maya

Los Directores de la Tesis

Fdo.: Jorge Andrés Rodríguez Navarro
Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada

Fdo.: Elisa Barea Martínez
Profesora Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada

ABREVIATURAS

AChE: acetilcolinesterasa

CNTs: nanotubos de carbono

COVs: compuestos orgánicos volátiles

CTAB: bromuro de hexadeciltrimetilamonio

CUS: centros insaturados en la esfera de coordinación

CWAs: agentes de guerra química

DES: dietilsulfuro

DIFP: diisopropilfluorofosfato

DMMP: dimetilmetilfosfato

DRX: difracción de rayos X de monocristal

DRXP: difracción de rayos X en polvo

EDX: espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

FTIR: espectroscopia infrarroja

^1H RMN: espectrometría de resonancia magnética nuclear de protones (δ),

^{31}P MAS RMN: resonancia magnética nuclear de ^{31}P de sólidos con giro en ángulo mágico

H₃btc = ácido benceno 1,3,5-tricarboxílico

H₂bdc: ácido 1,4-benzenodicarboxílico

H₂bdc-NH₂: ácido 2-amino-1,4-benzenodicarboxílico

H₃btb = ácido 1,3,5-tris(4-carboxifenil) benceno

H₂bpdc = ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico

H₂cped = ácido 1,4-bis(2-[4-carboxifenil]etnil)benceno

map: 4-(metilamino)piridina

MNPs: nanopartículas metálicas

PCP: polímeros de coordinación porosos

POMs: polioxometalatos

PSD: desprotección post-sintética

PSE: procesos post-sintéticos de intercambio iónico

PSM: modificación post-sintética

PTMs: modificaciones postraduccionales

SBU: unidades secundarias de construcción

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

TFA: ácido trifluoro acético

ÍNDICE

Resumen	1
Summary	5
Capítulo 1: Polímeros de coordinación porosos avanzados	9
1.1. Introducción	11
1.2. Modificación post-sintética en PCPs	15
1.3. Diferentes metodologías de modificación post-sintéticas en PCPs	21
1.3.1. PSM en el ligando orgánico espaciador	22
<i>PSM Covalente</i>	22
<i>PSM Dativa</i>	23
<i>Combinación de PSM dativa y covalente</i>	24
<i>Desprotección post-sintética</i>	25
1.3.2. PSM en las unidades de construcción secundarias (SBUs)	26
<i>Sustitución de ligandos lábiles</i>	27
<i>Reactividad en la parte aniónica de las SBUs</i>	28
<i>Oxidación/reducción de los centros metálicos</i>	28
<i>Intercambio de los iones metálicos o los ligandos</i>	29
1.3.3. Intercambio iónico	30
1.3.4. Encapsulación de nanopartículas	31
1.3.5. Creación de defectos en PCPs	32
<i>Creación de defectos durante la síntesis del PCP</i>	33
<i>Defectos post-sintéticos</i>	34
1.4. PCPs avanzados para aplicaciones de remediación ambiental	35
1.5. Nuestra investigación	41
1.5.1. PCPs para la separación de gases	42
1.5.2. PCPs para la captura de COVs	44
1.6. Objetivos	46
Referencias bibliográficas	48

Capítulo 2: Introducción de defectos en PCP para la captura de CO₂ y SO₂	53
2.1. Introducción	55
2.1.1. Emisiones de CO ₂ y SO ₂	55
2.1.2. PCPs como adsorbentes de CO ₂ y SO ₂	61
2.2. Introducción de defectos para la captura de CO ₂	63
2.2.1. Discusión de los resultados	65
<i>Síntesis y caracterización estructural</i>	66
<i>Ensayos de estabilidad térmica</i>	72
<i>Propiedades de adsorción</i>	73
2.3. Introducción de defectos para la captura de SO ₂	81
2.3.1. Discusión de los resultados	83
<i>Síntesis y caracterización estructural</i>	83
<i>Propiedades de adsorción</i>	86
<i>Cálculos teóricos</i>	96
2.4. Conclusiones	100
Referencias bibliográficas	101
Capítulo 3: PCPs para la degradación de agentes de guerra química	103
3.1. Introducción	105
3.1.1. Agentes de guerra química	105
3.1.2. PCPs como catalizadores heterogéneos	111
<i>Catálisis en el ligando orgánico</i>	113
<i>Catálisis en el poro</i>	114
<i>Catálisis en la SBU metálica</i>	114
3.2. Modificaciones post-sintéticas en el UiO-66	118
3.2.1. Discusión de los resultados	120
<i>Síntesis de los materiales</i>	120
<i>Funcionalización de los materiales UiO-66</i>	121
<i>Ensayos de estabilidad térmica y propiedades de adsorción</i>	123
<i>Propiedades catalíticas</i>	124
<i>Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa</i>	138

	<i>Integración de os materiales en tejidos de fibroína de seda</i>	141
3.3.	Estudio de la funcionalización y la longitud del ligando orgánico en las propiedades catalíticas de PCPs de Zr	147
3.3.1.	Discusión de los resultados	148
	<i>Síntesis y funcionalización de los materiales</i>	148
	<i>Caracterización estructural y propiedades de adsorción</i>	149
	<i>Propiedades catalíticas</i>	153
3.4.	Conclusiones	156
	Referencias bibliográficas	158
Capítulo 4: Síntesis y actividad catalítica de híbridos[Cu₃(benceno-1,3,5-tricarboxilato)₂]@polioxometalatos		161
4.1.	Introducción	163
4.2.	Incorporación de polioxometalatos catalíticamente activos en el HKUST-1	165
4.2.1.	Discusión de los resultados	166
	<i>Síntesis de los materiales</i>	166
	<i>Caracterización de los materiales</i>	170
	<i>Propiedades catalíticas</i>	173
4.3.	Conclusiones	177
	Referencias bibliográficas	179
Conclusiones		181
Conclusions		183
Anexo A: Detalles Experimentales		185
Anexo B: Lista de publicaciones relacionadas con esta Tesis		217

Resumen

En las últimas décadas, el desarrollo de nuevas tecnologías más limpias y respetuosas con el medio ambiente esta siendo el centro de atención de numerosos laboratorios de investigación tanto académicos como industriales. Se están buscando nuevos procesos en los que las condiciones de trabajo sean más moderadas y se minimice su impacto ambiental. En este sentido, las propiedades adsorbentes y catalíticas de los materiales porosos en general y las zeolitas en particular juegan un papel muy importante en la mejora de un gran número de procesos industriales con un mercado anual que ronda los 300.000 millones de euros. La gran importancia de las zeolitas ha hecho que se despertara el interés por la búsqueda de materiales alternativos que complementaran o mejoraran sus propiedades. Fruto de este interés, ha sido el desarrollo desde los años 90, de un nuevo campo de investigación dedicado a los polímeros de coordinación porosos (PCPs), también conocidos como MOFs (del inglés, *Metal Organic Frameworks*). Los PCPs se caracterizan por poseer una red estructural definida por iones metálicos conectados entre sí por ligandos espaciadores, de forma que se genere un entramado ordenado de canales y cavidades, dentro de los que se pueden alojar moléculas huésped. Una de las principales ventajas que presentan los PCPs es la posibilidad de modular las propiedades estructurales y/o las propiedades físico-químicas del material resultante mediante una selección adecuada del centro metálico y del espaciador orgánico, lo que abre la posibilidad de desarrollar materiales para aplicaciones específicas como, por ejemplo, el almacenamiento, separación y purificación de gases, la catálisis heterogénea selectiva, la liberación controlada de fármacos, etc. Asimismo, debido a la enorme versatilidad de estos materiales, también se han explorado nuevas metodologías basadas en la modificación post-sintética del material, para obtener PCPs avanzados con propiedades mejoradas.

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral, utiliza la funcionalización pre-sintética y modificación post-sintética de algunos polímeros de coordinación porosos con el fin de modular sus propiedades y conseguir así, materiales adecuados para ser utilizados en procesos de remediación ambiental, particularmente, en procesos de captura y/o degradación de gases nocivos para nuestro entorno y salud. En concreto, se han

investigado los siguientes aspectos: *i*) introducción controlada de defectos e intercambio iónico de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_X})_6]$ ($\text{H}_2\text{BDP} = 1,4\text{-bis}(1\text{H-pirazol-4-il})\text{benceno}$) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$ con el fin de mejorar sus propiedades de captura de CO_2 y SO_2 ; *ii*) mejora de las propiedades catalíticas de PCPs de zirconio(IV) en procesos de degradación hidrolítica de agentes de guerra química mediante dopaje con centros ácidos o básicos; y *iii*) estudio de la actividad catalítica de híbridos $[\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2]@\text{polioxometalatos}$ en reacciones de degradación (oxidación e hidrólisis) de agentes de guerra química.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, uno de los aspectos en los que se ha centrado este trabajo de investigación ha sido el desarrollo de estrategias para la mejora de las propiedades adsorbentes de MOFs en la captura de gases de efecto invernadero y/o contaminantes. En el capítulo 2, se presentan diferentes estrategias para optimizar las propiedades adsorbentes del PCP $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ frente a la captura de CO_2 y SO_2 . En primer lugar, se estudia el efecto de la modificación presintética de los MOFs mediante la introducción de grupos funcionales amino e hidroxilo en el anillo bencénico del ligando H_2BDP , con el consiguiente aumento de la polaridad de la estructura porosa de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_NH}_2)_6]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_OH})_6]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$ con respecto al MOF original $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$. Para los materiales donde $\text{X} = \text{H}$ y NH_2 , el tratamiento post-sintético con KOH conduce a la eliminación parcial de los ligandos orgánicos y a la introducción de cationes K^+ en los poros de las matrices porosas, que dan lugar a materiales $\text{K}[\text{Ni}_8(\text{OH})_5(\text{EtO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_X})_{5,5}]$ $([\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{5,5}]@\text{K})$. Por otro lado, el mismo tratamiento con KOH en el sistema $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, origina un material en el que la pérdida de ligandos y la incorporación de cationes K^+ que se produce es mayor que en los materiales anteriores, además, en este sistema, el grupo fenol se desprotona dando lugar al material de $\text{K}_3[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{EtO})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{BDP_O})_5]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_{5,5}]@\text{K}$. Debe destacarse que todos los materiales defectuosos mantienen la topología de la red original. Además, se ha demostrado que la pérdida de conectores conduce a un aumento en la accesibilidad de su estructura porosa, lo que unido al aumento de la basicidad de los

clústeres metálicos da lugar a un aumento significativo de la afinidad y capacidad en la captura de CO₂.

Asimismo, y con el objetivo de capturar dióxido de azufre de forma selectiva se ha aprovechado la presencia de cationes K⁺ extra-red en los materiales defectuosos [Ni₈(BDP-X)_{6-x}]@KOH para realizar una reacción de intercambio iónico con Ba²⁺ y obtener así, los materiales [Ni₈(BDP-X)_y]@Ba(OH)₂. La caracterización de estos materiales revela la existencia de Ba²⁺ en dos formas distintas, tanto como nanopartículas de Ba(OH)₂ cocrystalizado como cationes Ba²⁺ extra-red. Los resultados experimentales de cromatografía de gas inversa, y medidas de las curvas de ruptura ponen de manifiesto que los sucesivos tratamientos post-sintéticos con KOH seguido del intercambio iónico con Ba²⁺ dan lugar a un aumento significativo en la selectividad y capacidad de adsorción de SO₂.

Los capítulos 3 y 4 describen los resultados de la posible aplicación de PCPs en procesos de captura y degradación catalítica de compuestos orgánicos volátiles de alta toxicidad, particularmente, gases de guerra química.

El capítulo 3 se ha enfocado en la mejora de las propiedades catalíticas de tipo fosfotriesterasa de MOFs robustos de Zr(IV) de tipo [Zr₆O₄(OH)₄L₆] (L= ácido 1,4-benzenodicarboxílico) **UiO-66**, **UiO-67** y **PIZOF**. Con esta finalidad se ha explorado el impacto en la actividad catalítica de estos sistemas, de la presencia de defectos, centros básicos o ácidos. Los resultados obtenidos muestran que el dopaje de las redes tipo UiO-66 con grupos funcionales amino en el anillo bencénico de los conectores orgánicos junto con la introducción de alcóxidos de litio en los clústeres metálicos dan lugar a un aumento sinérgico en su actividad catalítica en reacciones de degradación hidrolítica de enlaces C-Cl, P-O y P-F característicos de las moléculas de agentes de guerra química.

Por otra parte, se ha demostrado que es posible la integración de estos materiales en mallas de fibroína de seda con el fin de probar la posible utilidad de estos sistemas para generar tejidos funcionales que combinen permeabilidad al aire junto con propiedades catalíticas de degradación de compuestos extremadamente tóxicos.

Por último, el capítulo 4 se centra en el estudio de la influencia del tamaño y la composición química de composites de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = benceno 1,3,5-tricarboxilato) **HKUST-1** con aniones polioxometalato (POMs) **HKUST-1@POM** en su actividad catalítica. La actividad catalítica de los diferentes materiales **HKUST-1@POM** sintetizados se ha ensayado en reacciones de degradación oxidativa y/o hidrolítica de agentes de guerra química. Los resultados obtenidos en la reacción de oxidación del modelo de gas vesicante, dietilsulfuro (DES), han demostrado que el catalizador heterogéneo con mejores propiedades catalíticas es el que está formado por un polioxometalato que contiene el ion Mn(II). Sin embargo, los resultados obtenidos para la reacción de hidrólisis del modelo de gas nervioso diisopropilfluorofosfato (DIFP), así como para el modelo de gas vesicante 2-cloroetiltilsulfuro (CEES) demuestran que ninguno de los materiales híbridos **HKUST-1@POM** mejora significativamente la actividad catalítica del **HKUST-1**.

En resumen, en esta Tesis Doctoral, se han mostrado diferentes estrategias que permiten modular las propiedades adsorbentes y/o catalíticas de PCPs.

Summary

In the last decades, the development of cleaner and sustainable technologies has been steadily gaining attention of both, industrial and academic communities. To achieve this objective, we are searching for new processes operating at milder conditions and tightening pollution control. In this sense, adsorptive and catalytic properties of porous materials, particularly, zeolites play an important role in the improvement of a large number of industrial processes with an annual global market of around 300,000 million euros. Despite the excellent results obtained with zeolites, there is a growing interest in developing alternative materials with improved properties. One example of this effort has been the development, in the late 90's, of a new class of compounds known as Porous Coordination Polymers (PCPs, also called MOFs: Metal Organic Frameworks). MOFs' frameworks are built from metal ions interconnected by organic linkers, giving rise to an ordered structure of channels and cavities accessible to guest molecules. One of the main advantages of PCPs relies on their rational design. PCPs exhibit remarkable compositions diversity and structural tenability as they can be constructed from a broad variety of metal centres and organic linkers. This possibility allows developing materials for specific applications as storage, separation and purification of gases, selective heterogeneous catalysis, drug delivery, etc. Furthermore, a great versatility of post-synthetic modifications can further improve the diversity of PCPs in terms of structures and functions.

The work presented in this PhD Thesis is based on the study of pre-synthetic and post-synthetic functionalization of some representative MOFs in order to tune their properties and obtain suitable materials to be used for environmental remediation processes, principally, in the capture and/or catalytic degradation of harmful gases. In particular, we have investigated the following aspects: *i*) introduction of defects and ion exchange processes in the $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_X})_6]$ ($\text{H}_2\text{BDP_X} = 1,4\text{-bis}(1H\text{-pyrazole-4-il)benzene-2-X}$; $\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$ materials in order to improve their adsorption properties towards the capture of CO_2 and SO_2 ; *ii*) improvement of the catalytic properties of a series of PCPs based on zirconium (IV) in the hydrolytic degradation of chemical warfare agents by doping them with acidic or basic centres; and *iii*) study of the

catalytic activity of $[\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2]@\text{polioxometalate}$ hybrid materials in the degradation (oxidation and hydrolysis) of chemical warfare agents.

Taking into account the above considerations, we have focused this research on the development of strategies for improving the adsorptive properties of MOFs in the capture of greenhouse and/or pollutant gases. Chapter 2 is devoted to present different strategies to optimize the adsorptive properties of the $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ material for CO_2 and SO_2 capture. First, the effect of the pre-synthetic modification of MOFs is studied by means of introducing amino and hydroxyl functional groups on the benzene ring of the H_2BDP ligand, in order to increase the polarity of the pore surface of the $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_NH}_2)_6]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ and $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_OH})_6]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$ materials compared to the pristine $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ MOF. In a second step, we have modified the $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{NH}_2$ and OH) materials by post-synthetic treatment with an excess of KOH in ethanol. In the case of $\text{X} = \text{H}, \text{NH}_2$, this treatment leads to partial removal of the organic linkers, deprotonation of coordinated water molecules and introduction of extraframework cations giving rise to materials of $\text{K}[\text{Ni}_8(\text{OH})_5(\text{EtO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_X})_{5,5}]$ ($[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{5,5}]@\text{K}$) formulation. By contrast, the same treatment with KOH in the $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$ system, enclosing the more acidic phenol residues, leads to a new material containing a larger fraction of missing linker defects and extraframework cations as well as phenolate residues giving rise to the defective $\text{K}_3[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{EtO})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_O})_5]$ ($[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@\text{K}$) material. It should be highlighted that all materials preserve the original *fcu* topology. Moreover, the introduction of missing linker defects leads to a significant increase in affinity and adsorption capacity of CO_2 .

Furthermore, in order to capture SO_2 , we have exchange of extraframework K^+ cations by Ba^{2+} cations to yield the $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@\text{Ba}(\text{OH})_2$ materials. The characterization of these materials show the presence of Ba^{2+} in two forms, as nanoparticles of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ co-crystallized with the MOF particles and as extraframework Ba^{2+} cations. Moreover, the results obtained by pulse gas chromatography at variable temperature, and the measurement of the breakthrough curves showed that the successive post-synthetic modifications with KOH and the ulterior ion exchange with Ba^{2+} are responsible for a

significant increment of SO₂ adsorption and a selective capture of SO₂ from flue gas exhausts.

Chapters 3 and 4 are devoted to the possible application of PCPs in the capture and catalytic degradation of highly toxic volatile organic compounds, particularly chemical warfare gases.

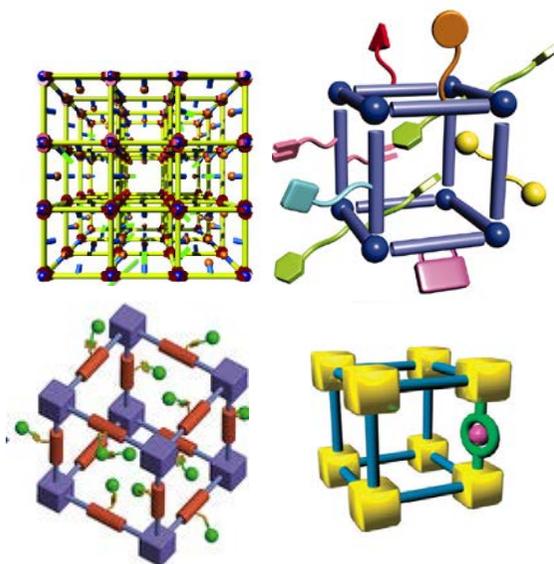
Chapter 3 is focused on improving the phosphotriesterase catalytic activity of robust MOFs based on Zr (IV) [Zr₆O₄(OH)₄L₆] (L= 1,4-benzenedicarboxylic acid, 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid or 1,4-bis(2-[4-carboxylphenyl]ethynyl)benzene) **UiO-66**, **UiO-67** and **PIZOF**. For this purpose, we have tested the impact of the presence of missing linkers and basic or acid centers on the catalytic activity of these systems. The results show that the lithium alkoxide doped zirconium(IV) metal-organic frameworks show improved catalytic activity in the hydrolytic degradation of chemical warfare agents containing P-F, P-O and C-Cl bonds. Moreover, we also demonstrate that it is possible to integrate these materials onto textiles, thereby combining air permeation properties of the textiles with the self-detoxifying properties of the catalytically active metal-organic frameworks.

Finally, Chapter 4 focuses on the influence of size and chemical composition on the catalytic activity of a series of (**HKUST-1@POM**) composites based on [Cu₃(btc)₂(H₂O)₃] (btc = benzene 1,3,5-tricarboxylate) (**HKUST-1**) encapsulating polyoxometalate anions (POMs). The catalytic activity of different **HKUST-1@POM** materials has been tested towards degradation reactions (oxidative or hydrolytic) of chemical warfare agents. The results regarding the oxidation of mustard gas model, diethylsulfide (DES), have demonstrated that the heterogeneous catalyst containing polyoxometalate and Mn(II) ions show the best catalytic performance. However, the hybrid materials **HKUST-1@POM** were found to display no significant improvement on the hydrolytic degradation reaction, of the nerve gas model diisopropylfluorophosphate (DIFP) and the vesicant gas model 2-chloroethylethylsulfide (CEES), in comparison to pristine **HKUST-1**.

In summary, in this PhD Thesis, we have shown different pre-synthetic and post-synthetic strategies leading to significant modulation of the adsorptive and/or catalytic properties of PCPs.

CAPITULO 1

POLIMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS AVANZADOS



1.1. Introducción

Los materiales porosos, han atraído siempre la atención de los investigadores por el interés que despierta la obtención de espacios nanométricos y la posible aparición de nuevos fenómenos en su interior. Por otro lado, desde el punto de vista comercial estos materiales tienen aplicaciones en áreas tan diversas como la agricultura, la medicina, la ciencia de los materiales o la química, entre otras.¹

Desde la antigüedad, es bien conocida la existencia en la naturaleza de materiales porosos, tales como los materiales carbonosos o las zeolitas. Así, se sabe que la madera carbonizada se usaba como absorbente médico en el antiguo Egipto y que en el año 400 a. C. Hipócrates recomendaba filtrar con carbón el agua para beber. Mucho tiempo después, en 1756, Cronstedt² descubrió un mineral que al calentarlo desprendía vapor de agua lo que condujo a su denominación como *zeo lithos*. Posteriormente, estos minerales han sido considerados materiales de gran importancia económica, debido a su amplia utilización en numerosas áreas de la industria, la agricultura y la remediación del medio ambiente (Figura 1.1).



Figura 1.1. Materiales porosos clásicos y sus aplicaciones.

En este contexto, los científicos motivados por la gran cantidad de aplicaciones que involucraban materiales porosos naturales dedicaron sus esfuerzos al desarrollo de materiales porosos artificiales. Asimismo, entendieron que los compuestos sintéticos

presentarían mayores ventajas en comparación con los compuestos porosos naturales, ya que el control de las condiciones de reacción abría el camino a la síntesis de productos dotados de las propiedades deseadas.

Durante las últimas décadas, se han desarrollado una gran variedad de materiales porosos. Una parte importante de estos materiales la constituyen los polímeros de coordinación porosos (PCPs). La primera publicación que introdujo el término polímero de coordinación data de 1916,³ aunque ya en 1897 Hofmann y Küssert habían acuñado el concepto de *framework* relacionado con el esqueleto estructural.⁴ Sin embargo, estos conceptos no se verificaron totalmente hasta la elucidación de las estructuras cristalinas correspondientes. Así, los avances en Cristalografía de rayos X fueron decisivos para el desarrollo de los polímeros de coordinación.⁵

Gracias a estos avances, en la década de 1960 los polímeros de coordinación eran bien conocidos y existían bastantes publicaciones sobre estos materiales.^{6,7} En 1965, se publicaba uno de los trabajos pioneros sobre los polímeros de coordinación porosos. En esta contribución, E. A. Tomic⁸ describe la síntesis y estabilidad térmica de polímeros de coordinación porosos de alto peso molecular basados en metales como zinc, níquel, hierro, aluminio (pero también de torio y uranio) empleando como ligandos ácidos carboxílicos aromáticos di o tetravalentes. Sin embargo, fue a partir de los años 90 cuando aumentó de forma exponencial la investigación sobre este tipo de materiales, y se describieron algunos ejemplos de redes con microporos funcionales. En 1990, Robson y colaboradores⁹ presentaron un polímero de coordinación poroso $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)]^{\text{n}+}$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} = 4,4',4'',4'''$ - tetracianotetrafenilmetano) capaz de intercambiar aniones. Por otro lado, los procesos catalíticos del PCP $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ ($4,4'\text{-bipy} = 4,4'\text{-bipiridina}$) fueron estudiados por Fujita y colaboradores¹⁰ en 1994.

Posteriormente, a mediados de la década de los 90, surge con fuerza, debido al interés en estos materiales y sus aplicaciones, la denominación más extendida en la actualidad: Redes Metalorgánicas (del inglés, *Metal-Organic Frameworks*, MOFs), siendo el investigador O. M. Yaghi¹¹ el primero en emplear el término MOF en el año 1995 al conseguir sintetizar un compuesto tridimensional de cobre $\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{1.5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$ formado por redes

interpenetradas. En la presente Tesis Doctoral, se utilizarán indistintamente los términos “red metalorgánica” (MOF) y “polímero de coordinación poroso” (PCP).

A partir de finales de los años 90, este campo de investigación se ha visto impulsado de forma significativa gracias a los trabajos de los grupos del Prof. O. M. Yagui,¹² del Prof. S. Kitagawa^{13,14} y del Prof. G. Ferey,¹⁵ siendo sus publicaciones esenciales para la inmersión de cualquier investigador en la temática. En la Figura 1.2, se muestran algunos ejemplos de las estructuras de MOFs más representativas de estos grupos de investigación.

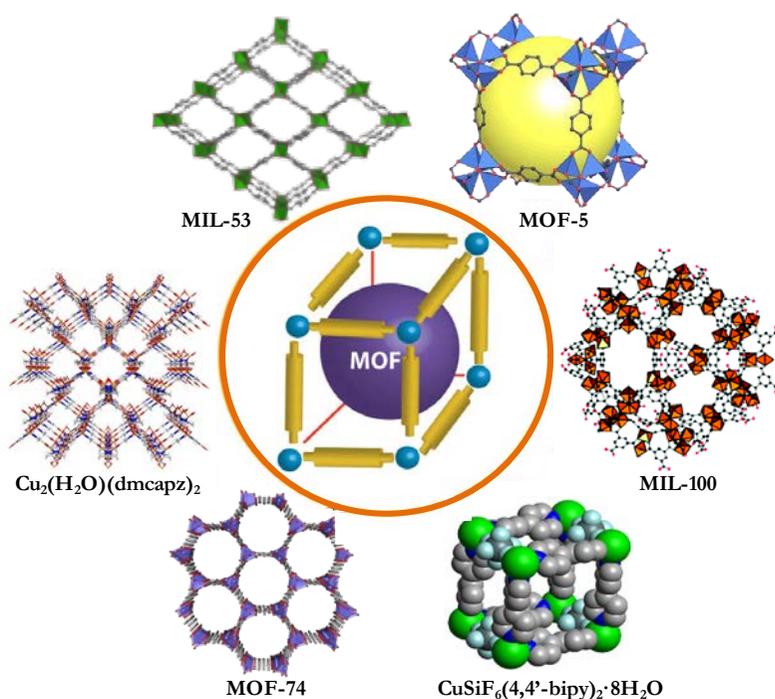
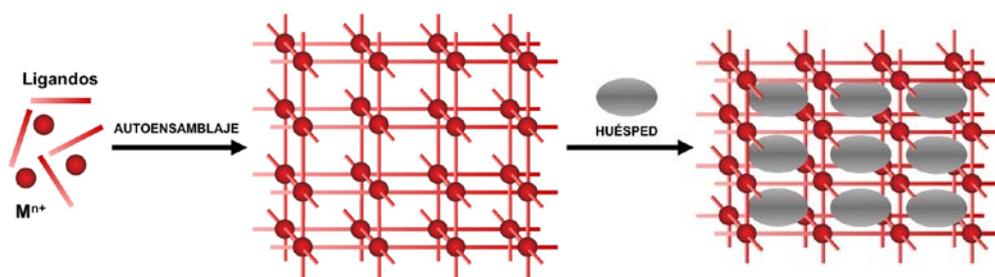


Figura 1.2. Estructuras tridimensionales de algunos de los MOFs más representativos.

Según lo explicado anteriormente, los MOFs o PCPs son un nuevo tipo de materiales porosos cristalinos constituidos por iones metálicos que se enlazan a espaciadores orgánicos de tal forma que se genera una red abierta accesible a moléculas huésped (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Representación esquemática de la formación de un PCP y del proceso de reconocimiento molecular.

Los PCPs poseen algunas características que las distinguen de las de los materiales porosos clásicos (ej. zeolitas y carbones), tales como: *i*) estructuras porosas bien ordenadas que muestran comportamientos dinámicos y flexibles en respuesta a moléculas huésped; *ii*) carácter funcionalizable de la superficie de los poros, lo que origina propiedades catalíticas selectivas; y *iii*) esqueleto estructural que, gracias a la presencia de iones metálicos, puede presentar propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, etc. Todas estas propiedades son de gran interés para el desarrollo de materiales multifuncionales avanzados de potencial impacto social. Además, gracias a la posibilidad que ofrece la química reticular, se pueden diseñar las paredes de las cavidades de los PCPs y generar una amplia variedad de estructuras porosas con determinadas características topológicas.¹⁶

La selección adecuada del centro metálico y del espaciador orgánico permitirá modular las propiedades estructurales y/o las propiedades físico-químicas del compuesto resultante. Así, por ejemplo, la incorporación de espaciadores orgánicos con diferentes longitudes permitirá modificar el tamaño de las cavidades del PCP resultante. Además, si dichos espaciadores orgánicos se funcionalizan con diferentes sustituyentes químicos (grupos metilo, carboxilo, hidroxilo, amino, etc.), se obtendrán PCPs cuyas cavidades tendrán diferentes propiedades químicas debido a la presencia de dichos grupos en su superficie. Por ejemplo, la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de los poros dará lugar a cavidades con propiedades hidrofílicas, mientras que la ausencia de estos grupos o la presencia de grupos alquilo darán lugar a cavidades hidrofóbicas. Gracias a la posibilidad de incorporar estos grupos químicos en los espaciadores orgánicos, los poros del PCP resultante tendrán un carácter funcionalizable, determinando las propiedades adsorbentes y

catalíticas selectivas de estos materiales porosos. Por otra parte, el uso de diferentes iones metálicos permitirá conferir a estos PCPs diferentes propiedades tanto estructurales, dependiendo de la geometría de coordinación usual del centro metálico, como físico-químicas, tales como propiedades magnéticas (iones metálicos con electrones desapareados), eléctricas, ópticas y catalíticas (actividad redox, ligandos lábiles).^{17,18}

Por tanto, la enorme versatilidad de estos materiales ha llevado al desarrollo de nuevas metodologías para obtener PCPs avanzados con propiedades mejoradas, como la obtención de PCPs en forma de nanopartículas,¹⁹ la utilización de metaloligandos quirales como bloques de construcción²⁰ o la modificación post-sintética del material.²¹

Esta Tesis doctoral se centra en las modificaciones post-sintéticas de los PCPs, y en concreto, en el uso de estas matrices porosas modificadas en aplicaciones de remediación ambiental.

1.2. Modificación post-sintética en PCPs

La modificación post-sintética (del inglés, *Postsynthetic Modification*, PSM) no es un concepto exclusivo de los PCPs. Sin duda, la naturaleza fue la primera en desarrollar la funcionalización post-sintética. Por ejemplo, las modificaciones postraduccionales de las proteínas (del inglés, *Post-translational Modification*, PTM), son las que se producen después de la traducción de un polipéptido y representan una ruta común para la diversificación de las estructuras de las proteínas.^{22,23} Asimismo, se cree que la PTM es ampliamente utilizada por las células ya que a partir de una estructura proteica ya definida es más fácil crear nuevas estructuras de proteínas con diversidad estructural y funcional.²⁴ Actualmente, también se están estudiando los métodos artificiales de PTM con el fin de dilucidar la función de algunas proteínas en los sistemas vivos.²⁵

Los nanotubos de carbono (del inglés, *Carbon Nanotubes*, CNT) son otra área donde los métodos análogos a PSM han sido ampliamente investigados.^{26–28} La funcionalización de los CNTs tiene un enorme interés ya que muchas de las potenciales aplicaciones de los CNTs están limitadas por su alto carácter inerte y por la insolubilidad de estos materiales. Un modo de superar estos inconvenientes es mejorar las propiedades de los nanotubos de

carbono (solubilidad, conductividad, comportamiento mecánico, etc.) mediante la modificación química de los CNTs. Una de las PSM de CNT mas desarrollada es la modificación de paredes laterales de los nanotubos mediante reacciones químicas (por ejemplo, halogenación, cicloadición, adición de radicales, adición electrofílica, etc.). La utilización de estas técnicas sintéticas ha dado lugar a la síntesis de diversos materiales avanzados con interesantes aplicaciones.^{29,30}

En el campo de las zeolitas, la PSM ha sido menos utilizada debido a las limitaciones que presentan estos materiales, como son la rigidez de su esqueleto poroso o la dificultad en la funcionalización de la superficie de sus poros.³¹ Por el contrario, la PSM de sílices mesoporosas, que poseen poros mucho más grandes, ha sido muy estudiada.³² Durante la investigación de estos materiales mesoporosos, muchos esfuerzos se han centrado en la preparación de híbridos orgánicos/inorgánicos a través de la funcionalización de sus superficies exteriores y/o interiores. El éxito de este tipo de investigaciones se puede ver reflejado en la cantidad de publicaciones en la que se describen diversas aplicaciones de estos materiales como, por ejemplo, la separación de gases,³³ sensores,³⁴ catálisis³⁵ o liberación controlada de fármacos.³⁶

Históricamente, la introducción de grupos funcionales en MOFs se ha llevado a cabo utilizando un ligando orgánico previamente funcionalizado³⁷ o usando metaloligandos como bloques de construcción de PCPs.³⁸ A pesar del éxito obtenido en la síntesis de PCPs con precursores “pre-funcionalizados” esta metodología presenta algunas limitaciones. Por ejemplo, en las condiciones solvotermales, en la que la mayoría de los MOFs son sintetizados (generalmente se requieren altas presiones y temperaturas para obtener las fases cristalinas deseadas) los ligandos no pueden contener grupos funcionales que sean térmicamente lábiles o que puedan coordinarse a los iones metálicos. Esta limitación queda patente al examinar los ligandos que han sido usados para preparar la serie isorreticular (IRMOF), partiendo del conocido MOF-5 [$Zn_4O(bdc)_3$], descrita por Yagui y colaboradores.^{39,40} Como se muestra en la Figura 1.3, los IRMOFs se han preparado a partir de derivados del ligando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (bdc) aumentando la longitud del mismo. Sin embargo, la variedad de funcionalidad química que se encuentra dentro de esta familia de ligandos es bastante limitada. Los grupos funcionales como

alcoholes (fenoles), aldehídos, ácidos carboxílicos, nitrilos, azidas, alquilaminas, tioles (tiofenoles), fosfinas, y muchos otros están ausentes de la lista de ligandos que se han utilizado para preparar los IRMOFs. En muchos casos, la introducción de estos grupos funcionales en el ligando original bdc complicaría o impediría la formación de MOFs por las razones expuestas anteriormente (por ejemplo, la capacidad para coordinar los iones metálicos). Probablemente, la introducción de tales grupos requeriría nuevas condiciones de reacción (por ejemplo, cambios de temperatura, tiempo, sal del metal, disolvente, etc.) para obtener la topología del IRMOF deseado. Por lo tanto, la búsqueda de las condiciones de reacción apropiadas para la síntesis de un MOF específico con un ligando modificado, a menudo conlleva mucho tiempo y esfuerzo, lo que limita aún más el uso de precursores pre-funcionalizados.

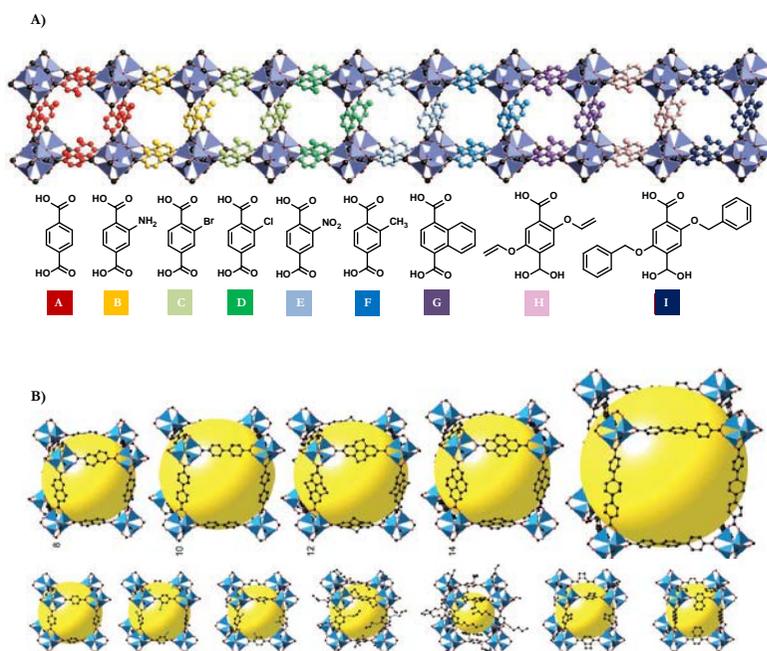


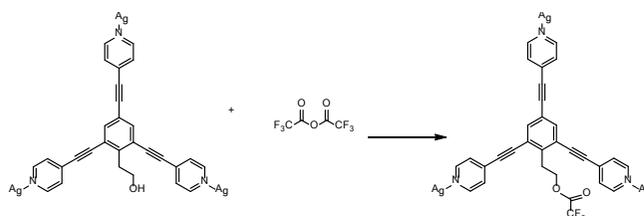
Figura 1.3. A) Estructuras isorreticulares del MOF-5 sintetizadas a partir de ligandos con distintos grupos funcionales. B) Estructuras de los MOFs pertenecientes a la serie IRMOF sintetizadas a partir de ligandos con diferentes longitudes.

Una síntesis alternativa que puede evitar las limitaciones indicadas anteriormente, es la modificación post-sintética de los MOFs (PSM). En este sentido, se pueden conseguir materiales modificados con una amplia variedad de grupos funcionales siempre que los

MOFs originales sean suficientemente robustos y porosos como para permitir transformaciones en una última etapa, es decir, sin comprometer su integridad estructural.

En el contexto de los PCPs, la modificación post-sintética no es un concepto nuevo. En el inicio del desarrollo de los PCPs, hace más de tres décadas, esta idea ya fue contemplada por Robson.⁹ Sin embargo, fue una década después cuando aparecieron los primeros trabajos en los que se utilizaba la modificación post-sintética de PCPs.

En 1999 Lee y colaboradores⁴¹ presentaron un trabajo donde se modificaba de manera post-sintética un polímero de coordinación, que había sido publicado con anterioridad.⁴² El PCP estaba formado por iones plata y por el ligando 1,3,5-tris(4-etilnilbenzonitrilo)benceno. También se utilizaron ligandos con diferentes sustituyentes en la posición 2 del benceno, y las estructuras de los materiales resultantes fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal (DRX) o por difracción de rayos X en polvo (DRXP), observándose que se trataba de una serie isorreticular. Cabe destacar que, entre los ligandos empleados para este estudio, uno de ellos contenía un grupo alcohol en la posición 2. A continuación, el MOF sintetizado con el ligando alcohol fue expuesto a vapores de anhídrido trifluoroacético (Esquema 1.2). La preservación de la cristalinidad del material resultante se demostró por DRXP, y la conversión del alcohol al éster se confirmó *in situ* por espectroscopía infrarroja (FTIR). Además, el MOF se disolvió en acetona- d_6 y se analizó por espectrometría de resonancia magnética nuclear de protones (^1H RMN), lo que confirmó la conversión cuantitativa del alcohol al éster. Como se describirá en detalle más adelante, la mayoría de los ligandos utilizados para PSM covalente contienen algún tipo de grupo funcional (por ejemplo, un alcohol) que no interfiere en la formación del MOF, pero que se puede utilizar como centro reactivo para la PSM.



Esquema 1.2. Esquema de la PSM con anhídrido trifluoroacético.

Un año después, en una nueva publicación, se demostró que las reacciones de PSM mencionadas anteriormente, estaban ocurriendo de una manera heterogénea. Además, la PSM no destruía la cristalinidad ni la porosidad del material, sino que mejoraba la estabilidad química y térmica del MOF de una forma espectacular. Por ejemplo, a diferencia del MOF original que se disolvía fácilmente en disolventes polares como el t-BuOH y el agua, el MOF modificado permanecía intacto y cristalino después de la exposición a estos disolventes. Por lo tanto, en esta contribución se proporcionaba una primera visión práctica de la PSM: la posibilidad de mejorar la estabilidad de un MOF sin que se produzca la pérdida de las propiedades de adsorción del material.⁴³

También en el año 2000, Kim y colaboradores⁴⁴ publicaron la PSM en un PCP. Este trabajo describe la capacidad de un PCP quirral, el POST-1 $[Zn_3(\mu_3-O)(C_{10}O_5N_2H_{11})_6](C_{10}O_5N_2H_{11})$ = ácido (4S,5S)-5-(pirimid-4-ilcarbamoil)-1,3-dioxolano-4-carboxílico), para actuar como un catalizador heterogéneo. En este trabajo, sin embargo, el objetivo no era la obtención de un PCP modificado, sino que la PSM se utilizó como una herramienta para identificar los sitios activos del POST-1. Para verificar que los átomos de nitrógeno del ligando piridina eran los sitios catalíticos, los autores realizaron la alquilación de estos átomos con una PSM mediante el uso de un yoduro de alquilo. La alquilación del ligando suprimió la actividad catalítica del PCP demostrando que los sitios activos eran los átomos de nitrógeno y no los Zn^{2+} de los clústeres metálicos. Además, mediante la PSM los autores transformaron al POST-1, material originalmente neutro, en un PCP catiónico, lo que requería la presencia de contraiones. La evidencia de aniones I_3^- se obtuvo mediante espectroscopía Raman, y la formación de los grupos piridinio fue verificada por 1H RMN.

En estos primeros ejemplos de PSM covalente, se observan algunas características comunes, como son; *i*) el uso de un ligando que posee un grupo funcional libre; *ii*) la preservación de la cristalinidad del PCP tras la modificación (verificada por métodos de difracción de rayos X); y *iii*) la disolución del sólido después de la funcionalización para caracterizar los productos de reacción por 1H RMN. Sin embargo, el término “modificación post-sintética” (PSM) no fue formalmente introducido hasta 2007 por Wang y Cohen,²¹ por analogía a la modificación postraduccional de proteínas (PTM). Como se

observa en la Figura 1.4, es a partir de este momento, cuando surge un gran interés en la comunidad científica por el concepto de PSM en los MOFs.

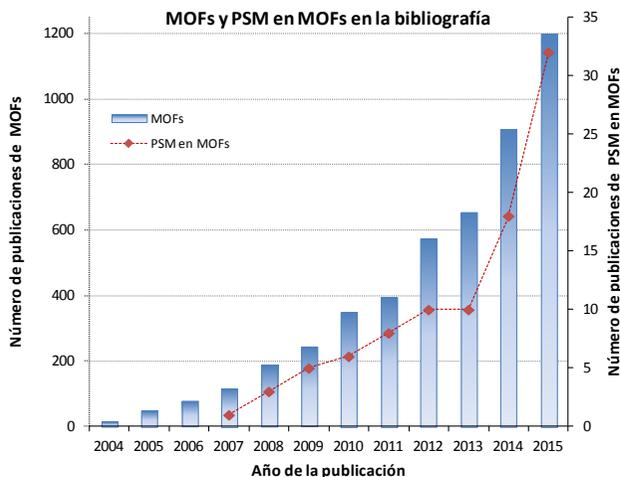


Figura 1.4. Comparativa del número de artículos publicados en los últimos años que contienen el concepto MOF y los conceptos MOFs y Post-synthetic modification.

Así, la PSM como concepto general en la química de MOFs, puede referirse a cualquier cambio de la estructura de un MOF después de su formación. Las ventajas que ofrece la PSM para la funcionalización de MOFs son: *i*) la posibilidad de incluir una gama más diversa de grupos funcionales, sin tener en cuenta las restricciones que plantean las condiciones sintéticas de los MOFs; *ii*) la facilidad en la purificación y el aislamiento de los productos modificados, debido a que la funcionalización química se lleva a cabo directamente en sólidos cristalinos; *iii*) un mismo MOF puede ser modificado con diferentes reactivos generando un gran número de materiales topológicamente idénticos, pero con distintas unidades funcionales, y como consecuencia, diferentes propiedades; y *iv*) el control sobre el tipo de sustituyente y el grado de modificación permite la introducción de múltiples grupos funcionales en un único material de una manera combinatoria, lo que permite optimizar las propiedades del MOF de una manera efectiva.⁴⁵

1.3. Diferentes metodologías de modificación post-sintética en los PCPs

Las reacciones de PSM se han llevado a cabo en una amplia variedad de tipos de MOFs. Sin embargo, los MOFs más susceptibles de modificación son aquellos que forman series isorreticulares³⁹ porque, en estos casos, los grupos funcionales pueden introducirse en las estructuras del MOF sin cambiar la naturaleza de la red. Los MOFs que se utilizan con mayor frecuencia en los estudios de PSM se muestran en la Figura 1.5, junto a sus fórmulas y acrónimos.

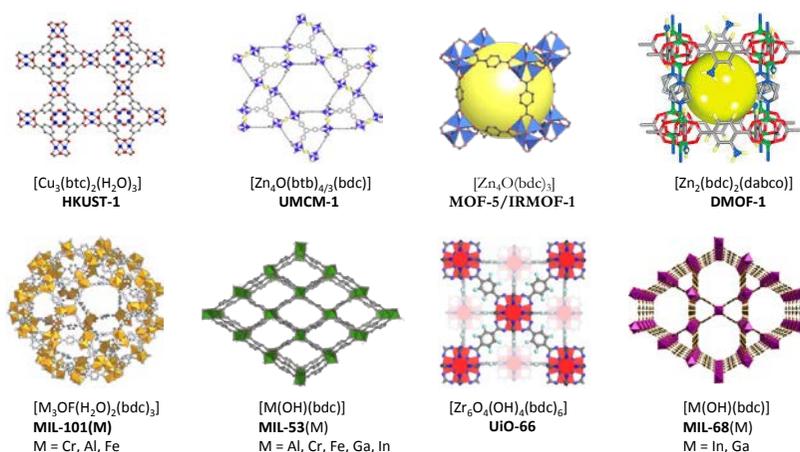


Figura 1.5 Representación de algunos de los MOFs más empleados en estudios de PSM.

Existen varias metodologías que pueden utilizarse para modificar de manera post-sintética un PCP, pero todas ellas tienen en común la alteración de las propiedades químicas o físicas y la preservación de la cristalinidad del material. Dependiendo del tipo de modificación que se produzca en la estructura de los PCPs podemos clasificarlas del siguiente modo:

- PSM en el ligando orgánico espaciador
- PSM en las unidades de construcción secundarias (SBUs)
- Intercambio iónico
- Encapsulación de nanopartículas
- Creación de defectos en la matriz del PCP

1.3.1. PSM en el ligando orgánico espaciador

Habitualmente, para realizar una PSM en el espaciador orgánico, dicho ligando debe tener un grupo reactivo. Este grupo funcional tiene que ser estable durante la formación del MOF, pero con la capacidad de poder transformarse *a posteriori*.⁴⁶ A veces, las PSM pueden llevarse a cabo utilizando una secuencia de reacciones. Esto se conoce como reacciones PSM en tándem y, por lo general, implican dos o más modificaciones consecutivas.⁴⁷ A continuación, se detallan algunas de las PSM en ligandos más representativas.

PSM Covalente

El tipo más común de PSM en PCPs implica una modificación covalente en el ligando. Uno de los grupos funcionales más utilizados para este tipo de modificaciones es el grupo amino. El ligando 2-amino-1,4-bencenodicarboxílico ($H_2bdc-NH_2$) es uno de los ligandos con grupos amino más estudiados. Generalmente, los MOFs utilizados para estas modificaciones post-sintéticas son isorreticulares a los MOFs formados con el espaciador ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H_2bdc). Como ya se ha indicado anteriormente, en 2007, Wang y Cohen publicaron la primera modificación post-sintética de una amina. Como se observa en la (Figura 1.6)²¹ demostraron que el IRMOF-3 $[Zn_4O(bdc-NH_2)_3]$ reacciona con anhídrido acético en cloroformo para formar una amida.

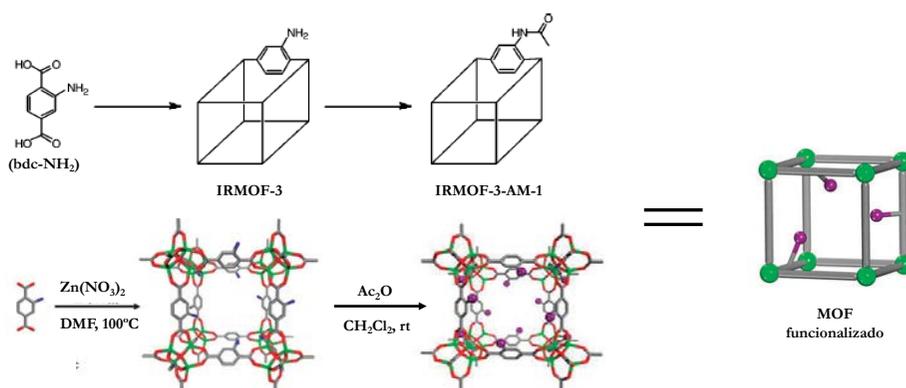
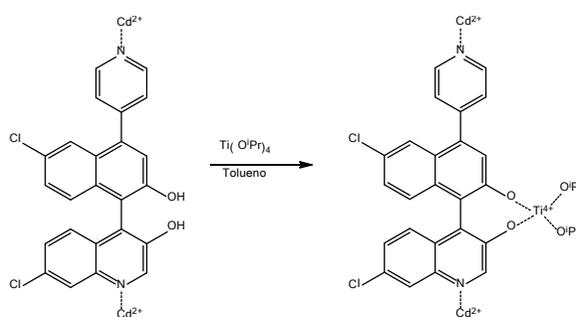


Figura 1.6. Representación de la reacción de modificación postsintética del IRMOF-3 con ácido acético anhídrido.²¹

Posteriormente, el grupo de Cohen demostró que esta transformación podía llevarse a cabo con una amplia variedad de anhídridos de ácido, y que el grado de conversión disminuye al aumentar la longitud de la cadena. Por ejemplo, la conversión a la amida es completa para $(\text{Me}(\text{CH}_2)_n\text{CO})_2\text{O}$ con $0 \leq n \leq 4$, pero disminuye al 46% para $n=8$ y al 20% para $n=15$.⁴⁸ Además, comprobaron que a medida que el tamaño de la cadena aumentaba, el MOF correspondiente era menos sensible a la humedad y más hidrófobo.⁴⁹

PSM Dativa

Las modificaciones PSM dativas se caracterizan porque se produce la coordinación de un metal al ligando orgánico espaciador. Ling y colaboradores han dedicado mucho esfuerzo al estudio de los PCPs como catalizadores heterogéneos asimétricos,⁵⁰ y como consecuencia, este grupo ha sido uno de los grupos pioneros en la metalación post-sintética de los ligandos de un PCP. Cabe destacar el estudio publicado en 2005, donde describieron un MOF sintetizado a partir de Cd(II) y del ligando (*R*)-6,6'-dicloro-2,2'-dihidroxi-1,1'-binaftol-4,4'-bipiridina, que contiene un grupo funcional adecuado para PSM dativa, el 2,2'-binaftol. Este MOF tiene grandes canales quirales y su estructura permanece estable después de eliminar el disolvente presente en los canales, tal y como demostraron los estudios de DRXP y adsorción de gas. A continuación, este MOF se trató con isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) para enlazar el metal al ligando binaftol y generar centros metálicos que fueran ácidos de Lewis (Esquema 1.3). Finalmente, el MOF demostró ser un buen catalizador para la reacción de adición de ZnEt_2 a aldehídos aromáticos.⁵¹



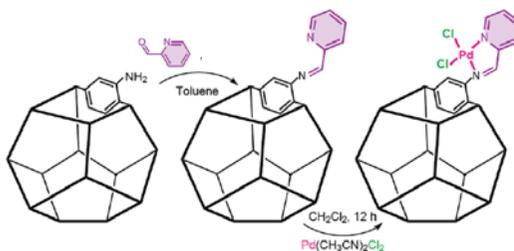
Esquema 1.3. Representación esquemática de la PSM dativa en el ligando (*R*)-6,6'-dicloro-2,2'-dihidroxi-1,1'-binaftol-4,4'-bipiridina mediante la adición de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$.

Otro ejemplo de PSM dativa es el publicado por el grupo del profesor Long. En esta contribución, el MOF-5 reacciona con $\text{Cr}(\text{CO})_6$ para formar el $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{bdc-Cr}(\text{CO})_3\}_3]$. En este nuevo material, fragmentos de $\text{Cr}(\text{CO})_3$ están coordinados al anillo del ligando bdc. Con la fotólisis de este MOF en presencia de N_2 o H_2 se sustituye uno de los grupos carbonilo y se produce la formación de $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{bdc-Cr}(\text{CO})_2(\text{N}_2)\}_3]$ o $[\text{Zn}_4\text{O}\{\text{bdc-Cr}(\text{CO})_2(\text{H}_2)\}_3]$, respectivamente. Estudios similares se han llevado a cabo en el UiO-66, $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$, demostrándose que este MOF reacciona de manera análoga con el $\text{Cr}(\text{CO})_6$.⁵²

Combinación de PSM dativa y covalente

El grupo del profesor Rosseinsky fue el primero en combinar modificaciones covalentes y dativas en PCPs.⁵³ Muchas publicaciones han surgido después de ese trabajo pionero. Por ejemplo, Corma y colaboradores realizaron una modificación covalente del IRMOF-3 con salicilaldehído para producir un ligando bidentado dentro del MOF. Aproximadamente, el 3% de los grupos amina se convirtieron en grupos iminas. Posteriormente, el material se trató con NaAuCl_4 y se obtuvo un MOF con aproximadamente un 2% en peso de $\text{Au}(\text{III})$. El material resultante demostró poseer actividad catalítica para reacciones de hidrogenación.⁵⁴

El grupo del profesor Yaghi también ha estudiado una PSM covalente que da lugar a reacciones de condensación de imina y, a continuación, han realizado una modificación dativa en el material. (Esquema 1.4). El PCP UMCM-1- NH_2 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_{4/3}(\text{bdc-NH}_2)]$ ($\text{btb} = 1,3,5\text{-tris}(4\text{-carboxifenil})\text{ benceno}$) se combinó con 2-piridincarboxaldehído para crear dentro de los poros los grupos quelantes iminopiridina. La formación de estos ligandos tipo base de Schiff se observó mediante un cambio de color de incoloro a amarillo durante la reacción. Posteriormente, este material se sometió a una modificación dativa (denominada por los autores "metalación isorreticular") con $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ en CH_2Cl_2 (Esquema 1.4). Una vez más, se produjo un cambio de color notable en la reacción, en este caso de amarillo a púrpura. Tanto por DRXP, como con experimentos de adsorción de gas se confirmó la cristalinidad y la porosidad del nuevo material que contenía $\text{Pd}(\text{II})$.⁵⁵

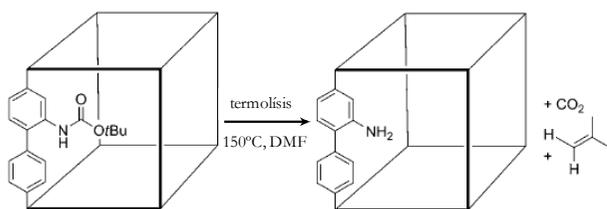


Esquema 1.4. Representación esquemática de las modificaciones post-sintéticas en el UMCM-1.⁵⁵

Desprotección post-sintética.

La desprotección post-sintética (del inglés, *Postsynthetic Deprotection*, PSD) es una variedad de PSM. La PSD consiste en introducir en el ligando orgánico un grupo funcional protegido y después de que el PCP se haya sintetizado (generalmente en condiciones solvotermiales) desproteger el grupo y obtener un material con el grupo funcional deseado.⁵⁶

En el año 2010, Telfer y colaboradores demostraron claramente la utilidad de la PSD para impedir la interpenetración de los PCPs. Generalmente, la interpenetración es difícil de controlar en los PCPs sintetizados a partir de ligandos de gran longitud. Por ejemplo, la síntesis directa del análogo del IRMOF-10 con el ligando 2-aminobifenilo-4,4'-dicarboxilato no genera el material deseado.⁵⁷ Para solventar este problema, el grupo de Telfer protegió el grupo amina del ligando 2-aminobifenilo-4,4'-dicarboxilato con un grupo protector voluminoso, el *tert*-butilcarbamato (Boc-NH₂). La síntesis del análogo del IRMOF-10 se consiguió con éxito, sin interpenetración de las redes, con la combinación del ligando protegido con Zn(II) en condiciones solvotermiales. Posteriormente, se realizó la termólisis de la matriz porosa a 150 °C en DMF, obteniéndose el IRMOF-10 con los grupo amino libres dentro de los poros (Esquema 1.5). La conservación de la estructura cristalina se determinó por DRX y DRXP.⁵⁷



Esquema 1.5. Esquema de la PSD llevada a cabo en el análogo del IRMOF-10

1.3.2. PSM en las unidades de construcción secundarias (SBUs)

Las unidades inorgánicas de los PCPs se conocen como unidades secundarias de construcción (del inglés, *Secondary Buildings Units*, SBUs). Las SBUs son figuras geométricas simples que representan no sólo los metales que conforman el clúster sino también los grupos funcionales que dan cohesión al mismo, con lo que ahora el conector no engloba al ligando puente entero, sino solamente a la parte central del mismo que une los grupos funcionales integrados dentro de la SBU.⁵⁸ A modo de ejemplo ilustrativo, en la Figura 1.7 se muestran algunas SBUs.

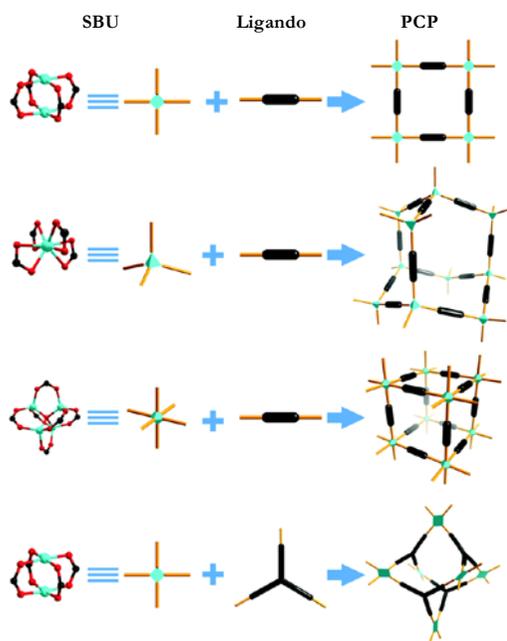


Figura 1.7. Ejemplos de SBUs para MOFs.⁵⁹

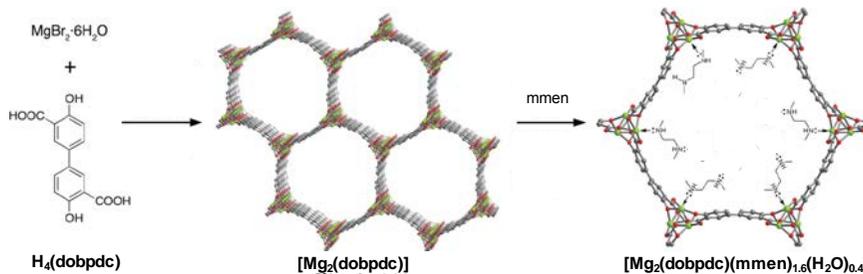
Sustitución de ligandos lábiles

Muchos PCPs contienen ligandos lábiles, como moléculas de disolvente, coordinados a las SBUs. Las moléculas coordinadas pueden eliminarse junto con las moléculas de disolvente que están dentro de los poros en el proceso de activación térmica. De esta forma, se genera un material poroso con sitios de coordinación libres.

Por ejemplo, el HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = benceno-1,3,5-tricarboxilato) ha sido muy empleado para realizar en él modificaciones post-sintéticas debido a la facilidad para generar centros metálicos insaturados en su estructura. El HKUST-1 puede perder fácilmente las moléculas de agua coordinadas a los centros de Cu(II) y, como consecuencia, estas moléculas pueden ser sustituidas por otro ligando.⁴⁷

El primer ejemplo de este tipo de sustitución fue publicado por Williams y colaboradores en 1999.⁶⁰ En este trabajo, eliminaban las moléculas de agua coordinadas al Cu(II) por calentamiento, y a continuación, el material activado lo hacían reaccionar con piridina para formar el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{py})_3]$.

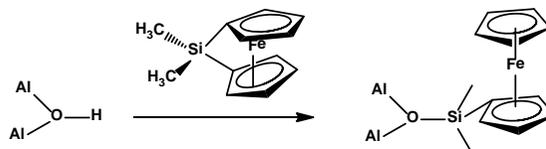
Una estrategia similar se ha seguido con el material $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})]$ (H_4dobpdc = ácido 4,4-dioxidodifenil-3,3-dicarboxílico). El trabajo publicado consistió en la modificación post-sintética del compuesto $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})]$ mediante la coordinación de la N, N'-dimetiletilendiamina (mmen) a los centros de Mg(II) insaturados de la estructura porosa, para formar el nuevo material $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})(\text{mmen})_{1.6}(\text{H}_2\text{O})_{0.4}]$ (Esquema 1.6).⁶¹ Este material demostró tener una alta capacidad de adsorción de CO_2 . Más recientemente, se estudió la sustitución del Mg^{2+} por otros iones metálicos bivalentes (por ejemplo, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+}) y se demostró que la adsorción de CO_2 depende de la fortaleza del enlace Metal-amina, obteniéndose los mejores resultados para el ión Mg^{2+} .⁶²



Esquema 1.6. Esquema de la síntesis y posterior funcionalización del $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})]$ con N, N'-dimetiletilendiamina.

Reactividad en la parte aniónica de las SBUs

El PCP MIL-53 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})]$ está formado por SBUs que contiene iones hidróxido puente entre los centros Al^{3+} . Fischer y colaboradores demostraron que los grupos hidroxilo podían reaccionar con el compuesto 1,1'-ferrocenyldimetilsilano en fase gaseosa, originando un nuevo material (Esquema 1.7). El material resultante tenía un 25% de las SBUs modificadas, y se utilizó como catalizador en la reacción de oxidación de benceno a fenol.⁶³



Esquema 1.7. Reacción de modificación post-sintética de los iones hidroxilo con el 1,1'-ferrocenyldimetilsilano en el PCP MIL-53.

Otro ejemplo similar lo publicó el grupo de Stock. En este trabajo, se sustituyeron los grupo metoxi del PCP CAU-1 $[\text{Al}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_4(\text{bdc}-\text{NH}_2)_3]$ por grupos hidroxilo mediante el calentamiento del material a 190 °C en atmósfera de aire.⁶⁴

Oxidación/reducción de los centros metálicos.

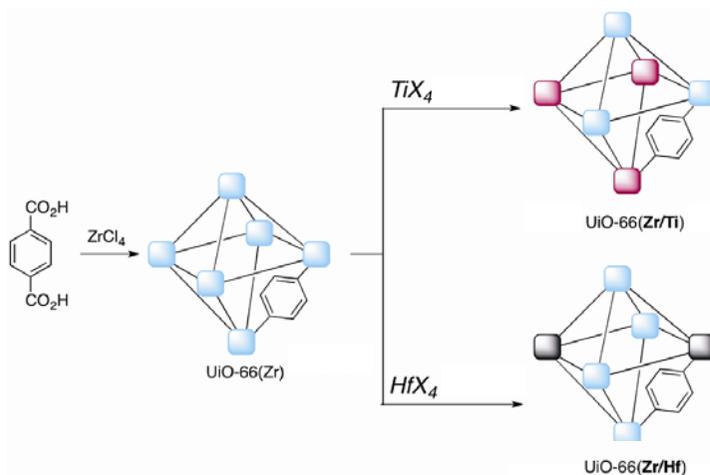
Las reacciones redox en las SBUs de los PCP se han estudiado en distintos materiales, aunque la serie MIL (Materiales del Instituto Lavoisier) y, particularmente, los materiales que contienen hierro son un grupo representativo de este tipo de modificación post-sintética.⁶⁵

Por ejemplo, el profesor Ferey y colaboradores redujeron el MIL-53 (Fe) en una celda electroquímica con un electrodo negativo de litio. El proceso implicaba la adsorción y eliminación de iones Li^+ junto con la reducción reversible de Fe(III) a Fe(II). Por otra parte, en una publicación posterior, demostraron que el MIL-100 (Fe) $[\text{Fe}_3\text{OF}_{0.81}(\text{OH})_{0.19}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{btc})_2]$ se reduce parcialmente de Fe(III) a Fe(II) durante el tratamiento térmico. Además, se comprobó como la presencia de Fe(II) mejoraba la interacción con huéspedes π -aceptores como el CO y los alquenos.⁶⁶

Intercambio de los iones metálicos o los ligandos.

En los últimos años, se ha experimentado un aumento del interés en los procesos post-sintéticos de intercambio iónico (del inglés, *Posthyntetic Exchange*, PSE), como se verá de forma más detallada en el apartado 1.3.3.

Sin embargo, también existen intercambios que implican cambios en las SBUs de los materiales. Estas modificaciones se deben principalmente a dos hechos: la sustitución del ligando o la sustitución de los iones metálicos. Cohen y colaboradores han estudiado estos intercambios con varios materiales.⁶⁷ Por ejemplo, demostraron que podían sustituirse de manera post-sintética los ligandos o los iones metálicos de algunos derivados del PCP UiO-66 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$. Particularmente, estudiaron el comportamiento de una mezcla de UiO-66-Br y UiO-66-NH₂ suspendida en agua y observaron que en la mayoría de las partículas se produjo un intercambio de ligandos para dar un MOF que contenía tanto bdc-Br como bdc-NH₂.⁶⁸ Además, publicaron como el titanio(IV) y el hafnio(IV) podían incorporarse a la estructura del UiO-66 (Esquema 1.8).⁶⁷



Esquema 1.8. Intercambio iónico de los centros Zr(IV) por Ti(IV) o Hf(IV) en el UiO-66⁶⁷

1.3.3. Intercambio iónico

Los MOFs iónicos son aquellos que en su estructura tienen carga aniónica o catiónica, y para compensar esta carga, se incorporan contraiones en los poros del material. Muchos MOFs iónicos se han modificado con procesos de intercambio iónico post-sintéticos, durante los que los cationes o aniones inicialmente presentes en los poros son sustituidos por otros (Figura 1.8).

Así, muchos MOFs aniónicos han sido aislados con cationes dimetilamonio (NMe_2^+), provenientes de la hidrólisis de las moléculas de disolvente de DMF, para compensar la carga en la estructura. Por ejemplo, en el MOF $[\text{Ga}_6(\text{btc})_8]^{6-}$ los cationes NMe_2^+ pueden sustituirse por cationes de metales alcalinos.⁶⁹ Por otro lado, Rosi y colaboradores sintetizaron el bio-MOF-1 ($(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Zn}_8\text{O}(\text{adenina})_4(\text{bpdc})_6]$), y demostraron que los iones dimetilamonio se pueden intercambiar por otros cationes orgánicos, incluyendo iones con actividad biológica.⁷⁰

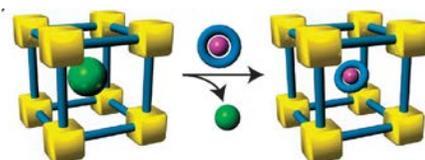


Figura 1.8. Representación general del intercambio iónico post-sintético en el interior de los poros.⁷¹

1.3.4. Encapsulación de nanopartículas

En los últimos años, las nanopartículas metálicas (del inglés, *metal nanoparticles*, MNPs), han sido muy estudiadas, ya que proporcionan un gran número de centros catalíticos activos. Las MNPs poseen elevadas energías de superficie por lo que se consideran termodinámicamente inestables, además la obtención de MNPs aisladas es muy complicado, puesto que resulta difícil prevenir la agregación de las nanopartículas, lo que produciría la pérdida de la actividad catalítica.

En este sentido, el uso de PCPs para la inmovilización de MNPs tiene múltiples ventajas como la reducción de aglomerados, el control del crecimiento del tamaño de las nanopartículas y la estabilización de las MNPs confinándolas en las cavidades de los PCPs.⁷² Por esto, en la última década, se han publicado varios trabajos sobre la incorporación post-sintética de las MNPs en los PCPs.

Uno de los primeros ejemplos publicados de nanopartículas metálicas en MOFs consistía en la incorporación de uno de los siguientes precursores organometálicos, el $[(\text{CH}_3)\text{Au}(\text{PMe}_3)]$, el $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}((\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5))]$, o el $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cu}(\text{PMe}_3)]$ en fase vapor al MOF-5, y la posterior reducción con H_2 para obtener el correspondiente *composite* Au@MOF, Pd@MOF o Cu@MOF.⁷³ Utilizando una metodología análoga, como se observa en la Figura 1.9, Fischer y colaboradores demostraron la incorporación de otras nanopartículas metálicas como rutenio o TiO_2 en los poros de un MOF.^{74,75} Estas publicaciones confirmaron esta estrategia como una herramienta útil para el estudio de las propiedades de las MNPs encapsuladas.

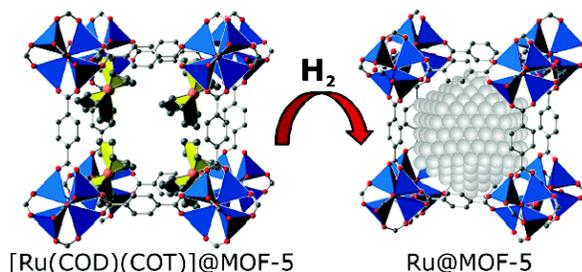


Figura 1.9. Incorporación del compuesto organometálico $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]$ (cod= 1,5-ciclooctadieno) y (cot= 1,3,5-ciclooctatrieno) en el MOF-5 y su posterior reducción con H_2 para formar nanopartículas de Ru dentro de los poros del MOF.⁷⁴

Asimismo, la introducción de nanopartículas metálicas en MOFs también puede llevarse a cabo a través de otros métodos.⁷² El grupo de Ferey publicó un trabajo en el que el precursor del metal (PdCl_4^{2-}) estaba en disolución y se difundía por los poros del material MIL-101-Cr. A continuación, el Pd^{2+} se reducía con NaBH_4 para originar nanopartículas de Pd encapsuladas en el MIL-101-Cr.⁷⁶

1.3.5. Creación de defectos en PCPs

Recientemente, el interés de los investigadores en la creación de defectos en las estructuras de los PCPs ha aumentado considerablemente. Sin embargo, cabe destacar que los defectos en los PCPs son inherentes a estos materiales, como al resto de materiales cristalinos que existen. Es decir, los “cristales ideales,” entendidos como una repetición de grupos idénticos de átomos en el espacio, no existen. Así, los “cristales reales” siempre contienen una considerable densidad de irregularidades o defectos estructurales (Figura 1.10). Por lo tanto, podemos definir como defectos aquellos lugares de la matriz cristalina donde se rompe la disposición regular y periódica de los átomos e iones debido a la ausencia o a las dislocaciones de los átomos o iones.⁷⁷ En función de la extensión de los defectos, estos pueden clasificarse en: defectos puntuales (vacantes), defectos lineales (dislocaciones), defectos planares o defectos de volumen. Si nos referimos a la localización de los defectos, estos pueden dividirse en defectos externos o defectos internos.^{78–80} Generalmente, los defectos internos originan la pérdida de algún nodo metálico o, más frecuentemente, la eliminación de ligandos orgánicos espaciadores.^{81–84}



Figura 1.10. Representación de un cristal ideal y de los defectos más comunes que se producen en los cristales.⁷⁷

En algunos casos, es deseable obtener un cristal lo más perfecto posible (por ejemplo, en el campo de la optoelectrónica). Sin embargo, otras propiedades de los sólidos como las

electrónicas, adsorbentes, catalíticas, conductividad iónica, etc. dependen de la presencia de defectos. Sin ir más lejos, las propiedades semiconductoras del silicio se deben a la presencia de defectos e impurezas químicas en su estructura. Por eso, la introducción intencionada de defectos en las estructuras de los MOFs es una estrategia muy interesante para modular sus propiedades físico-químicas que puede llevarse a cabo durante la síntesis del PCP o de forma post-sintética.

Creación de defectos durante la síntesis del PCP

Una manera sencilla de crear vacantes en la estructura de los PCP es aumentando el factor de precipitación. Es decir, si la precipitación es muy rápida, no hay tiempo suficiente para que se produzca un correcto crecimiento de los cristales, originando así múltiples defectos en el PCP. De hecho, la rápida cristalización del IRMOF-3 y del MOF-5 conduce a la formación de vacantes del ligando bdc y en consecuencia a la inserción de grupos Zn-OH en los lugares donde estaba coordinado el ligando. Este sencillo método genera nuevos catalizadores con una acidez y una hidrofobicidad distinta al material original.⁸²

Otra estrategia muy utilizada para formar vacantes es utilizar durante la síntesis del PCP dos o más ligandos espaciadores. La mezcla de ligandos puede realizarse de dos formas: mezclando ligandos isoestructurales, pero con grupos funcionales diferentes;⁸⁵ o utilizando ligandos con diferente estructura o topología. En la última estrategia, pueden mezclarse ligandos con una mayor o menor conectividad respecto del ligando original. La utilización de ligandos con menor conectividad está relacionada con el concepto de modulación.⁸⁶ Por ejemplo, la adición de un ácido monocarboxílico (benzoico, acético, o ácido trifluoroacético, TFA) durante la síntesis del UiO-66 facilita el control del tamaño de los cristales y la formación de defectos. Por lo tanto, el modulador impide la coordinación del ligando al metal en algunas ocasiones. Es importante destacar que la concentración de defectos en los MOFs resultantes depende de la concentración de modulador, permitiendo así un control de la porosidad de la matriz.⁸⁴

Defectos post-sintéticos

Los tratamientos post-sintéticos han demostrado ser una estrategia eficaz para la introducción de defectos en PCPs.⁷⁷ Actualmente, los métodos más utilizados para crear defectos de manera post-sintética son: *i)* tratamientos con ácidos o bases; *ii)* modificación de las condiciones de activación o lavado del PCP; y *iii)* tratamiento térmico. A continuación, explicaremos un ejemplo de cada uno de estos métodos.

La creación de defectos mediante la adición del ácido TFA o HClO₄ al MIL-100(Fe) [Fe₃O (btc)₆(OH)(H₂O)₂] fue publicada por el profesor De Vos y colaboradores. En esta contribución, se estudia la reprotonación de uno de los ligandos btc en los trímeros de Fe originando así la formación de sitios ácido de Lewis adicionales (Figura 1.11). Sin embargo, la pérdida de la carga negativa del ligando requiere la incorporación de contraiones en los poros del MIL-100 (Fe) modificado.⁸⁷

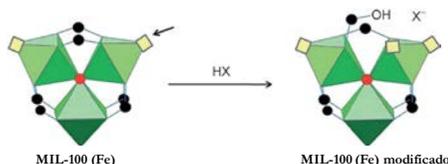


Figura 1.11. Tratamiento ácido de los clústeres Fe₃O del MIL-100 (Fe) con un ácido de Brønsted (HX). Se forma un nuevo sitio ácido de Lewis (representados con cuadrados amarillos).⁸⁷

Por otra parte, el grupo de Lillerud y Shearer observó un aumento en la concentración de vacantes del ligando orgánico en el UiO-66 al aumentar el número de lavados con agua del material, posiblemente debido a la hidrólisis del ligando.⁸⁸

Por último, un trabajo reciente reveló que el tratamiento térmico del MOF-5 a temperaturas inferiores al punto de descomposición del MOF, pero muy por encima de la temperatura de activación convencional del material induce a la descarboxilación *in situ* del ligando bdc. Con esta sencilla metodología post-sintética se generaron vacantes en el MOF-5.⁸⁹

1.4. PCPs avanzados para aplicaciones de remediación ambiental

Desde la Revolución Industrial, la actividad antropogénica ha producido un enorme impacto sobre el medioambiente y el clima del planeta. Actualmente, la actividad humana se considera como la principal responsable del cambio climático y otros problemas medioambientales. Las emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) que proceden de fuentes antropogénicas han sido muy intensas desde la segunda mitad del siglo XVIII.⁹⁰ La industrialización a nivel global, la utilización de nuevas tecnologías y el crecimiento de la población mundial son las principales causas del incremento de las concentraciones de estos gases. Así, la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera desde la Revolución Industrial se ha incrementado a un ritmo sin precedentes, mucho más rápido que en cualquier periodo histórico anterior, lo que puede dar lugar a alteraciones en el clima.

Los gases de efecto invernadero, están reteniendo una porción de radiación infrarroja terrestre y se espera que hagan aumentar la temperatura del planeta entre 1,5 y 5,8 °C en el próximo siglo.⁹¹ Como repuesta a este cambio, se espera que los patrones de precipitación globales también se alteren, que se produzcan grandes alteraciones en los ecosistemas globales, así como una pérdida neta de 100 millones de hectáreas de bosques.⁹² Así mismo, se producirá una expansión del área de enfermedades infecciosas tropicales, se inundarán terrenos costeros y ciudades, aumentarán las sequías, etc.^{90,91}

Asimismo, las emisiones de contaminantes inorgánicos tóxicos como dióxido de azufre (SO_2) o los óxidos de nitrógeno (NO_x) también están contribuyendo a la contaminación del aire. Actualmente, el SO_2 es una de las amenazas más importantes para el medioambiente. Como resultado de las emisiones de SO_2 se están produciendo daños en la salud humana (ej. irritación del sistema respiratorio, problemas respiratorios crónicos), disminución en la visibilidad (ej. neblina atmosférica), corrosión en los materiales en edificios culturales y estatuas (ej. oxidación de metales, ataque a piedra caliza), y graves daños en la diversidad natural de la flora y fauna de muchos ecosistemas (Figura 1.12). El SO_2 en combinación con las partículas y la humedad del aire provoca la lluvia ácida, que puede producirse por deposición seca (asentamiento de gases y partículas procedentes de la

atmósfera) y por deposición húmeda (lluvia, niebla y nieve ácidas), originando un fenómeno de acidificación de las fuentes naturales de agua y la lixiviación de los nutrientes del suelo. Como consecuencia, se producen efectos devastadores sobre la vida de los peces y la desmineralización del suelo, que conlleva un cambio en la vegetación natural.



Figura 1.12. Representación de los efectos que producen las emisiones de SO_2

Por otro lado, las emisiones de otros contaminantes atmosféricos, los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) están generando una multitud de problemas relacionados con la salud (Figura 1.13) y están favoreciendo el aumento de la radiación ultravioleta sobre la superficie terrestre debido a que son sustancias que favorecen la reducción de los niveles de ozono en la estratosfera. Esta familia de compuestos químicos conocida como COVs comprende una gran variedad de especies con diferentes características físicas y químicas. Por ejemplo, hidrocarburos (alcanos, alquenos, alquinos y aromáticos), aldehídos, ésteres, alcoholes, cetonas, alcanos y alquenos clorados, clorofluorocarbonados (CFCs) etc. Sin embargo, en esta Tesis Doctoral se va a estudiar una familia particular de COVs de alta toxicidad, los agentes de guerra química (del inglés, *Chemical Warfare Agents*, CWAs). Como veremos más detalladamente en el Capítulo 3, los agentes de guerra química son sustancias químicas tóxicas, cuya acción química sobre los procesos vitales puede causar la muerte, la incapacidad temporal o lesiones permanentes en seres humanos o animales.

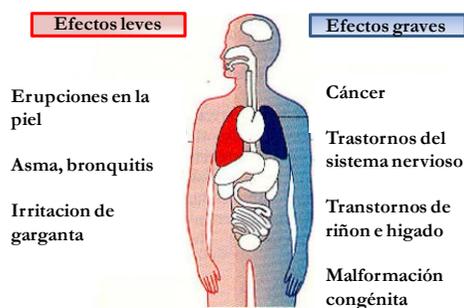


Figura 1.13. Efectos causados por la contaminación del aire debido a los COVs.

En este contexto, durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por la protección del medio ambiente por parte de los gobiernos y de las empresas industriales. Con este objetivo, se han creado protocolos y planes de remediación ambiental que pretenden restaurar las condiciones y características naturales de un ambiente contaminado a un estado que no sea una amenaza para la salud humana o para otras formas de vida.

En este sentido, los polímeros de coordinación porosos (PCPs) aparecen como candidatos ideales para ser utilizados en procesos de remediación ambiental, particularmente, en procesos de captura de gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) y gases tóxicos (H_2S , NH_3 , SO_2 , NO_2 etc.), como filtros para el tratamiento de aguas, así como materiales adsorbentes de agentes de guerra química.^{93–96}

Como se mencionó anteriormente, el hecho de poder modificar a voluntad la naturaleza de los poros en los PCPs (ya sea de una forma pre o post-sintética) y, como consecuencia, poder modificar sus propiedades físico-químicas, hace que se pueda modular la accesibilidad, la selectividad y la reactividad de la red frente a moléculas huésped determinadas. De esta forma, se consigue que las propiedades adsorbentes de estos sistemas superen en muchos aspectos a las de los materiales porosos clásicos por lo que se espera que den lugar a una mejora importante en la captura/descomposición de las moléculas huéspedes.

En la última década, se han utilizado muchos ejemplos de PCPs modificados de manera post-sintética para múltiples aplicaciones. A continuación, vamos a exponer algunos de los

ejemplos pioneros de PCPs modificados vía PSM para su utilización en procesos de remediación ambiental.

La captura de CO₂ es una de las problemáticas medioambientales más estudiadas en el campo de los PCPs. La modificación de los PCPs con grupos polares o básicos mejora las interacciones de la red con las moléculas de CO₂. Una de las primeras modificaciones de un PCP para mejorar la adsorción de CO₂ la publicaron Hupp y colaboradores.⁹⁷ En este trabajo, se estudió el comportamiento del PCP [Zn₂(4,4',4'',4''',-benceno-1,2,4,5-tetrayltetrabenzoato)(DMF)₂](DMF)_x (**1**), del PCP activado, es decir, con las moléculas de DMF coordinadas eliminadas [Zn₂(4,4',4'',4''',-benceno-1,2,4,5-tetrayltetrabenzoato)] (**2**) y del material (**2**) tratado de forma post-sintética con trifluorometilo de piridina (CF₃-py) para obtener [Zn₂(4,4',4'',4''',-benceno-1,2,4,5-tetrayltetrabenzoato) (CF₃-py)₂] (**3**). El estudio de los tres PCPs reveló que el material que capturaba más cantidad de CO₂ a 298 K era el PCP con los sitios metálicos insaturados, el material (**2**), sin embargo, el PCP que mostraba una mayor selectividad para el CO₂ en mezclas de gases de CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ era el material modificado de forma post-sintética, el compuesto (**3**).

Otro trabajo pionero que utiliza la PSM para mejorar la captación de CO₂ lo publicó el grupo del profesor Long.⁹⁸ En esta contribución, se modifica el MOF [CuBTTri] (BTTri= 1,3,5-tris(1H-1,2,3-triazol-5-il)benceno), coordinando moléculas de N,N'-dimetiletilendiamina a los centros metálicos insaturados con el fin de incrementar su capacidad de adsorción de CO₂ (Figura 1.14.). Tanto en el MOF original como en el material modificado se estudió la adsorción de CO₂ a 298 K, pero la cantidad del CO₂ capturado fue muy baja en ambos materiales. Sin embargo, se observó una adsorción muy importante de CO₂ a presiones bajas para el MOF tratado con N,N'-dimetiletilendiamina. Además, el MOF modificado post-sintéticamente mostró una mejor selectividad para CO₂ en mezclas de gases CO₂/N₂ que el MOF original, y los valores del calor de adsorción a cubrimiento cero fueron muy elevados, aproximadamente 90 kJ mol⁻¹. Estos altos valores indican que en el MOF modificado se produce la quimisorción del CO₂ mediante la reacción del CO₂ y la de N,N'-dimetiletilendiamina dando lugar a la formación de carbamatos.

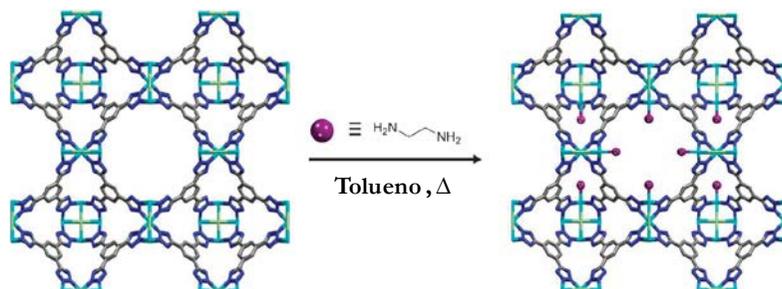


Figura 1.14. Funcionalización del MOF [CuBTri] ($H_3BTri = 1,3,5\text{-tris}(1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}5\text{-il})\text{benceno}$) a través de la coordinación de N,N' -dimetiletilendiamina a los centros metálicos insaturados.⁹⁶

Otro de los contaminantes más abundantes en la atmósfera son los óxidos de nitrógeno (NO_x) generados en el quemado de combustibles. Las fuentes más comunes de NO_x incluyen a los automóviles, las centrales eléctricas y a otras fuentes industriales, comerciales y domésticas que queman combustibles. El NO_x se compone de monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). Tanto el NO como el NO_2 forman lluvia ácida cuando se disuelven en la humedad de la atmósfera. Además, los NO_x reaccionan con el amoníaco y la humedad, para formar ácido nítrico, que puede penetrar y dañar el tejido pulmonar.⁹³ Por otra parte, el NO también es una molécula señal involucrada en numerosos procesos fisiológicos y patológicos (ej. la vasodilatación). Incluso, se ha demostrado que tiene un efecto bimodal en tumores: niveles intermedios de NO parecen favorecer el crecimiento del tumor mientras que un aumento o una disminución en la concentración de NO lo inhibe. Además, el NO puede aumentar la sensibilidad de las células cancerígenas frente a tratamientos de quimioterapia y radioterapia.⁹⁹ En este contexto, el grupo de Rosseinsky publicó un trabajo en el que se modificaba el PCP HKUST-1 con el fin de sintetizar un buen adsorbente de NO. En esta contribución, se funcionalizó el HKUST-1 sustituyendo las moléculas de agua coordinadas al clúster por el ligando map, (map = 4-(metilamino)piridina) y se obtuvo el material funcionalizado $[Cu_3(btc)_2(map)_x(H_2O)_{3-x}]$.¹⁰⁰ Aunque el $[Cu_3(btc)_2(map)_x(H_2O)_{3-x}]$ no es muy efectivo para la purificación del aire, debido a la inestabilidad del material en ambientes húmedos, sí es un buen candidato como adsorbente de NO en aplicaciones biomédicas.

Por otra parte, la contaminación de las aguas es uno de los mayores problemas que conciernen hoy en día a nuestra civilización. En las últimas décadas, esta contaminación ha

adquirido importancia debido al aumento de la población y al incremento de los agentes contaminantes que el hombre ha creado. Las fuentes de contaminación son resultados indirectos de las actividades domésticas, industriales o agrícolas (Figura 1.15). Ríos, canales, mares y lagos son contaminados por los desechos del alcantarillado, desechos industriales, detergentes, pesticidas, colorantes, etc. Los PCPs son unos buenos candidatos para solucionar este problema debido a su capacidad de adsorción gracias a su porosidad permanente.^{94,101}



Figura 1.15. Principales fuentes de contaminación del agua. (Fuente: sl.ugr.es/contaminacion)

Por ejemplo, Haque y colaboradores publicaron un trabajo en el que se estudiaba la eliminación de colorantes (naranja de metilo) de las aguas empleando PCPs de cromo de la serie MIL, el MIL-53-Cr y el MIL-101-Cr. Los resultados para estos materiales fueron excelentes, mejorando incluso la capacidad de adsorción del carbón activo. Sin embargo, la adsorción del naranja de metilo aumentó considerablemente cuando se utilizó el material MIL-101-Cr funcionalizado con etilendiamina (ED) o con la etilendiamina protonada (PED).¹⁰² Este aumento de la adsorción se explica porque el naranja de metilo se encuentra en forma de sulfonato, por lo que cuando el adsorbente adquiere carga positiva se establecen unas fuertes interacciones electroestáticas entre el colorante y el anfitrión. Como se muestra en la Figura 1.16, la distribución de carga de los materiales estudiados es MIL-101-Cr < ED-MIL-101-Cr < PED-MIL-101-Cr.



Figura 1.16. Representación del colorante naranja de metilo y de la distribución de carga electrostática en las estructuras del MIL-101, ED-MIL-101 y PED-MIL-101.¹⁰²

1.5. Nuestra investigación

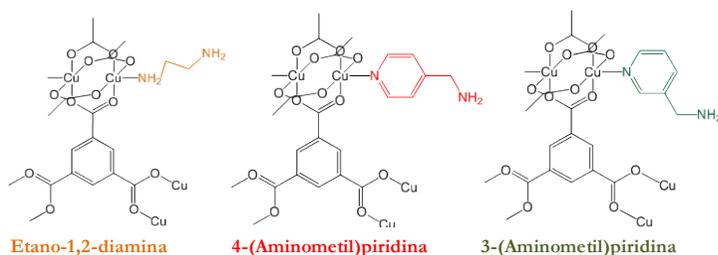
Según lo expuesto anteriormente, los PCPs constituyen un campo de investigación muy abierto, interesante y con gran aplicabilidad. En este sentido, y teniendo en cuenta el concepto de diseño racional, característica principal de los PCPs, nuestro grupo de investigación se ha centrado en diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos polímeros de coordinación porosos o modular las propiedades de los ya existentes, con el fin de conseguir aplicaciones de interés industrial como son la separación selectiva de gases y la purificación del aire.

Sin embargo, la posible aplicación práctica de los PCPs en procesos de separación o captura de gases, no depende exclusivamente de las propiedades de adsorción del material, sino que hay que considerar otros conceptos adicionales como la estabilidad del material en condiciones ambientales, el escalado, el uso del material durante ciclos continuos (tiempo de vida), los costes asociados, y el proceso de manipulación desde un punto de vista ingenieril. Por ejemplo, una alta capacidad de adsorción, una buena selectividad, una cinética de adsorción favorable, una buena regenerabilidad y una elevada estabilidad térmica son las propiedades deseadas para un adsorbente prometedor en separación de gases y purificación del aire.

1.5.1. PCPs para la separación de gases

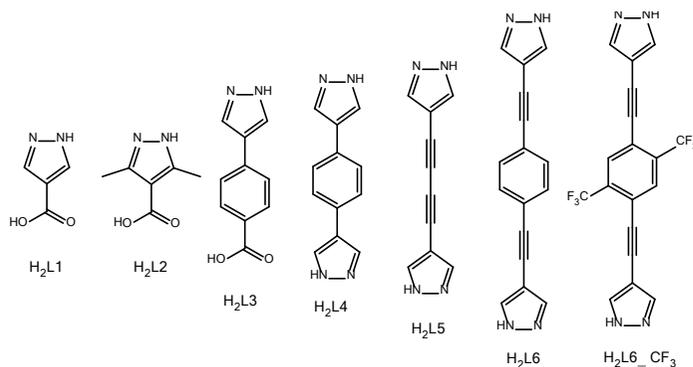
Teniendo en cuenta la creciente preocupación por el medioambiente, en nuestro grupo de investigación se han estudiado distintos materiales para la captura y separación de gases de efecto invernadero como el CO₂. Para ello, se sintetizó un nuevo material, el [Cu(Hoxónico)(bipy)_{0.5}]_n·1.5nH₂O (H₃oxónico= ácido 4,6-dihidroxi-1,3,5-triazina-2-carboxílico) y se demostró que era capaz de capturar selectivamente CO₂ en mezclas de gases de CO₂/CH₄.¹⁰³

Más recientemente, se han sintetizado materiales con capacidad de adsorción de CO₂ a través de la modificación post-sintética del compuesto HKUST-1 mediante la coordinación de aminas bifuncionales (etano-1,2-diamina, 3-(aminometil)piridina, 4-(aminometil)piridina) a los centro de Cu(II) con posiciones de coordinación insaturadas con el objetivo de incrementar la selectividad de las matrices porosas resultantes en la captura de CO₂ (Esquema 1.6).¹⁰⁴ Se obtuvieron los compuestos [Cu₃(btc)₂(etano-1,2-diamina)_{2.4}] ([Cu₃(btc)₂@en), [Cu₃(btc)₂(3-(aminometil)piridina)₂] ([Cu₃(btc)₂@3pico), y [Cu₃(btc)₂(4-(aminometil)piridina)_{1.5}] ([Cu₃(btc)₂@4pico). En este trabajo, se estudió el efecto de la funcionalización en las propiedades de adsorción de CO₂, tanto en condiciones secas como húmedas.¹⁰⁴ Se realizaron las medidas de las curvas de ruptura de una mezcla de CO₂/N₂ en condiciones secas a 323 K y se demostró una adsorción de 0.15 mmol de CO₂ por mmol de [Cu₃(btc)₂] y 0.17 mmol de CO₂ adsorbidos por mmol de [Cu₃(btc)₂@3pico]. De la misma manera, en condiciones húmedas y a 323 K, se observó que el MOF [Cu₃(btc)₂] alcanzaba la saturación después de adsorber 0.15 mmol de CO₂ por mmol de compuesto mientras que, el compuesto [Cu₃(btc)₂@3pico], se saturaba más tarde, después de adsorber 0.23 mmol de CO₂ por mmol de compuesto. Por tanto, con este trabajo, se demostró que en el PCP funcionalizado con la 3-(aminometil)piridina experimenta un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ así como un aumento en la selectividad de adsorción de CO₂ frente a H₂O.



Esquema 1.9. Esquema de la funcionalización del [Cu₃(btc)₂] con etano-1,2-diamina; 4-(aminometil)piridina; y 3-(aminometil)piridina.

En los últimos años, nuestro grupo de investigación se ha centrado en la construcción de PCPs basados en ligandos nitrogenados de tipo pirazol que dan lugar a enlaces de coordinación M-N(pirazolato) mucho más robustos, de forma general, que los enlaces M-O(carboxilato). En este contexto, y en colaboración con otros grupos de investigación, se ha sintetizado una gran variedad de ligandos lineales de tipo pirazol o una combinación de grupos carboxílicos y pirazol (Esquema 1.10). La reacción de estos ligandos con metales de la primera serie de transición (Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)) ha conducido a una serie de PCPs muy robustos con aplicaciones en separación de gases, captura de compuestos orgánicos volátiles tóxicos y catálisis.

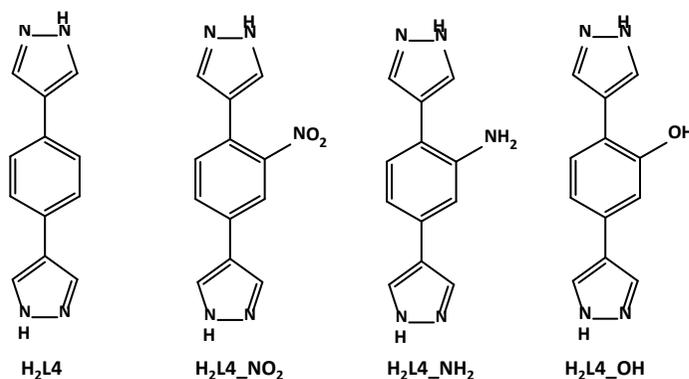


Esquema 1.10. Ligandos aniónicos de tipo pirazolato o mixtos carboxilato/pirazolato utilizados por nuestro grupo de investigación para la síntesis de MOFs robustos.

Respecto a los materiales obtenidos a partir de estos ligandos, debe destacarse el comportamiento del sistema NH₄[Cu₃(μ₃-OH)(L1)₃]. Este compuesto presenta una red 3D porosa aniónica que, al igual que en las zeolitas, da lugar a procesos de intercambio de cationes que permiten modular sus propiedades adsorbentes. Los sistemas A[Cu₃(μ₃-

$\text{OH})(\text{L}1)_3]$ (A: Na^+ , Li^+ , K^+ , etc.) son capaces de discriminar mezclas de gases de acetileno/ CO_2 difíciles de separar debido a la similitud de las propiedades físicas de estos dos gases.¹⁰⁵

Otra estrategia que puede utilizarse para optimizar la selectividad en el proceso de separación de mezclas de gases utilizando MOFs, consiste en la funcionalización de las cavidades de la matriz porosa introduciendo determinados grupos químicos en los ligandos espaciadores que permitirán interacciones más específicas con ciertas moléculas huésped. Con este objetivo, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la funcionalización pre-sintética del ligando 1,4-bis(1H-pirazol-4-il) benceno (H_2BDP , $\text{H}_2\text{L4}$) introduciendo grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{SO}_3\text{H}$ para obtener dos series isorreticulares de MOFs de fórmula general $\text{M}(\text{L4}_X)$ (M: $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$; X: NO_2 , NH_2 , OH y SO_3H) (Esquema 1.11). Se ha demostrado que la funcionalización de estas matrices porosas con grupos polares mejora la selectividad en el proceso de adsorción (coeficientes de participación) en la resolución de mezclas de gases apolares y polares (ej. N_2/CO_2 o CH_4/CO_2).³⁷



Esquema 1.11. Esquema de los ligandos funcionalizados derivados del 1,4-bis(1H-pirazol-4-il) benceno ($\text{H}_2\text{L4}$): ($\text{H}_2\text{L4_NO}_2$), ($\text{H}_2\text{L4_NH}_2$), ($\text{H}_2\text{L4_OH}$) y ($\text{H}_2\text{L4_SO}_3\text{H}$).

1.5.2. PCPs para la captura de COVs

Por otra parte, los materiales $\text{Ni}(\text{L4})$ y $\text{Zn}(\text{L4})$ también han demostrado tener un buen comportamiento en la captura de compuestos orgánicos volátiles. Estos compuestos muestran una fuerte interacción a temperatura ambiente con benceno y ciclohexano, en condiciones estáticas, así como con tiofeno, en condiciones dinámicas. De hecho, ambos

MOFs son capaces de retener hasta 0.34 g de tiofeno/g de MOF de una corriente de CH_4/CO_2 que contenía 30 ppm de tiofeno. Además, en el caso del $\text{Ni}(\text{L}4)$, la presencia de un 60% de humedad en la corriente de gases no afecta a su capacidad de capturar este compuesto orgánico volátil.¹⁰⁶

Asimismo, en nuestro grupo de investigación se ha sintetizado el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}2)_3]$, un material análogo al MOF-5, y se ha demostrado que se trata de una estructura robusta y estable química, térmica y mecánicamente. Los estudios llevados a cabo sobre este material demostraron que es útil para la captura de compuestos orgánicos volátiles tóxicos entre los que se incluyen análogos de agentes de guerra química como el dietilsulfuro (DES, modelo del gas mostaza) y diisopropilfluorofosfato (DIFP, modelo del gas sarín).

Finalmente, debe destacarse la serie isorreticular $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]_n$ basada en los ligandos espaciadores descritos en el Esquema 1.10. Estos MOFs se caracterizan por su elevada estabilidad y por poseer porosidad permanente, además, algunos de ellos poseen una elevada hidrofobicidad (por ejemplo, el $\text{L}6\text{-CF}_3$). Gracias a estas características, estos materiales son útiles para la captura de DES, incluso en presencia de humedad extrema (80% de humedad relativa) como es requerido en condiciones operativas reales (Figura 1.17).¹⁰⁷ Así, en el caso de los PCPs menos hidrofóbicos, como el $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}5)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}6)_6]$ la presencia de agua en el flujo de entrada conduce sólo a la adsorción de agua en estos PCPs. Sin embargo, tanto para el $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}6\text{-CF}_3)_6]$ como para el carbón activo comercial B-101408, se produce la adsorción selectiva de DES.

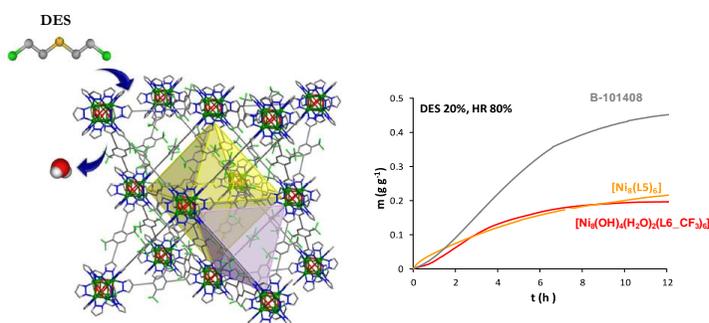


Figura 1.17. Izquierda: representación de la estructura $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}6\text{-CF}_3)_6]_n$ y la adsorción de DES. Derecha: adsorción de DES en condiciones dinámicas para los MOFs $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}6)_6]_n$ y $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}6\text{-CF}_3)_6]_m$ y el carbón activo B-101408 en condiciones del 80% de humedad relativa a 293 K.

Debido a la elevada estabilidad que presentan los materiales que constituyen la serie isorreticular, en esta Tesis Doctoral, se han escogido los materiales $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}_4\text{-X})_6]$ (X: H, NH_2 y OH) para modificarlos de forma post-sintética con el objetivo de mejorar las propiedades de adsorción de CO_2 y SO_2 respecto del material original (para más detalles véase el capítulo 2).

1.6. Objetivos

Esta Tesis Doctoral se enmarca en el contexto de la modificación postsintética de polímeros de coordinación porosos, con el objetivo de mejorar sus propiedades adsorbentes y catalíticas para que puedan ser utilizados en procesos de remediación ambiental.

Los objetivos concretos que se desean alcanzar son los siguientes:

1. Mejorar las propiedades adsorbentes de los PCPs $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP})_6]$ (BDP= 1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benceno) obtenidos mediante la funcionalización pre-sintética del ligando tipo bipirazol (BDP_X= 1,4-bis(1H-pirazol-4-il)-2-X-benceno; X= OH, NO_2 , NH_2), $[\text{Ni}_8(\text{BDP-X})_6]$, para utilizar estos materiales como adsorbentes de gases de interés medioambiental (CO_2 y SO_2). Para conseguir este objetivo, se seguirán los siguientes procedimientos:

i) Funcionalización post-sintética de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{bdp-x})_6]$ mediante un tratamiento básico con el fin de aumentar la basicidad de dicha red porosa y, con ello, aumentar su selectividad frente a la captura de gases ácidos CO_2 y SO_2 .

ii) Estudio del efecto del intercambio de los cationes K^+ por Ba^{2+} para mejorar la interacción del SO_2 con la red porosa mediante la formación de $\text{BaSO}_3/\text{BaSO}_4$ (quimisorción) y, por tanto, aumentar la capacidad de adsorción de SO_2 respecto al material original.

2. Aumento de la actividad catalítica de tipo fosfotriesterasa de polímeros de coordinación porosos de Zr (**UiO-66** $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$ (H_2bdc = ácido 1,4-

bencenodicarboxílico), **UiO-67** [$Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_6$] (H_2bpdc = ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico) y **PIZOF** [$Zr_6O_4(OH)_4(cped)_6$] (H_2cped = ácido 1,4-bis(2-[4-carboxilfenil]etil)benzeno) mediante tratamiento con alcóxidos de litio con el fin de generar centros activos básicos. Las reacciones objeto de estudio serán la degradación hidrolítica de modelos de agentes de guerra química.

3. Incorporación de polioxometalatos catalíticamente activos en el [$Cu_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2$] (HKUST-1) mediante distintas metodologías sintéticas con el fin de aumentar la actividad catalítica del HKUST-1 original en los procesos de degradación de los modelos de agentes de guerra de química.

Referencias bibliográficas

- (1) Slater, A. G.; Cooper, A. I. *Science*. **2015**, *348*.
- (2) A.F. Cronstedt. *Nat. Zeolite Miner.* **1756**, *17*, 120.
- (3) Shibata, Y. *J. Coll. Sci.* **1916**, *37*, 1–31.
- (4) Hofmann K. A., F. A. Kuspert. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1897**, *15*, 204–224.
- (5) J. F. Keggin, F. D. M. *Nature* **1936**, *378*, 703.
- (6) Kubo, M.; Kishita, M.; Kuroda, Y. *J. Polym. Sci.* **1960**, *48*, 467.
- (7) Block, B. P.; Roth, E. S.; Schaumann, C. W.; Simkin, J.; Rose, S.; H. J. *Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3200–3201.
- (8) Tomic, E. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3745.
- (9) Hoskin, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- (10) Fujita, M.; Kwon, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- (11) Yaghi, O. M.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- (12) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703–706.
- (13) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seki, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1725–1727.
- (14) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- (15) Livage, C.; Egger, C.; Noguez, M.; Ferey, G. *J. Mater Chem.* **1998**, *8*, 2737–2741.
- (16) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257–1283.
- (17) Allendorf, M. D.; Bauer, C. a; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- (18) Silvestroni, L.N. Roques, V. Mugnaini, J. V. *Topics in Current Chemistry, Biochemistry*; 2010; Vol. 7293.
- (19) Carné-Sánchez, A.; Imaz, I.; Cano-Sarabia, M.; Maspocho, D. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (3), 203–211.
- (20) Song, F.; Wang, C.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8256–8258.
- (21) Wang, Z.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- (22) Wold, R. U. and F. *Science*. **1977**, *198*, 890–896.
- (23) R. L. Soffer, M. C. B. *Mol. Cell. Biochem* **1973**, *2*, 3–14.
- (24) Davis, B. G. *Mater. Sci.* **2003**, *2171*.
- (25) Walsh, G.; Jefferis, R. *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 1241–1252.
- (26) Abdelkader, V. K.; Domingo-García, M.; Melguizo, M.; López-Garzón, R.; Javier López-Garzón, F.; Pérez-Mendoza, M. *Carbon N. Y.* **2015**, *93*, 276–285.
- (27) Banerjee, S.; Kahn, M. G. C.; Wong, S. S. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 1898–1908.

- (28) Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 17–29.
- (29) Sun, Y.-P.; Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1096–1104.
- (30) Davis, J. J.; Coleman, K. S.; Azamian, B. R.; Bagshaw, C. B.; Green, M. L. H. *Chemistry* **2003**, *9* (16), 3732–3739.
- (31) Yilmaz, B.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chinese J. Catal.* **2012**, *33*, 3–10.
- (32) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216–3251.
- (33) Hossain, K. Z.; Mercier, L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1053–1056.
- (34) Burlleigh, M.; Dai, S.; Hagaman, E.; Lin, J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2537–2546.
- (35) Davis, M. E. *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
- (36) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Hauser, J.; Oliver, S. R. J.; Mascharak, P. K. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8387.
- (37) Colombo, V.; Montoro, C.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12830–12843.
- (38) Wei, Z.; Yuan, D.; Zhao, X.; Sun, D.; Zhou, H. C. *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 418–422.
- (39) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469–472.
- (40) Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *327*, 846–850.
- (41) Kiang, Y.-H.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Xu, Z.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204–8215.
- (42) Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S. *Nature*. 1995, 792–795.
- (43) Kiang, Y. H.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Xu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6871–6883.
- (44) Seo, J.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S.; Oh, J.; Jeon, Y.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- (45) Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315.
- (46) Burrows, A. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Richardson, C. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 8482–8486.
- (47) Burrows, A. D. *Post-synthetic Modification of MOFs*; 2013.
- (48) Tanabe, K. K.; Wang, Z.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508–8517.
- (49) Nguyen, J. G.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4560–4561.
- (50) Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- (51) Wu, C. De; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940–8941.
- (52) Kaye, S. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 806–807.
- (53) Ingleson, M. J.; Perez Barrio, J.; Guilbaud, J.-B.; Khimyak, Y. Z.; Rosseinsky, M. J. *Chem. Commun.* **2008**, No. 23, 2680.
- (54) Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, a. *J. Catal.* **2009**, *265*, 155–160.

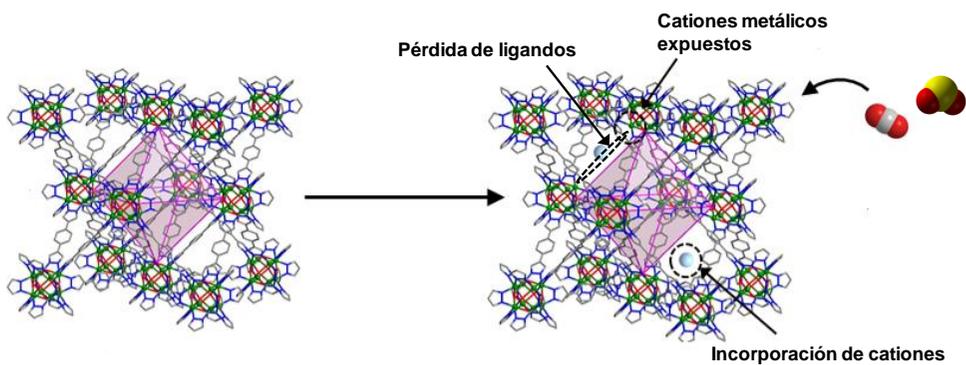
-
- (55) Doonan, C. J.; Morris, W.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (27), 9492–9493.
- (56) Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- (57) Deshpande, R. K.; Minnaar, J. L.; Telfer, S. G. *Angew. Chemie* **2010**, *122*, 4702–4706.
- (58) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330.
- (59) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.
- (60) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, a G.; Williams, I. D. *Science* (80-.). **1999**, *283*, 1148–1150.
- (61) McDonald, T. M.; Lee, W. R.; Mason, J. a.; Wiers, B. M.; Hong, C. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7056–7065.
- (62) McDonald, T. M.; Mason, J. a.; Kong, X.; Bloch, E. D.; Gygi, D.; Dani, A.; Crocellà, V.; Giordanino, F.; Odoh, S. O.; Drisdell, W. S.; Vlaisavljevich, B.; Dzubak, A. L.; Poloni, R.; Schnell, S. K.; Planas, N.; Lee, K.; Pascal, T.; Wan, L. F.; Prendergast, D.; Neaton, J. B.; Smit, B.; Kortright, J. B.; Gagliardi, L.; Bordiga, S.; Reimer, J. a.; Long, J. R. *Nature* **2015**, *519*, 303–308.
- (63) Meilikhov, M.; Yusenkov, K.; Fischer, R. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9644–9645.
- (64) Kim, M.; Cohen, S. M. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4096–4104.
- (65) Férey, G.; Millange, F.; Morcrette, M.; Serre, C.; Doublet, M.-L.; Grenèche, J.-M.; Tarascon, J.-M. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259–3263.
- (66) Leclerc, H.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Wiersum, A. D.; Llwellyn, P. L.; Horcajada, P.; Férey, G.; Serre, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11748.
- (67) Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. a.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082–18088.
- (68) Kim, M.; Cahill, J. F.; Su, Y.; Prather, K. a.; Cohen, S. M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126.
- (69) Banerjee, D.; Kim, S. J.; Wu, H.; Xu, W.; Borkowski, L. a.; Li, J.; Parise, J. B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 208–212.
- (70) An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376–8377.
- (71) Evans, J. D.; Sumby, C. J.; Doonan, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5933–5951.
- (72) Aijaz, A.; Xu, Q. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1400–1411.
- (73) Hermes, S.; Schröter, M.-K.; Schmid, R.; Khodeir, L.; Muhler, M.; Tissler, A.; Fischer, R. W.; Fischer, R. a. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237–6241.
- (74) Schröder, F.; Esken, D.; Cokoja, M.; Van Den Berg, M. W. E.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G.; Walaszek, B.; Buntkowsky, G.; Limbach, H. H.; Chaudret, B.; Fischer, R. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6119–6130.
- (75) Müller, M.; Zhang, X.; Wang, Y.; Fischer, R. a. *Chem. Commun.* **2009**, *5*, 119–121.
- (76) Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148.

- (77) Fang, Z.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Fischer, R. a. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 7234–7254.
- (78) Shöâcè, M.; Agger, J. R.; Anderson, M. W.; Attfeld, M. P. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 646.
- (79) Carlucci, L.; Ciani, G.; Moret, M.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. *Angew. Chemie* **2000**, *112*, 1566–1570.
- (80) Choi, J. S.; Son, W. J.; Kim, J.; Ahn, W. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 727–731.
- (81) Cliffe, M. J.; Wan, W.; Zou, X.; Chater, P. a; Kleppe, A. K.; Tucker, M. G.; Wilhelm, H.; Funnell, N. P.; Coudert, F.-X.; Goodwin, A. L. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4176.
- (82) Ravon, U.; Savonnet, M.; Aguado, S.; Domine, M. E.; Janneau, E.; Farrusseng, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 319–329.
- (83) Vermoortele, F.; Bueken, B.; Voorde, B. Van De; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Speybroeck, V. Van; Kirschhock, C. E. a; Vos, D. E. De. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *66*, 0–3.
- (84) Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532.
- (85) Henke, S.; Schneemann, A.; Wütscher, A.; Fischer, R. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9464–9474.
- (86) Park, T.; Hickman, A. J.; Koh, K.; Martin, S.; Wong-foy, A. G.; Sanford, M. S.; Matzger, A. J. **2011**, No. II, 20138–20141.
- (87) Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Alaerts, L.; Matthessen, R.; Carlier, B.; Fernandez, E. V. R.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; De Vos, D. E. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10313.
- (88) Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4068–4071.
- (89) Gadipelli, S.; Guo, Z. *Chem. Mater.* **2014**, *23*, 6333.
- (90) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Synthesis Report, Ginebra, Suiza*; **2007**.
- (91) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change*; **2001**.
- (92) Sargent, N. E. *Redistribution of the Canadian Boreal Forest Under a Warmed Climate*; **1998**.
- (93) Decoste, J. B.; Peterson, G. W. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5695–5727.
- (94) Hasan, Z.; Jhung, S. H. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 329–339.
- (95) Barea, E.; Montoro, C.; Navarro, J. a R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5419–5430.
- (96) Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498–519.
- (97) Bae, Y.-S.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2131.
- (98) Demessence, A.; D’Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784–8786.
- (99) Lancaster J. R. *Nitric Oxide: Biology and Chemistry*; **1997**.
- (100) Ingleson, M. J.; Heck, R.; Gould, J. a.; Rosseinsky, M. J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9986–9988.
- (101) Haque, E.; Jun, J. W.; Jhung, S. H. *J Hazard Mater* **2011**, *185*, 507–511.

-
- (102) Haque, E.; Lee, J. E.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Jegal, J.; Jhung, S. H. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 535–542.
- (103) Barea, E.; Tagliabue, G.; Wang, W.-G.; Pérez-Mendoza, M.; Mendez-Liñan, L.; López-Garzon, F. J.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Navarro, J. A. R. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 931–937.
- (104) Montoro, C.; Garcia, E.; Calero, S.; Perez-Fernandez, M. a; Lopez, A. L.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10155–10158.
- (105) Procopio, E. Q.; Linares, F.; Montoro, C.; Colombo, V.; Maspero, A.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 7308–7311.
- (106) Galli, S.; Masciocchi, N.; Colombo, V.; Maspero, a.; Palmisano, G.; López-Garzón, F. J.; Domingo-Garcia, M.; Fernández-Morales, I.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1664–1672.
- (107) Padial, N. M.; Quartapelle Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 8290–8294.

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN DE DEFECTOS EN PCPs PARA LA CAPTURA DE CO₂ Y SO₂



2.1. Introducción

2.1.1. Emisiones de CO₂ y SO₂

Los informes elaborados por el reconocido Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, del inglés, *Intergovernmental Panel on Climate Change*),¹⁻³ constituido desde el año 1988 por la Organización Meteorológica Mundial y el Programa Medioambiental de las Naciones Unidas, revelan la necesidad de plantear acciones urgentes frente al cambio climático derivado de las emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂ y CH₄). Según el quinto informe del IPCC, alrededor de la mitad de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico desde 1750 a 2012, se han producido en los últimos 40 años (Figura 2.1). El aumento de las emisiones de CO₂ en la atmósfera durante las últimas décadas se debe a la dependencia de la sociedad de los combustibles fósiles para la generación de energía. Además, las concentraciones en la atmósfera de CO₂, CH₄, NO_x y SO₂ no tienen precedentes en, al menos, los últimos 800.000 años.³

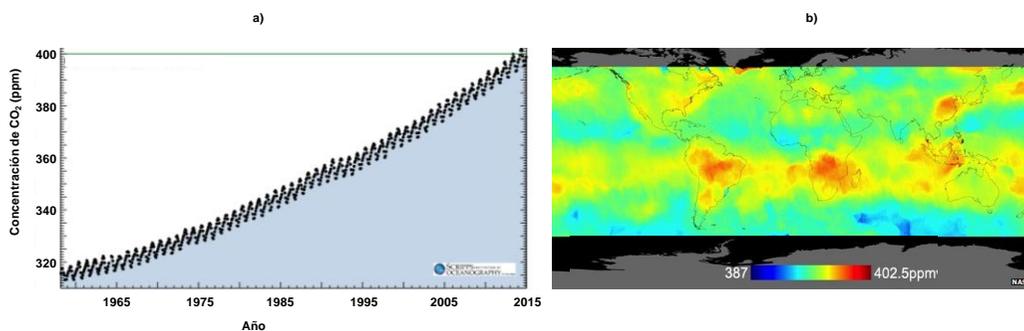


Figura 2.1. a) Concentración de CO₂ atmosférico durante el periodo 1958-2015 (Observatorio de Manua Loa en Mauna, Hawai); b) Media de la concentración de CO₂ desde el 1 de octubre hasta 11 de noviembre de 2015. (Fuente: sl.ugr.es/concentracionCO2)

Asimismo, la temperatura de la superficie terrestre ha aumentado, aproximadamente, 0,85°C desde los niveles pre-industriales, y si no se frenan las emisiones de gases efecto invernadero inmediatamente, se estima que la temperatura aumente a final del siglo XXI hasta 4 °C. Así, es muy probable que las olas de calor se produzcan con más frecuencia y duren más, y que las precipitaciones extremas sean más intensas y frecuentes en muchas

regiones. El océano continuará calentándose y acidificándose, y el nivel medio global del mar se elevará.

Según el informe del ICPP, para disminuir los efectos adversos del cambio climático, en 2100 no se debe superar el umbral de aumento de temperatura de 2 °C. Para ello, se deben reducir las emisiones de gases efecto invernadero entre un 40 y un 70 % a nivel mundial entre 2010 y 2050, y disminuirlas hasta nivel cero en 2100. Estas reducciones pueden alcanzarse con una serie de medidas en los sectores energético, industrial, agrícola y forestal, entre otros. Hasta ahora las opciones tecnológicas para reducir las emisiones netas de CO₂ a la atmósfera se han centrado en: *i*) aumentar la eficacia de conversión y/o uso energético; *ii*) aumentar el uso de fuentes de energía renovables (biocombustibles, energía eólica, etc.) o energía nuclear, y *iii*) usar tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). Se considera que una sola opción tecnológica no es capaz de proporcionar las reducciones necesarias y la CAC aparece como una opción relevante para reducir las emisiones de CO₂.

En este contexto, el concepto de captura y almacenamiento de CO₂, se considera una tecnología necesaria, a fin de reducir el problema de calentamiento global derivado de las emisiones de CO₂ producidas en la combustión de combustibles fósiles. La CAC fue definida por las Naciones Unidas en el año 2002 como la captura y el almacenamiento estable del carbón emitido en forma de CO₂ por la globalidad de los sistemas energéticos (Figura 2.2).⁴ Es decir, esta medida consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con su energía, su transporte mediante gaseoductos o buques y, su posterior aislamiento de la atmósfera a largo plazo en formaciones geológicas a más de 1000 metros de profundidad, en océanos o en forma de carbonatos inorgánicos.

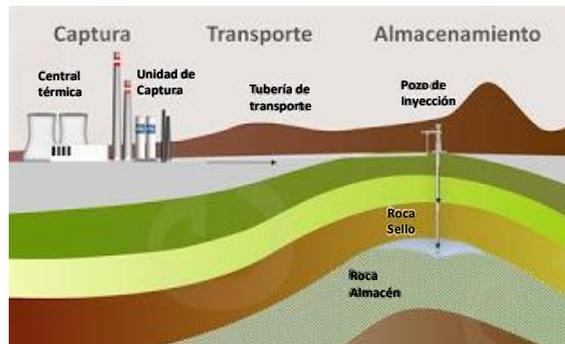


Figura 2.2. Diagrama esquemático de un posible sistema CAC.

De entre los tres procesos implicados en la CAC (captura, transporte y almacenamiento), la captura de CO₂ es el más caro. Para reducir el coste global de los procesos CAC, el desarrollo de sistemas de captura con baja penalización energética y económica es un objetivo prioritario. Se consideran tres opciones para la captura de CO₂ en aplicaciones industriales y de generación de energía: los sistemas de *i)* pre-combustión, *ii)* oxi-combustión y *iii)* post-combustión.⁵

i) En la captura en pre-combustión, el combustible se convierte primero en una mezcla de CO/CO₂/H₂/H₂O mediante gasificación del combustible sólido o por reformado del combustible gaseoso. En exceso de H₂O, el CO se transforma en CO₂ y H₂, por lo que se obtiene un gas rico en CO₂ y H₂. Al eliminar el CO₂ de la mezcla, por ejemplo por absorción física con disolventes, queda H₂ casi puro, que se puede usar como combustible libre de carbono, generándose únicamente H₂O como subproducto.⁶

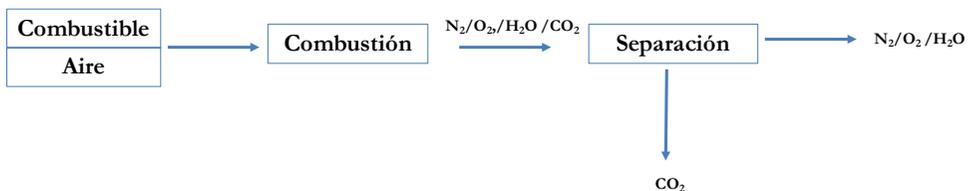
ii) La oxi-combustión se realiza a partir de una mezcla de O₂/CO₂ u O₂/CO₂/H₂O, en lugar de aire. Los gases de salida están compuestos prácticamente sólo por CO₂ y H₂O. El H₂O puede condensarse y se obtiene CO₂ casi puro. La eficacia de captura es del 95-100%. Sin embargo, se necesita una unidad de separación de aire para producir el O₂, lo cual introduce costes extra.⁶

iii) Por último, la captura por post-combustión consiste en separar el CO₂ del gas de salida tras la etapa de combustión. La tecnología habitual es la

absorción/desorción química con aminas.⁷ Con este método, el disolvente líquido absorbe el CO₂ y el resto del gas de salida se libera a la atmósfera. El disolvente se regenera mediante cambios de temperatura que liberan CO₂.

De las diferentes tecnologías consideradas (pre, oxi y post-combustión) es la de post-combustión la que ofrece una mejor alternativa para la adaptación de las instalaciones ya existentes. Es la única que puede ser instalada sin realizar excesivas modificaciones en las centrales térmicas, puesto que separa el CO₂ directamente de la corriente de gases generados. El resto de tecnologías requieren adaptaciones más importantes. Así, la pre-combustión necesita una modificación del sistema relacionado con la preparación del combustible antes de su combustión, y la oxi-combustión requiere una nueva concepción del sistema de combustión.

En este sentido, la primera parte de este capítulo, se ha centrado en el estudio de la captura de CO₂ de las mezclas de gases que se producen en los procesos de post-combustión, es decir, en mezclas de N₂/CO₂ (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Esquema de la captura de CO₂ por post-combustión.

Por otro lado, además de las emisiones de CO₂, hay que tener en cuenta la generación de otros gases contaminantes durante el proceso de combustión del carbón que, a pesar de ser emitidos en menor proporción, dan lugar a un gran impacto medioambiental. Entre ellos se encuentra el SO₂ y los NO_x, causantes de la lluvia ácida (Tabla 2.1). Por ello, en la segunda parte del capítulo, hemos estudiado la captura de SO₂.

Tabla 2.1. Valores de la composición de la corriente gaseosa típica a la salida de un proceso de combustión de una central térmica.

Composición (% v/v)	
CO ₂	9.5 – 12%
H ₂ O	12 – 27%
N ₂	57 – 70%
O ₂	4.5 – 5%
SO ₂	0.03 – 0.06%
NO _x	0.04 – 0.08%

El dióxido de azufre es uno de los precursores químicos de la lluvia ácida y la principal fuente antropogénica de este gas es la combustión de combustibles fósiles. El SO₂ reacciona en la atmósfera con el agua, el oxígeno y otras sustancias químicas para formar distintos compuestos ácidos que finalmente producen una disolución suave de ácido sulfúrico en forma de lluvia. Esta lluvia ácida causa la pérdida de fertilidad de la tierra, contamina el agua dañando la vida acuática y deteriora el patrimonio arquitectónico atacando a los materiales de construcción (Figura 2.3).

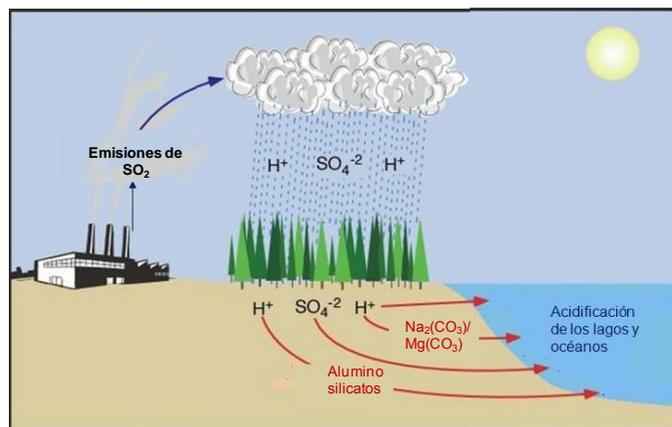


Figura 2.3. Representación de la formación de la lluvia ácida a partir de las emisiones de SO₂.

Como hemos mencionado anteriormente, las principales tecnologías existentes a escala industrial para la captura de CO₂ están basadas en procesos en los que se emplean líquidos absorbentes con grupos amino, como por ejemplo la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) o la metildietanolamina (MDEA). Sin embargo, un factor limitante

del proceso con aminas es que éstas se degradan en presencia de SO_2 , por lo que es muy importante realizar un tratamiento previo de purificación de la corriente de gases.⁸ Además, estos procesos presentan otras desventajas significativas, como son la evaporación de las aminas empleadas y la gran cantidad de energía necesaria para su regeneración.

Por ello, la utilización de sólidos adsorbentes reutilizables es una alternativa para la captura de CO_2 de los gases de combustión de centrales térmicas frente a los líquidos adsorbentes. Para que esta tecnología pueda llevarse a la práctica, el proceso de separación debe ser económico, por lo que el material adsorbente de CO_2 tiene que ser altamente eficiente. Por tanto, es necesario que: *i)* el sólido adsorbente tenga una elevada capacidad de adsorción de CO_2 ; *ii)* una alta selectividad hacia el CO_2 en la mezcla gaseosa; *iii)* que la diferencia de temperaturas entre el proceso de adsorción y desorción de CO_2 sea pequeña; y *iv)* teniendo en cuenta las características de los gases de combustión de centrales térmicas, las condiciones óptimas de presión y temperatura en las que habría que realizar el proceso de adsorción serían en torno a una presión parcial de CO_2 de 0,14 (presión total de 1 atm).⁹

En este contexto, en las dos últimas décadas se han investigado materiales adsorbentes porosos, especialmente carbones activos, zeolitas, etc.¹⁰ para esta aplicación. Los carbones activos son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO_2 a temperatura ambiente. Las zeolitas también son materiales muy estudiados en la captura de CO_2 , puesto que presentan una cinética de adsorción de CO_2 muy rápida y, como consecuencia, este proceso requiere muy poca energía. Sin embargo, el uso de estos materiales es limitado debido a que la adsorción de CO_2 es una adsorción física, por lo que los factores de separación (relación CO_2/N_2 , etc.) suelen ser bajos, es decir, las zeolitas no presentan una elevada selectividad en la adsorción de CO_2 .^{11,12}

En este sentido, el uso de polímeros de coordinación porosos ha surgido como una nueva estrategia para llevar a cabo la captura de CO_2 con una elevada selectividad y una baja demanda de energía.¹³

2.1.2. PCPs como adsorbentes de CO₂ y SO₂

Los PCPs son unos buenos candidatos para la adsorción de gases debido a la elevada relación que existe entre su área superficial y su masa y, como consecuencia, muchos de ellos poseen una elevada capacidad de adsorción. Asimismo, la posibilidad de poder modular el tamaño y la forma de los poros de los PCPs (escogiendo diferentes metales y espaciadores orgánicos, creando defectos en la red o realizando modificaciones post-sintéticas) permite modificar las interacciones adsorbato-adsorbente, el equilibrio termodinámico, y cinético y, en consecuencia, la selectividad frente a un gas determinado.

El grupo del profesor Yaghi fue el primero en proponer los PCPs como materiales para la adsorción de CO₂.¹⁴ En esta publicación pionera, se demostraba que el MOF-177 [Zn₄O(btbt)₂] (H₃btbt = ácido 1,3,5-bencenotribenzoico), tiene una capacidad de adsorción de CO₂ mayor que una de las zeolitas más utilizadas, la 13X, y que los carbones activos comerciales MAXSORB (Figura 2.4).

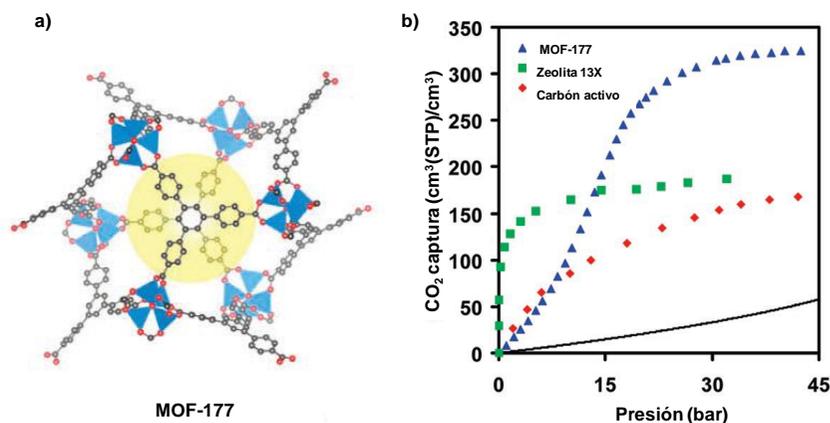


Figura 2.4. a) Estructura tridimensional del MOF-177; b) Comparación de la captura de CO₂ entre el MOF-177, la zeolita 13X y el carbón activo MAXSORB.

A este trabajo le han seguido muchas otras publicaciones en las que se han utilizado PCPs para la captura de CO₂ de diferentes mezclas de gases.^{15–18} Una de las series de PCPs más estudiada en la captura de gases es la serie M₂(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni y Zn) (H₄dobpdc = ácido 4,4-dioxidodifenil-3,3-dicarboxílico).^{19,20} Estos compuestos presentan canales unidimensionales hexagonales con una alta densidad de centros metálicos de

adsorción expuestos (M^{2+}). El metal específico que se emplea tiene un gran efecto en la capacidad de adsorción, en la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, y en la estabilidad del material. Además, como comentamos en la introducción, el $Mg_2(\text{dobdc})$ ha sido tratado de manera post-sintética con etano-1,2-dimetilamina, mejorando así, sus propiedades adsorbentes.²¹

Sin embargo, la captura de SO_2 mediante PCPs no ha sido estudiada de una manera tan extensa como la adsorción de CO_2 . Britt y otros, realizaron un estudio interesante sobre la captura de SO_2 en varios PCPs.²² Los resultados muestran que el MOF-74 es un buen adsorbente de SO_2 , aumentando 6 veces su capacidad de adsorción respecto del carbón activo. Por otro lado, el HKUST-1 muestra una capacidad de adsorción similar al carbón activo. Con el resto de materiales estudiados no se obtiene factores de retención de SO_2 importantes.

Más recientemente, para mejorar las propiedades adsorbentes del HKUST-1, Peterson y colaboradores han desarrollado diferentes composites de HKUST-1 y $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Los materiales sintetizados se obtuvieron mezclando físicamente el $\text{Zr}(\text{OH})_4$ y el HKUST-1. A continuación, se aplicó presión sobre los materiales para comprimirlos en pequeñas pastillas, y formar el compuesto híbrido deseado. Las pruebas de captura de SO_2 se llevaron a cabo tanto en condiciones secas, como húmedas y, se obtuvieron los mejores resultados para una relación 1:1 de $\text{Zr}(\text{OH})_4/\text{HKUST-1}$.²³

Por otra parte, el HKUST-1 se ha investigado como un material para la eliminación de SO_2 . En este sentido, Dathe y colaboradores impregnaron esta matriz porosa con sales de bario (BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) y se obtuvieron los materiales Ba-HKUST-1. Con todos los materiales sintetizados se obtuvieron buenos resultados en la captura de SO_2 . Es interesante destacar que a bajas temperaturas, el HKUST-1 mantiene su integridad estructural, y que el almacenamiento de SO_2 es debido a la adsorción de este gas en los cationes Cu^{2+} expuestos en la estructura del PCP y, a la formación de sulfatos de bario. Sin embargo, a altas temperaturas el HKUST-1 se descompone y el SO_2 reacciona con la matriz porosa para formar sulfatos de cobre. El principal inconveniente de estos materiales es la adsorción irreversible del SO_2 .²⁴

Teniendo en cuenta todos los antecedentes expuestos, en esta Tesis Doctoral, se han sintetizado y modificado de manera post-sintética una serie de PCPs mediante la creación de defectos en la matriz porosa, con el objetivo de mejorar sus propiedades como adsorbentes de CO₂ y SO₂

2.2. Introducción de defectos para la captura de CO₂

Las estrategias más importantes que se han seguido en el campo de los polímeros de coordinación para mejorar su capacidad y selectividad de adsorción de CO₂ en el proceso de post-combustión son las siguientes: *i)* La síntesis de PCPs con cationes metálicos expuestos,²⁵ como es el caso del HKUST-1 o de la serie M₂(dobdc) descrita anteriormente. Los centros metálicos coordinativamente insaturados con una alta densidad de carga, pueden interaccionar fuertemente con el CO₂ que es una molécula con momento cuadrupolar y polarizabilidad elevados en comparación con el N₂. *ii)* El desarrollo de estructuras estables usando espaciadores orgánicos funcionalizados previamente (funcionalización pre-sintética) de forma adecuada para interaccionar con el CO₂ (ej. ligandos con grupos amino que pueden crear puentes de H con las moléculas de CO₂). *iii)* La funcionalización post-sintética del PCP (en los centros metálicos expuestos, o bien en los ligandos orgánicos) mediante la incorporando de grupos funcionales que tengan afinidad por el CO₂ (ej. grupos básicos) o creando gradientes de carga en su estructura. *iv)* La eliminación parcial de los ligandos orgánicos espaciadores. De esta forma, el CO₂ puede acceder a regiones que antes eran inaccesibles y se crean nuevos sitios de interacción para esta molécula. Esta última estrategia ha sido estudiada en la matriz porosa UiO-66 [Zr₆O₄(OH)₄(bdc)₆] (H₂bdc = ácido 1,4-bencenodicarboxílico) por Zhou y colaboradores.²⁶ El UiO-66 es un sistema muy estable formado por clústeres de Zr₆O₄(OH)₄ y por el ligandos orgánico H₂bdc. El tratamiento de dicho material con agentes de modulación (ej. ácido acético) mejora la porosidad como consecuencia de la pérdida parcial del ligando H₂bdc (Figura 2.5). Asimismo, en esta publicación, se demostró que la eliminación de una parte de los ligandos orgánicos en el UiO-66 aumenta la capacidad de captura de CO₂ y de CH₄ de la matriz porosa.

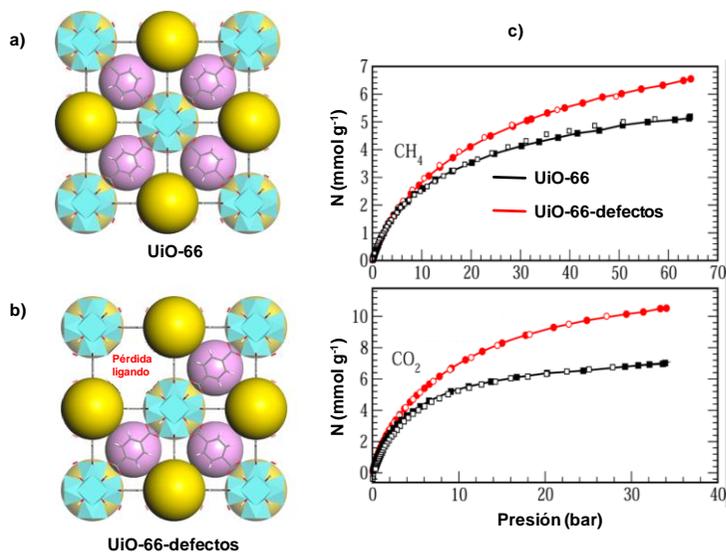
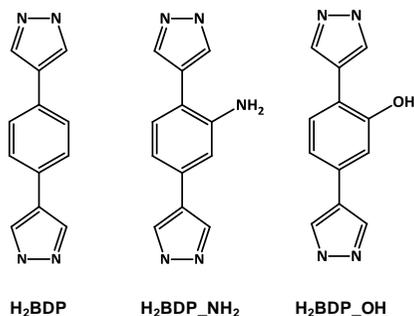


Figura 2.5. a) Estructura tridimensional del UiO-66; b) Estructura tridimensional del UiO-66 tratado con ácido acético (UiO-66-defectos); c) Isotermas de adsorción de CH₄ y CO₂ para el UiO-66 original y para el material tratado con ácido acético.

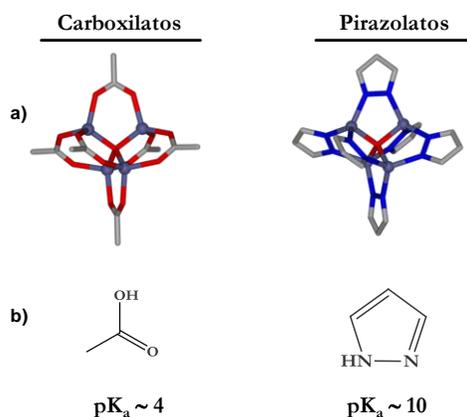
Teniendo en cuenta todo lo anterior, en este apartado, se han combinado varias estrategias para la formación de polímeros de coordinación porosos avanzados para la captura del CO₂. Para ello, se han estudiado las propiedades de adsorción de CO₂ del material [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(BDP)₆] (BDP = 1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno) así como de los sistemas análogos [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(BDP-NH₂)₆] y [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(BDP-OH)₆] que contienen los ligandos 2-amino [1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno] (H₂BDP-NH₂) y 2-hidroxo [1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno] (H₂BDP-OH) previamente funcionalizados con los grupos amino e hidróxido, respectivamente. Por otra parte, también se ha evaluado el efecto de la pérdida de ligandos orgánicos en la red porosa y la formación de gradientes de carga mediante modificaciones post-sintéticas de todos los materiales mencionados anteriormente (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. . Esquema de los ligandos funcionalizados estudiados derivados del 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (H₂BDP), (H₂BDP_NH₂) y (H₂BDP_OH).

2.2.1. Discusión de los resultados.

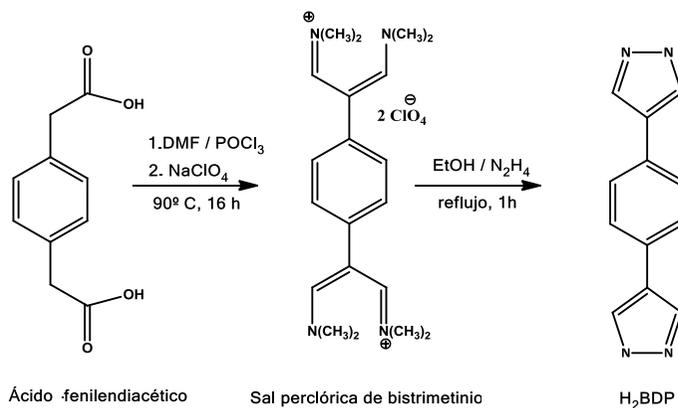
Para la síntesis de los materiales estudiados en este capítulo se ha elegido el ligando 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (H₂BDP, Esquema 2.2) debido a su fácil disponibilidad, y a la posibilidad de sintetizarlo a gran escala con altos rendimientos.²⁷ Además, los ligando tipo bispirazolato dan lugar a la formación de PCPs más estables (en términos de estabilidad química y térmica) que los PCPs basados en ligandos de tipo carboxilato. Esto se debe a la mayor robustez de los enlaces de coordinación N–M para los compuestos de los últimos metales de la 1ª serie de transición frente a los enlaces de tipo O–M de los compuestos basados en ligandos carboxilatos (Esquema 2.3).^{28,29}



Esquema 2.3. a) Representación de los motivos estructurales que originan los ligandos tipo carboxilato y pirazolato; b) Comparación de las propiedades ácido-base de los grupos carboxilato frente a grupos pirazolato.

Síntesis y caracterización estructural

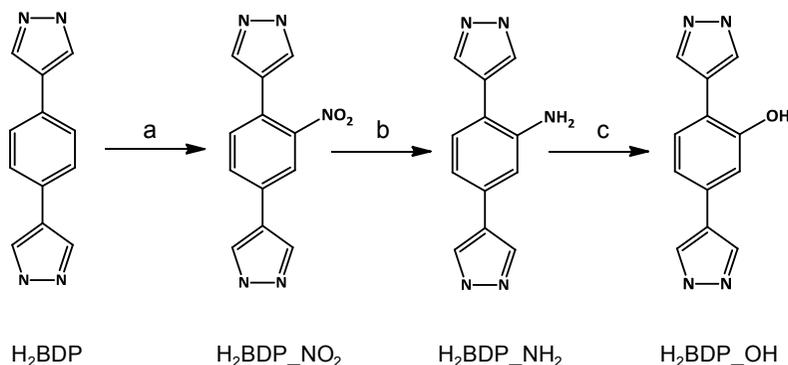
La síntesis del ligando H₂BDP comienza con una reacción tipo Vilsmeier–Haack, con ácido *p*-fenilendiácético y POCl₃/DMF para dar la sal de bis(trimetinio) que se aísla como su sal perclórica. El posterior tratamiento con hidracina da lugar al ligando deseado (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Síntesis del ligando 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il)benzeno (H₂BDP).

Para obtener el ligando H₂BDP-NH₂, es necesario introducir en primer lugar el grupo nitro mediante una nitración simple con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico.³⁰ A continuación, se llevó a cabo una reducción del grupo nitro dando lugar al 2-amino-[1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benzeno], H₂BDP-NH₂ (Esquema 2.5).³¹

La síntesis del ligando H₂BDP-OH se llevó a cabo haciendo reaccionar el ligando H₂BDP-NH₂ con ácido sulfúrico y NaNO₂ para formar la sal de diazonio. A continuación, la sal de diazonio se añadió a una disolución de H₂O/H₂SO₄ para formar el grupo hidroxilo dando lugar al ligando H₂BDP-OH (Esquema 2.5)(para más detalles experimentales véase Anexo A3.2).³²



Esquema 2.5. Síntesis de ligandos funcionalizados derivados del 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il)benzoceno (H₂BDP). Donde (a) H₂SO₄/HNO₃, 1 h, temperatura ambiente, después hielo/agua, (b) H₂BDP_NO₂ + NH₄HCO₃, Pd/C, *N,N'*-dimetilformamida, 383 K, 2 h, a continuación hielo/agua, (c) H₂BDP_NH₂ + H₂SO₄, NaNO₂, a continuación, H₂SO₄/agua (1:1), 383 K, 1 h

Posteriormente, para la preparación de la serie de PCPs se preparó una disolución con el espaciador H₂BDP_X (X = H, NH₂, OH) correspondiente y Ni(OAc)₂ en relación 4:3 en una mezcla de DMF/H₂O (4:1). Las suspensiones resultantes se hicieron reaccionar a reflujo durante 7 horas (véase el Anexo A3.3).²⁸ Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvieron con buen rendimiento los sólidos microcristalinos de color verde (diferente tonalidad en función del ligando utilizado) con fórmula [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₂H₈N₄)₆] [Ni₈(BDP)₆], [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₂H₉N₅)₆] [Ni₈(BDP_NH₂)₆] y [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₂H₈N₄O)₆] [Ni₈(BDP_OH)₆] (Figura 2.6).

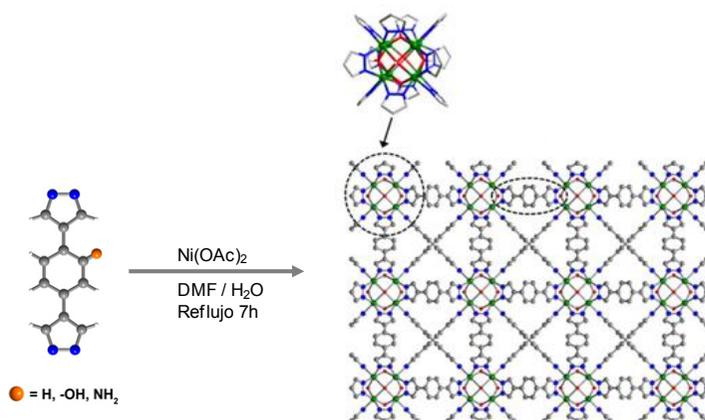


Figura 2.6. Síntesis de los materiales [Ni₈(BDP_X)₆](X = H, OH, NH₂). **Níquel**, **Oxígeno**, **Nitrógeno**, **Carbono**, **Hidrógeno**.

Finalmente, se crearon de manera post-sintética defectos en los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$. Para ello, los sistemas $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDP_X})_6]$ se activaron térmicamente a 423 K durante 16 horas, con el fin de eliminar los restos de disolvente de la matriz porosa. Posteriormente, cada MOF activado se suspendió en una disolución 0,35 M de KOH en etanol absoluto. La suspensión resultante se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de N_2 . Trascurrido el tiempo de reacción, el precipitado microcristalino se filtró, se lavó con abundante etanol y se obtuvieron los sistemas modificados $\text{K}[\text{Ni}_8(\text{OH})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4)_{5.5}]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5.5}]@K$, $\text{K}[\text{Ni}_8(\text{OH})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_{5.5}]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5.5}]@K$ y $\text{K}_3[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_5]$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$ (Figura 2.7).

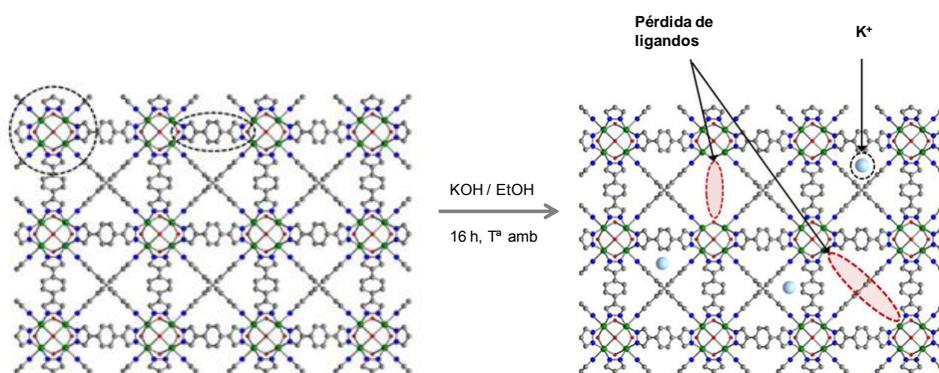


Figura 2.7. Tratamiento post-sintético de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$ con KOH para formar los nuevo materiales con defectos $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]@K$. **Níquel**, **Oxígeno**, **Nitrógeno**, Carbono.

En trabajos anteriores, nuestro grupo de investigación, en colaboración con el grupo del Profesor Masciocchi, resolvió la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$. Este sistema cristaliza en el grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ y, está constituido por agrupaciones de hidroxocomplejos de Ni(II) octanucleares, conectadas entre sí por el ligando 1,4-bis (1H-pirazol-4-il)benzeno (BDP) para dar lugar a agregados de tipo $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-X})_6(\mu_4\text{-BDP})_6]$ de simetría cúbica ($\text{X} = \text{OH}^-$ ó H_2O) (Figura 2.8a).³³ Es interesante destacar que la topología que presenta la red 3D resultante, es análoga al empaquetamiento cúbico compacto (*ccp*) que está presente en muchos de los sólidos elementales, entre los que se encuentra el

níquel metálico o el agregado [Zr₆O₄(OH)₄] de la serie UiO.³⁴ Este tipo de topología da lugar a redes 3D altamente porosas con huecos octaédricos y tetraédricos, fácilmente accesibles a través de ventanas triangulares, como se aprecia en la Figura 2.8 b, donde pueden tener lugar procesos de reconocimiento molecular.

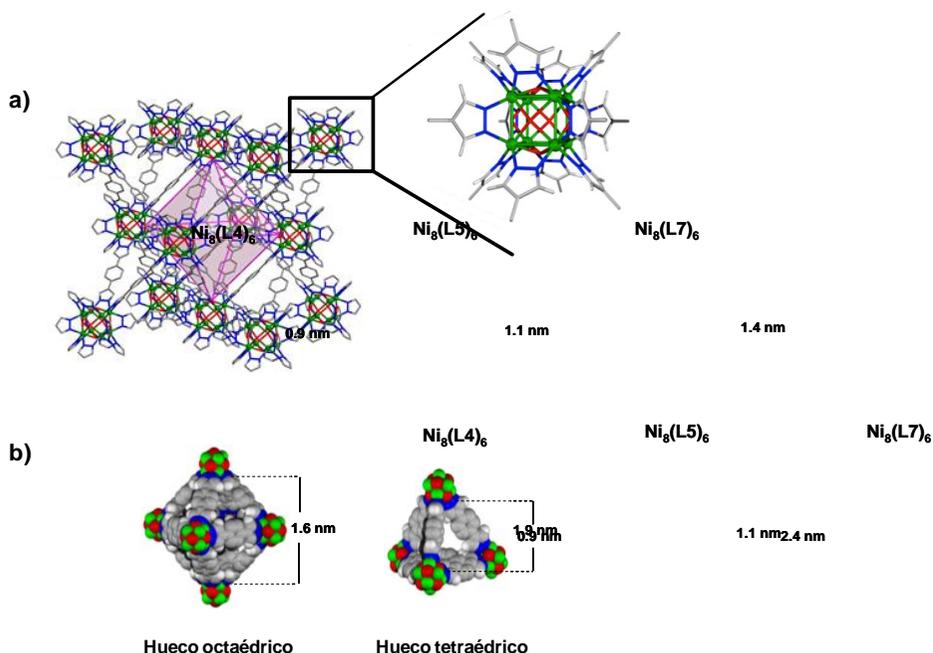


Figura 2.8. a) Estructura cristalina del material [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₂H₈N₄)₆] y representación ampliada del clúster cúbico Ni₈(OH)₄(H₂O)₂ con sus 12 ligandos; b) perspectiva de los huecos octaédricos y tetraédricos presentes en la estructura con un diámetro interior de 1,6 y 0,9 nm, respectivamente. **Níquel**, **Oxígeno**, **Nitrógeno**, **Carbono**.

Los estudios de difracción de rayos-X en polvo demuestran que los PCPs con los grupos funcionales hidroxilo y amino [Ni₈(BDP-OH)₆] y [Ni₈(BDP-NH₂)₆] muestran un patrón de difracción similar al patrón de difracción simulado del material original [Ni₈(BDP)₆]. Asimismo, es interesante destacar que los materiales tratados post-sintéticamente con KOH para formar las redes con defectos [Ni₈(BDP-X)_{6-y}]_zK (X = H, OH o NH₂) (y = 0,5 o 1), mantienen la cristalinidad de la estructura después del tratamiento (Figura 2.9).

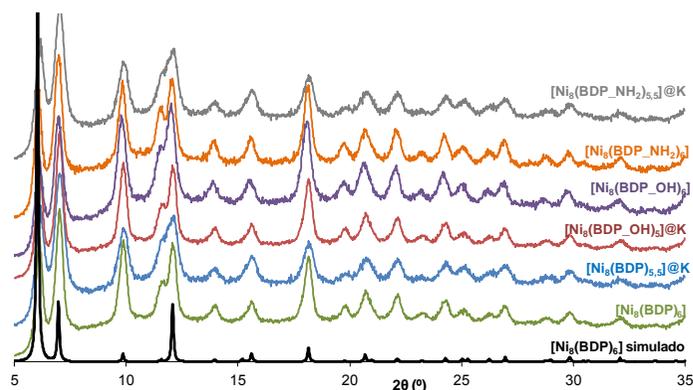


Figura 2.9. Difractogramas de rayos X en polvo para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ simulado, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$.

Por otro lado, en la Figura 2.10, se representan los espectros IR de todos los materiales sintetizados. Como puede observarse, en el caso de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$ aparecen bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de tensión N-H a 3400 y 1621 cm^{-1} . En el espectro IR de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@K}$, se observa una banda a 1240 cm^{-1} que se asigna a la vibración del enlace C-O presente en el anillo aromático del ligando orgánico.

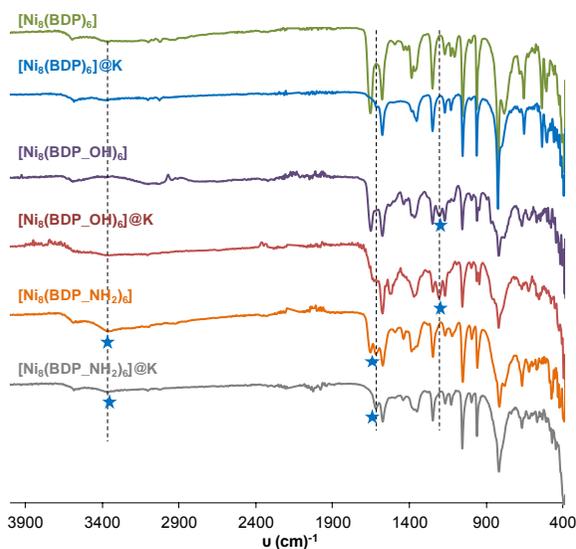


Figura 2.10. Espectros IR obtenidos para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$.

La incorporación de los grupos funcionales NH₂ y OH también da lugar a modificaciones importantes en la estructura electrónica de los sistemas resultantes como queda reflejado en los espectros electrónicos de reflectancia difusa (DR, del inglés *Diffuse Reflectance*), con la aparición de una banda de transferencia de carga alrededor de 425 nm (Figura 2.11).

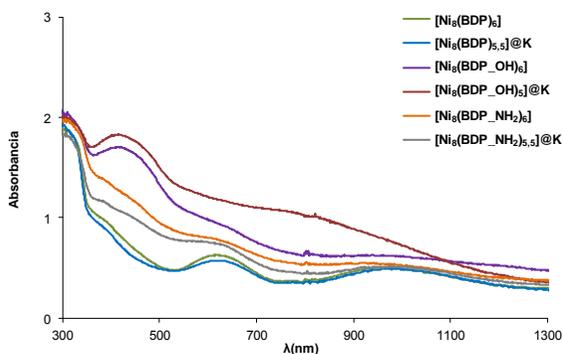


Figura 2.11. Espectros de reflectancia difusa de las especies [Ni₈(BDP)₆], [Ni₈(BDP_OH)₆], [Ni₈(BDP_NH₂)₆] [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K, [Ni₈(BDP_OH)₅]@K y [Ni₈(BDP_NH₂)_{5,5}]@K.

Esta banda está relacionada con la naturaleza donadora de electrones de los grupos OH y NH₂ y es especialmente visible en los sistemas [Ni₈(BDP_OH)₆] y [Ni₈(BDP_OH)₅]@K. Asimismo, en el espectro electrónico del [Ni₈(BDP_OH)₅]@K, se observa una nueva banda de transferencia de carga ancha alrededor de 800 nm, que está relacionada con la mayor deslocalización de carga en el sistema, como consecuencia de la desprotonación del grupo hidroxilo para formar el grupo fenolato (Esquema 2.6). Finalmente, es interesante señalar que la creación de defectos mediante el tratamiento con KOH no altera significativamente la coordinación octaédrica del Ni, como se puede deducir de los mínimos cambios que se observan en las transiciones electrónicas d-d al pasar de [Ni₈(BDP)₆] a [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K. Este hecho puede explicarse por la sustitución de las posiciones de coordinación de los ligandos pirazolatos por moléculas de EtOH ó H₂O para preservar el entorno octaédrico de los centros metálicos.



Esquema 2.6. Representación esquemática de la desprotonación del grupo hidroxilo en el ligando $\text{H}_2\text{BDP_OH}$.

Ensayos de estabilidad térmica

La estabilidad térmica de un material, particularmente en atmósfera reactiva de aire, es un factor muy importante a la hora de establecer sus potenciales aplicaciones prácticas. En este contexto, se ha llevado a cabo el estudio de la estabilidad térmica de los seis compuestos sintetizados mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera reactiva de aire a 20 K min^{-1} (véase el Anexo A2). En la Figura 2.12, se observa que a temperaturas elevadas existe una caída pronunciada en la masa de las muestras que comienza entre 530 y 600 K y que termina alrededor de 660 K debida a la descomposición del compuesto. Según este resultado, los materiales sintetizados poseen la estabilidad térmica necesaria para las condiciones operativas de adsorción de CO_2 que se dan, por ejemplo, en el caso de una central térmica, donde la temperatura de emisión de gases es de 323 K. Es interesante destacar que la introducción de defectos en los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]\text{@K}$ produce una ligera disminución de la estabilidad térmica. Asimismo, debido a la formación de K_2O , la masa del residuo restante para todos los materiales tratados post-sintéticamente con KOH $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]\text{@K}$, es mayor que la de los materiales sin defectos (véase anexo A3.3).

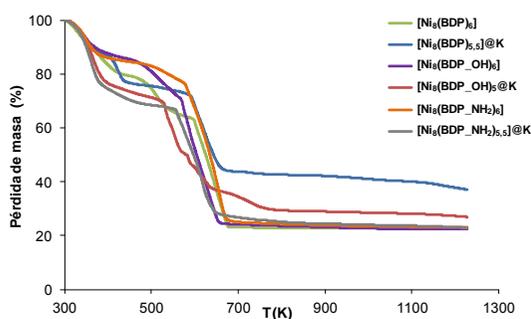


Figura 2.12. Diagrama de análisis termogravimétrico del $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$.

Propiedades de adsorción

Por último, se ha estudiado la posible aplicación de los materiales sintetizados en procesos de adsorción selectiva y de separación de gases de interés industrial y medioambiental. Para ello, se han llevado a cabo diferentes medidas de adsorción de gases monocomponente y experimentos avanzados de adsorción, tales como cromatografía de gas inversa y medidas de curvas de ruptura.

Experimentos de adsorción estática

Con el fin de evaluar la porosidad permanente de los materiales sintetizados, se han medido sus isothermas de adsorción de N₂ a 77 K (Figura 2.13). Los resultados demuestran que, la funcionalización con los grupos hidroxilo y amino en el anillo bencénico en [Ni₈(BDP_OH)₆] y [Ni₈(BDP_NH₂)₆] no impide la difusión de las moléculas de N₂ en la estructura porosa de estos sistemas. Sin embargo, dicha funcionalización si es la responsable de una disminución significativa de la capacidad de adsorción de N₂ (de un 20 y 33% respectivamente), así como de una disminución de la superficie BET.

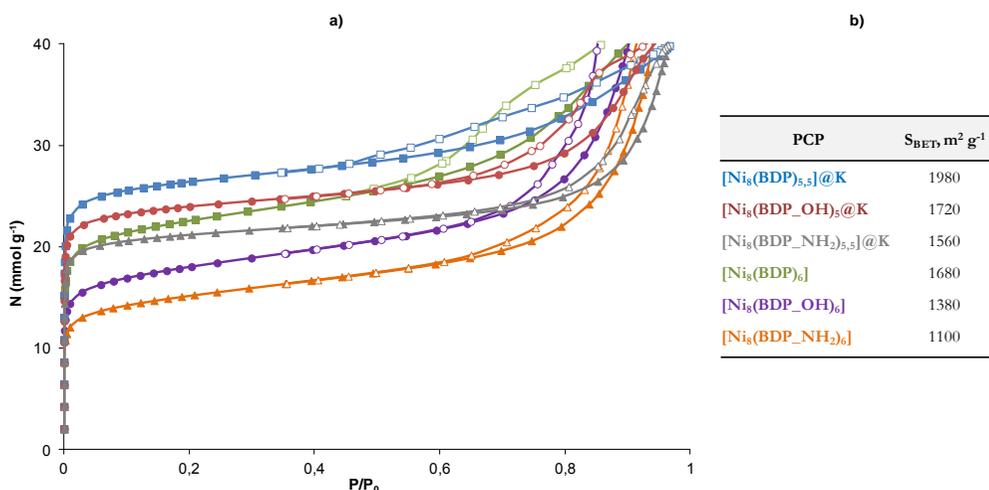


Figura 2.13. a) Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K; y b) Superficies BET (N₂, 77K) de los materiales [Ni₈(BDP)₆], [Ni₈(BDP_OH)₆], [Ni₈(BDP_NH₂)₆], [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K, [Ni₈(BDP_OH)₅]@K y [Ni₈(BDP_NH₂)_{5,5}]@K.

Por el contrario, los materiales tratados con KOH [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K, [Ni₈(BDP_OH)₅]@K y [Ni₈(BDP_NH₂)_{5,5}]@K muestran un aumento significativo en

la capacidad de adsorción de N₂, del 20, 35 y 40%, respectivamente, en comparación con los materiales originales (véase la Figura 2.13). Este aumento está relacionado con la mayor accesibilidad de la estructura como consecuencia de la creación controlada de defectos de pérdida de ligandos espaciadores en la matriz porosa. Debe destacarse que las vacantes que se producen en el clúster como consecuencia de la pérdida de ligandos pirazolato se reemplazan por moléculas de agua de coordinación con objeto de mantener el entorno octaédrico de los centros metálicos. Por lo tanto, después de una adecuada activación de los materiales **[Ni₈(BDP-X)_{6-y}]@K** es posible la creación de centros metálicos coordinativamente insaturados.

Por otra parte, se midieron las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K y 298 K (Figura 2.14) con el fin de investigar la capacidad de adsorción de CO₂ de cada uno de los sistemas sintetizados y así, determinar su potencial aplicación en la captura de este gas. Los resultados muestran que la introducción de los grupos funcionales polares en el ligando orgánico BDP no produce cambios significativos en las propiedades de adsorción de CO₂. Sin embargo, las isotermas de adsorción de CO₂ para los materiales tratados post-sintéticamente **[Ni₈(BDP)_{5,5}]@K**, **[Ni₈(BDP-OH)₆]@K** y **[Ni₈(BDP-NH₂)_{5,5}]@K** muestran los efectos positivos del tratamiento con KOH en la interacción del CO₂ con las matrices porosas. Particularmente, el aumento de la capacidad de adsorción de CO₂ se observa más intensamente en las isotermas medidas a 298 K. A esta temperatura y a una presión absoluta de 0,14 bares, la capacidad de adsorción de CO₂ aumenta un 60 % para el **[Ni₈(BDP)_{5,5}]@K** y un 100% para **[Ni₈(BDP-OH)₆]@K** y **[Ni₈(BDP-NH₂)_{5,5}]@K** (Figura 2.14). Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta los siguientes hechos: *i*) la creación de defectos como consecuencia de la pérdida de ligandos orgánicos espaciadores incrementa el volumen de poro accesible así como da lugar a la formación de centros metálicos coordinativamente insaturados; *ii*) la introducción de cationes extra-red da lugar a gradientes de carga, que producen un impacto positivo en la interacción con adsorbatos cuadrupolares; *iii*) la creación de centros básicos debido a la desprotonación de las moléculas de agua del clúster metálico así como la formación de residuos fenolato en el **[Ni₈(BDP-OH)₆]@K** da lugar a un aumento significativo de la interacción con las moléculas de CO₂ por creación de grupos carbonato; y *iv*) el sistema

$[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$ ofrece la posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno de las moléculas de CO₂ con los grupos NH₂.

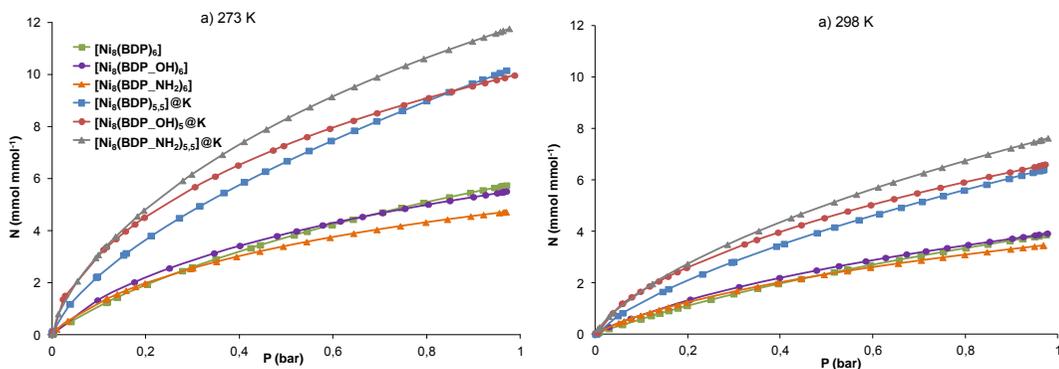


Figura 2.14. Isotermas de adsorción de CO₂ a (a) 273 K y (b) 298 K para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@K$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$.

Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa

Para evaluar la posible aplicación de estos materiales en procesos de adsorción selectiva y en procesos de separación de gases de interés industrial y medioambiental, se llevaron a cabo experimentos de cromatografía de gas inversa a temperatura variable. Para ello, se ha estudiado la separación de una mezcla de CO₂/N₂ puesto que, como se ha visto anteriormente, ambos gases son los componentes mayoritarios presentes en la corriente de emisión de un proceso de post-combustión.

Los experimentos de separación de gases se han llevado a cabo mediante medidas de cromatografía de gas inversa a cubrimiento cero en el rango de temperaturas de 273-323 K, usando He como gas portador y empleando una mezcla equimolecular de N₂/CO₂/H₂. (véase el Anexo A2 para mayor detalle experimental).

Los resultados obtenidos muestran que los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$ dan lugar a una interacción significativa con el CO₂, mientras que la interacción con moléculas de N₂ y H₂ es insignificante. Esto se manifiesta por el aumento de los tiempos de retención de los gases estudiados que siguen la tendencia H₂ < N₂ << CO₂. Sin embargo, debe destacarse

que, el tratamiento con KOH de estos PCPs es responsable de una mejora en la interacción de la matriz porosa con el CO₂ (mayores tiempos de retención), lo que conlleva un aumento de los volúmenes de retención (V_s), y que está de acuerdo con el impacto positivo de la presencia de centros metálicos insaturados y gradientes de carga en la estructura de los materiales **[Ni₈(BDP-X)_{6-y}]@K**.

Los valores de V_s para cada material se han obtenido mediante la ecuación [2.1]:

$$V_s = (t_R - t_M) F_a \frac{T}{T_a} j$$

Donde t_R es el tiempo de retención (min), t_M el tiempo muerto (min), F_a el caudal volumétrico a temperatura ambiente (ml min⁻¹), T_a la temperatura ambiente (K), T la temperatura de la columna (K) y j el factor de corrección de compresibilidad de un gas.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.15, se muestran los cromatogramas a partir de los que se han obtenido los V_s del material **[Ni₈(BDP-OH)₅]@K** (los cromatogramas para el resto de materiales se muestran en el Anexo A3.4)

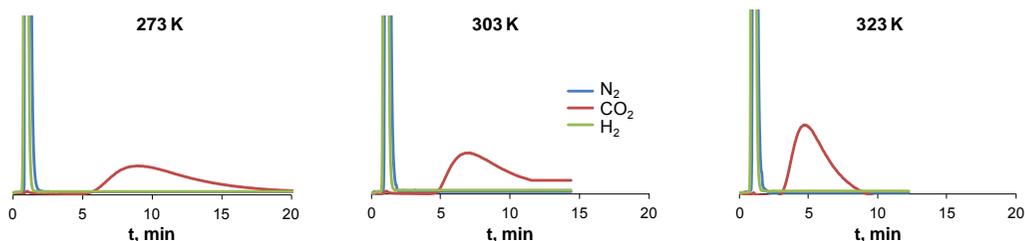
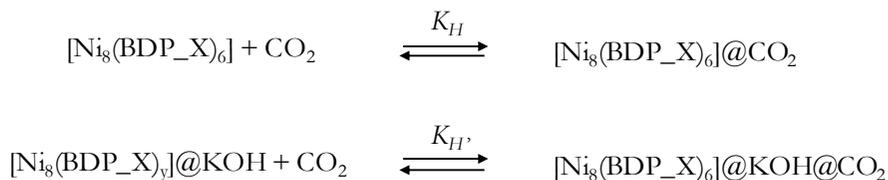


Figura 2.15. Cromatogramas a 273, 303 y 323 K para una mezcla equimolecular de H₂/N₂/CO₂ que se ha hecho pasar a través de una columna cromatográfica empacquetada con **[Ni₈(BDP-OH)₅]@K**, usando un flujo de He de 30 mL min⁻¹.

Asimismo, para cuantificar la fortaleza de la interacción del CO₂ con los materiales sintetizados, se calcularon los parámetros termodinámicos (Tabla 2.2) para los equilibrios sólido-gas que se producen para todos los materiales sintetizados con el CO₂:



Para ello, a partir de la ecuación de van't Hoff [2.2] se han calculado las entalpías de adsorción diferenciales (ΔH_{dif}).

$$\ln V_s = \ln(RTn_s) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{dif}}{RT} \quad [2.2]$$

donde n_s es la cantidad de CO₂ adsorbida en moles, T la temperatura de la columna (K), R es la constante universal de los gases ideales (J mol⁻¹ K⁻¹) y ΔS es la entropía del equilibrio (J mol⁻¹ K⁻¹).

En la Figura 2.16, se muestra la gráfica obtenida a partir de los cromatogramas de la Figura 2.15, que se ha utilizado para calcular la ΔH_{dif} para el material $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@\text{K}$ (para el resto de materiales véase Anexo A3.4).

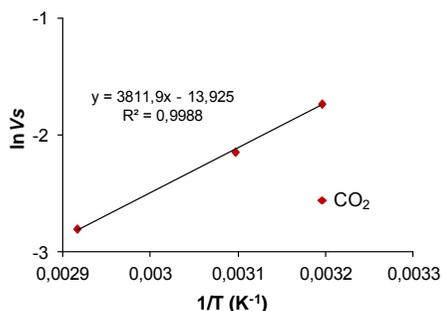


Figura 2.16 Representación de la variación del volumen retenido V_s (en cm³ g⁻¹) en función de la temperatura de adsorción (273 - 323 K) para el material $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@\text{K}$.

Posteriormente, se determinó el valor de ΔS mediante la ecuación [2.2], teniendo en cuenta, que en los experimentos de cromatografía de gases el valor de n_s es pequeño y generalmente el término $\ln(RTn_s)$ es despreciado.³⁵ Asimismo, se han calculado los valores de la entalpía isostérica de adsorción (ΔH_{iso}) de acuerdo a la ecuación [2.3]:

$$|\Delta H_{iso}| = |\Delta H_{dif}| + RT_{promedio} \quad [2.3]$$

A continuación, se obtuvieron los valores de la energía libre de Gibbs (ΔG) a 298 K para los equilibrios descritos previamente a partir de la ecuación [2.4]

$$\Delta G = \Delta H_{iso} - T\Delta S \quad [2.4]$$

Finalmente, gracias a la relación directa entre el volumen de retención (V_s) y la constante de Henry (K_H) en la zona de bajas presiones, donde se cumple la ley de Henry, se calcularon las constantes de Henry y los coeficientes de partición (α_{CO_2/N_2}), a 298 K utilizando la ecuación [2.2] para todos los materiales sintetizados (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Entalpías de adsorción diferenciales (ΔH_{dif}), entropía (ΔS), entalpía isostérica de adsorción (ΔH_{iso}), energía libre de Gibbs (ΔG), constantes de Henry (K_H) y coeficientes de partición α_{CO_2/N_2} obtenidos para $[Ni_8(BDP_X)_6]$ y $[Ni_8(BDP_X)_{6-y}]@K$ a partir de las medidas de cromatografía de gas inversa a temperatura variable.

PCP	$-\Delta H_{dif} CO_2$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S CO_2$ (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	$-\Delta H_{iso} CO_2$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta G CO_2$ (kJ mol ⁻¹) ^a	$K_H CO_2$ (cm ³ m ⁻²) ^a	$\alpha^{a}_{CO_2/N_2}$
$[Ni_8(BDP)_6]$	23,8	108,4	26,3	-6,0	0,03	32
$[Ni_8(BDP_OH)_6]$	23,9	102,1	26,4	-4,0	0,07	35
$[Ni_8(BDP_NH_2)_6]$	27,6	109,6	30,1	-2,4	0,14	35
$[Ni_8(BDP)_{5,5}]@K$	29,3	116,7	31,8	-2,9	0,11	55
$[Ni_8(BDP_OH)_5]@K$	30,6	112,4	33,3	-0,16	0,43	215
$[Ni_8(BDP_NH_2)_{5,5}]@K$	31,5	120,5	34,0	-1,8	0,17	85

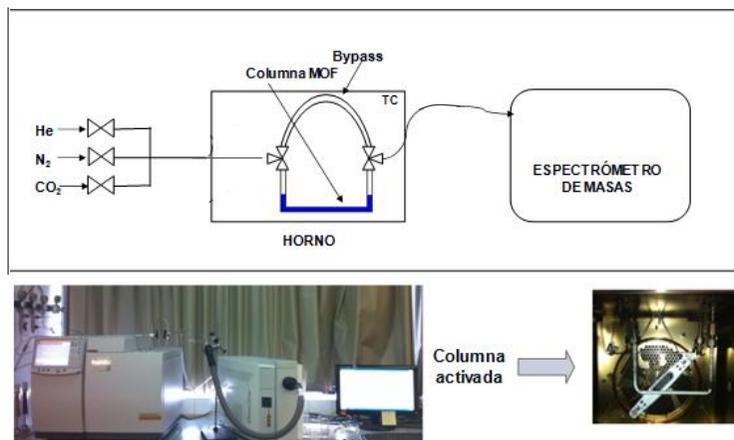
^aValores calculados a 298 K.

Los elevados valores de ΔH_{iso} , K_H y α_{CO_2/N_2} para los materiales $[Ni_8(BDP_X)_{6-y}]@K$, pueden explicarse por la mayor interacción del CO₂ con estos materiales debido a la creación de gradientes de carga y de defectos estructurales en la matriz porosa. Particularmente, el elevado valor del α_{CO_2/N_2} para el $[Ni_8(BDP_OH)_5]@K$ puede estar relacionado con la creación de sitios básicos en el anillo fenólico.

Experimentos de adsorción dinámica. Curvas de ruptura

Con el objetivo de evaluar la eficacia de un material para separar una mezcla de gases en condiciones reales simuladas, es necesario realizar medidas de las curvas de ruptura de dicha mezcla de gases. Para ello, se utiliza un flujo de la mezcla que se hace pasar en continuo por una columna que contiene empaquetado el material objeto de estudio. Por lo tanto, con el fin de determinar la potencial aplicación de los materiales sintetizados para la captura de CO₂ del flujo de gases emitido por una planta de energía, en este capítulo, se han llevado a cabo medidas de las curvas de ruptura de la mezcla de gases CO₂/N₂ en columnas en las que estaban empaquetados cada uno de los MOFs estudiados.

Para realizar las medidas se empleó un sistema experimental diseñado y desarrollado por nuestro equipo de investigación (Esquema 2.7). Las medidas se realizaron de la siguiente manera: en primer lugar, el PCP, se empaquetó en una columna cromatográfica de 15 cm (diámetro interno: 0,4 cm) que se termostató a la temperatura deseada dentro del horno de un cromatógrafo de gases donde se activó. A continuación, la mezcla de gases con la composición real simulada obtenida en un mezclador de gases (flujo de 1,4 mL min⁻¹ de CO₂ y de 8,6 mL min⁻¹ de N₂, que es la composición típica de las emisiones de una central térmica) se inyectó en la columna.



Esquema 2.7. Esquema del sistema experimental diseñado por nuestro de grupo de investigación para medidas de adsorción avanzadas.

Los resultados muestran que el N_2 no es retenido por los PCPs estudiados, mientras que, en el intervalo de temperaturas ensayado (273-323 K), las matrices porosas sí tienen una interacción con el CO_2 (Figura 2.17).

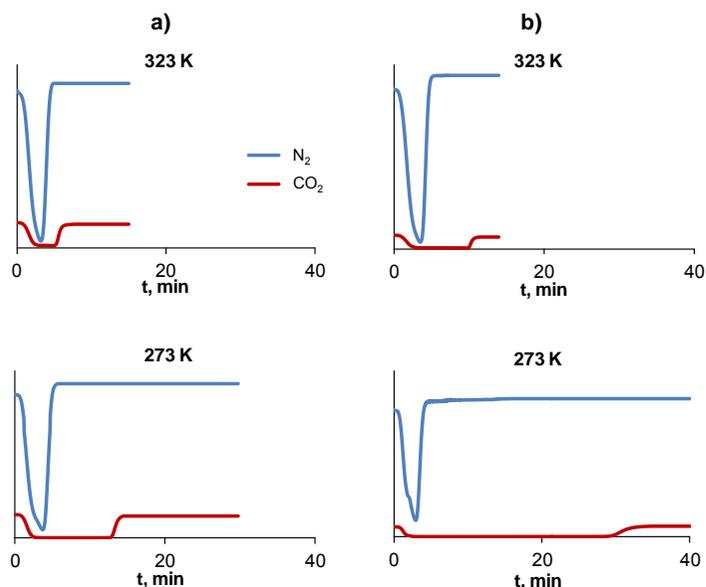


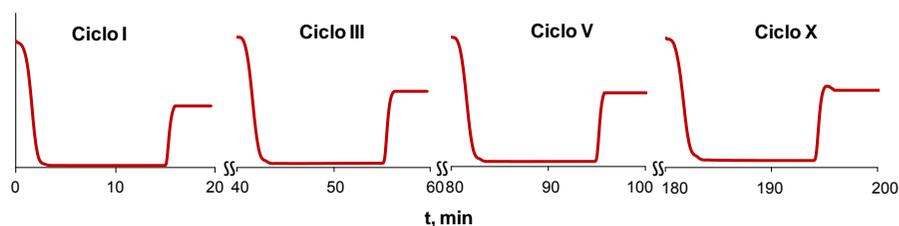
Figura 2.17. Curvas de ruptura a 323 y 273 K para a) $[Ni_8(BDP_OH)_6]$ y b) $[Ni_8(BDP_OH)_5]@K$.

La creación de defectos de forma post-sintética en las redes juega un papel muy importante en esta separación puesto que los mayores tiempos de ruptura para el CO_2 y, como consecuencia, las mayores cantidades de CO_2 retenido por gramo de compuesto, se obtuvieron para los PCPs tratados con KOH (Anexo A3.4), especialmente para el $[Ni_8(BDP_OH)_5]@K$ (como ya se discutió en los estudios de cromatografía de gas inversa y de adsorción estática) (Figura 2.17 y Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Cantidad de CO₂ (en mmol g⁻¹) retenida en condiciones dinámicas de un flujo de N₂/CO₂ 86:14.

PCP	$-\Delta H_{ads} \text{ CO}_2$ (kJ mol ⁻¹)	$K_H \text{ CO}_2$ (cm ³ m ⁻²) ^a	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
[Ni ₈ (BDP) ₆]	23,8	0,03	32
[Ni ₈ (BDP_OH) ₆]	23,9	0,07	35
[Ni ₈ (BDP_NH ₂) ₆]	27,6	0,14	35
[Ni ₈ (BDP) _{5,5}]@K	29,4	0,11	55
[Ni ₈ (BDP_OH) ₅]@K	31,7	0,43	215
[Ni ₈ (BDP_NH ₂) _{5,5}]@K	31,6	0,17	85

Por otra parte, se ha demostrado que el proceso de captura de CO₂ es altamente reproducible a través de múltiples ciclos (véase la Figura 2.18). Además, es interesante destacar que para regenerar el adsorbente entre un ciclo y otro no se requieren altas temperaturas, ya que con un calentamiento a 353 K durante 30 minutos el material puede volver a ser utilizado.

Figura 2.18. Sucesivos ciclos de captura de CO₂ a 298 K.

2.3. Introducción de defectos para la captura de SO₂

Como hemos visto anteriormente, las emisiones de CO₂ son una preocupación medioambiental que concierne a todos los ámbitos de la sociedad (políticos, científicos medioambientales, económicos etc.) debido a su impacto sobre el calentamiento global. Sin embargo, la contaminación atmosférica causada por la liberación de NO_x y SO₂ también tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente, aunque atrae mucha menos atención que las emisiones de gases de efecto invernadero.

Actualmente, la reducción de NO_x a la atmósfera se ha logrado mediante el uso de zeolitas que contienen cobre y hoy en día se emplean ampliamente en la industria del automóvil.^{36–38} Sin embargo, el pequeño tamaño del poro de las zeolitas limita su uso para la adsorción de SO_2 como consecuencia de una rápida obstrucción de los poros. En este sentido, los PCPs, con un tamaño de poro mayor que el de las zeolitas, son unos buenos candidatos para ser utilizados como adsorbentes de SO_2 .³⁹

En este contexto, se han desarrollado unos nuevos materiales a partir de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]\text{@K}$, estudiados previamente. Para ello, hemos realizado un intercambio iónico en los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]\text{@K}$ con Ba^{2+} con el objetivo de mejorar las propiedades de captura de dióxido de azufre obteniendo los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$ (Figura 2.19).

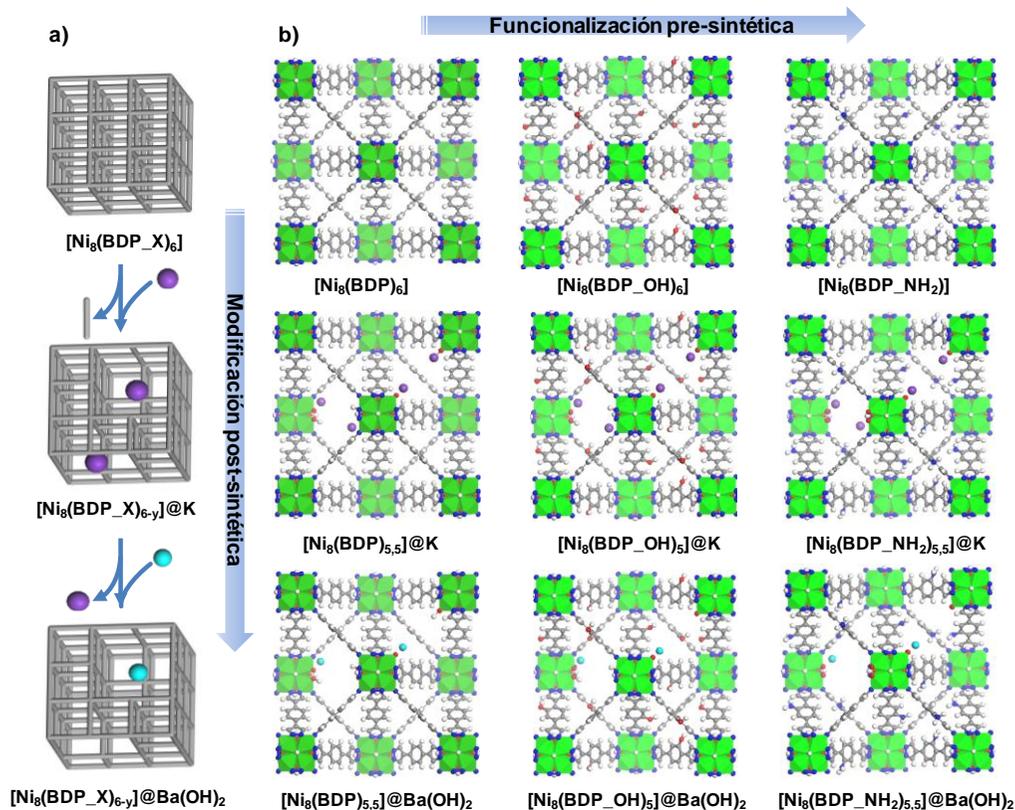


Figura 2.19. a) Representación esquemática de los procesos de modificación post-sintética; b) Estructura de todos los materiales sintetizados. **N**íquel, **O**xígeno, **N**itrógeno, **P**otasio, **B**ario, **C**arbono e **H**idrógeno.

2.3.1. Discusión de los resultados

Síntesis y caracterización estructural

La modificación post-sintética mediante intercambio iónico de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]@K$ se lleva a cabo añadiendo a cada material una disolución acuosa de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 1M. La suspensión resultante se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. Trascurrido el tiempo de reacción, el precipitado microcristalino se filtra, se lava con abundante agua y se obtienen los sistemas modificados $\text{Ba}_{0.5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4)_{5.5}](\text{Ba}(\text{OH})_2)$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$, $\text{Ba}_{0.5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_{5.5}](\text{Ba}(\text{OH})_2)_{1.5}$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}_{1.5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_5](\text{Ba}(\text{OH})_2)_{0.5}$ $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@Ba(\text{OH})_2$.

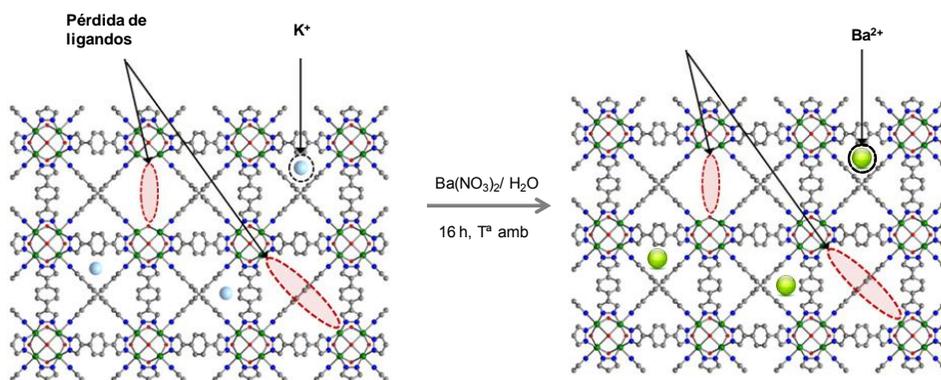


Figura 2.20. Intercambio iónico de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]@K$ con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ para formar los nuevos materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]@Ba(\text{OH})_2$. Níquel, Oxígeno, Nitrógeno, Carbono.

La presencia de bario se ha confirmado mediante análisis elemental y espectrometría ICP-masas (ver Anexo A3.3), sin embargo, la relación encontrada para los valores Ba/Ni era mayor que la esperada para un material en el que el bario existente, únicamente procediera de un intercambio iónico de los cationes K^+ por Ba^{2+} . Los estudios de difracción de rayos X en polvo de las muestras $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]@Ba(\text{OH})_2$ revelan que el tratamiento con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ además de intercambiar los iones K^+ por iones Ba^{2+} , produce la precipitación de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ junto a la matriz porosa, obteniéndose un composite de tipo

MOF@Ba(OH)₂. (Figura 2.21a). Es interesante destacar que la cristalinidad de todos los materiales sintetizados se mantiene después del tratamiento con las disoluciones acuosas de Ba(NO₃)₂ (Figura 2.21b).

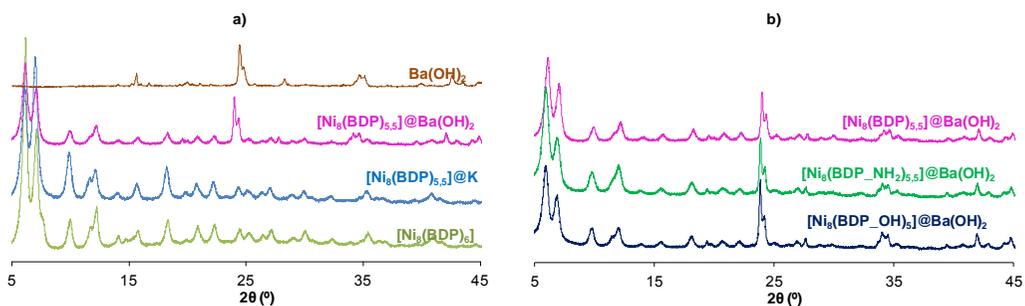


Figura 2.21. a) Difractogramas de rayos X en polvo para el [Ni₈(BDP)₆], [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K, [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂ y el Ba(OH)₂; b) Difractogramas de rayos X en polvo para [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂, [Ni₈(BDP-OH)₅]@Ba(OH)₂ y [Ni₈(BDP-NH₂)_{5,5}]@Ba(OH)₂.

Asimismo, los espectros infrarrojos de los materiales [Ni₈(BDP-X)_{6-y}]@Ba(OH)₂ también confirman la aparición del precipitado de Ba(OH)₂ en los materiales sintetizados. En la Figura 2.22 se observa una banda de absorción a 1465 cm⁻¹ en el material [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂, que corresponde a las vibraciones del hidróxido de bario. Sin embargo, cabe destacar que la banda de Ba(OH)₂ puro se encuentra a 1416 cm⁻¹, por lo tanto, el desplazamiento que sufre esta banda cuando el Ba(OH)₂ está formando el composite [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂, es indicativo de las interacciones entre la matriz porosa y el hidróxido de bario.

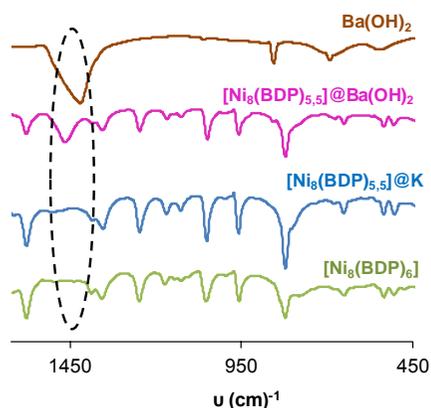


Figura 2.22. Espectros IR obtenidos para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}@\text{K}]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}@\text{Ba}(\text{OH})_2]$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

En las imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (del inglés, *Scanning Electron Microscopy*, SEM) se observan dos clases de materiales, unas partículas blancas y otras más oscuras (Figura 2.23). Los estudios mediante análisis químico puntual por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (del inglés, *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) indican que las partículas blancas son microcristales de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (composición de Ba alrededor del 60-80 %), mientras que en las partículas más oscuras el porcentaje de Ba es mucho más bajo, lo que está de acuerdo con una la incorporación de cationes Ba^{2+} en los poros del material. Además, los estudios mediante EDX para el elemento bario de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (del inglés, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) y para el material $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}@\text{Ba}(\text{OH})_2]$, muestran la distribución del bario por todo el material, aunque como era de esperar, en los microcristales de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ la presencia de Ba es más intensa (Figura 2.23d). Estos resultados confirman la presencia del Ba^{2+} en dos especies distintas, como $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y como catión Ba^{2+} situado en los poros del material.

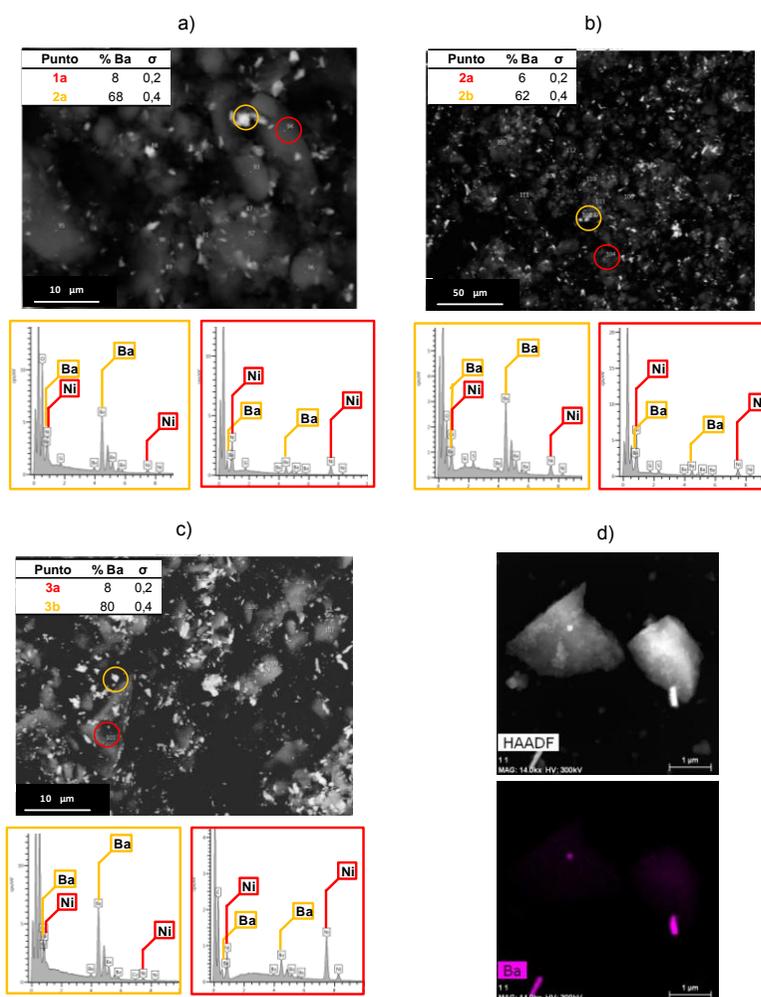


Figura 2.23. Imagen tomada mediante SEM y analizada con EDX del a) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$; b) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@Ba}(\text{OH})_2$; y c) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$; y d) (Arriba) Imagen tomada mediante HRTEM de la muestra $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$, (abajo) imagen analiza

Propiedades de adsorción

La porosidad permanente de los nuevos composites $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$ se ha estudiado mediante medidas de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K. En la Figura 2.24a se muestran las isothermas para los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$. El tratamiento post-sintético con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ produce una disminución en la capacidad de adsorción, lo que puede explicarse por la incorporación de nanocristales de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en la red porosa. Sin embargo, cabe señalar que los materiales

$[\text{Ni}_8(\text{BDP}_X)_{6-y}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$ mantienen la porosidad permanente y poseen una capacidad de adsorción significativa (Figura 2.24).

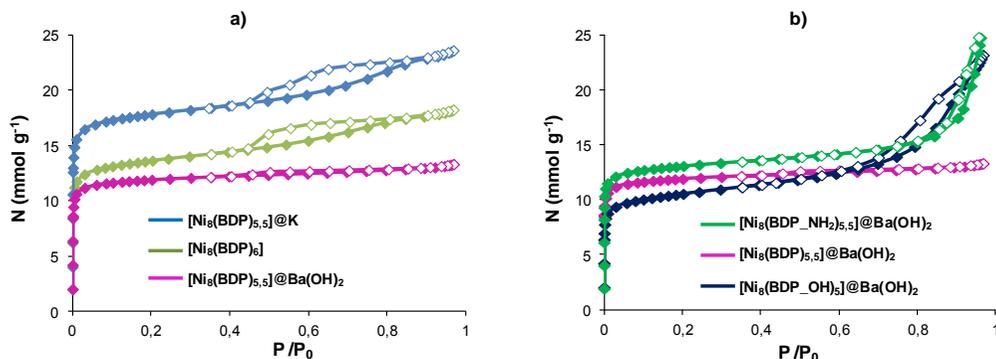


Figura 2.24 Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de los materiales a) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP}_X)_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$; b) $[\text{Ni}_8(\text{BDP}_X)_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP}_\text{OH})_5]\text{@Ba}(\text{OH})_2$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP}_\text{NH}_2)_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$

Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa

Para evaluar la captura de SO₂, se llevaron a cabo experimentos de cromatografía de gas inversa a temperatura variable. Los experimentos de separación de gases se realizaron mediante medidas de cromatografía de gas inversa a cubrimiento cero en el rango de temperaturas de 303-416 K, usando He como gas portador y empleando una mezcla equimolecular de H₂/N₂/CO₂/SO₂. (véase el Anexo A2 para mayor detalle experimental).

Los resultados obtenidos muestran que los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP}_X)_y]\text{Ba}(\text{OH})_2$ dan lugar a una interacción significativa con el CO₂ y SO₂ mientras que la interacción con moléculas de N₂ y H₂ es casi insignificante. Esto se manifiesta por el aumento de los tiempos de retención de los gases estudiados que siguen la tendencia H₂ < N₂ < CO₂ << SO₂ (Figura 2.25a). Asimismo, en la Figura 2.25b se muestran los cromatogramas de SO₂ a diferentes temperaturas para el material $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{Ba}(\text{OH})_2$, a partir de los cuales se ha obtenido la gráfica que se ha utilizado para calcular los parámetros termodinámicos del equilibrios sólido-gas que se producen para el material $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Figura 2.25c).

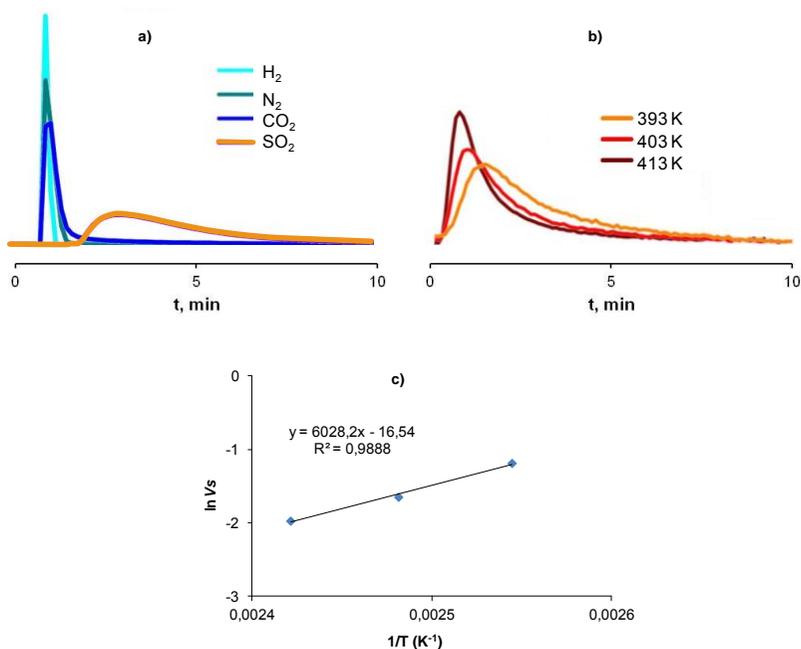
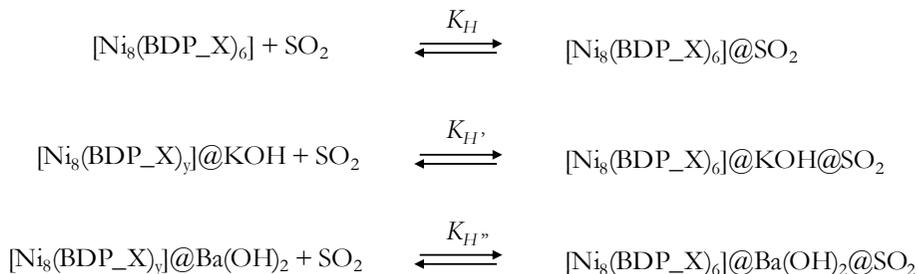


Figura 2.25. a) Cromatogramas a 393 K, para una mezcla equimolecular de H₂, N₂, CO₂ y SO₂ que se ha hecho pasar a través de una columna cromatográfica empaquetada con [Ni₈(BDP)_{5,5}]@BaOH(OH)₂, usando un flujo de He de 30 mL min⁻¹; b) Cromatogramas de SO₂ a 393, 303 y 313 K, presente en una mezcla equimolecular H₂, N₂, CO₂ y SO₂ para el material [Ni₈(BDP)_{5,5}]@BaOH(OH)₂; c) Representación de la variación del volumen retenido V_s (en cm³ g⁻¹) en función de la temperatura de adsorción (393 - 413 K) para el material [Ni₈(BDP)_{5,5}]@BaOH(OH)₂.

Las gráficas ln V_s vs 1/T para el resto de materiales se muestran en el anexo A3.5. Los parámetros termodinámicos se calcularon utilizando las ecuaciones [2.2]-[2.4] para los equilibrios sólido-gas que se producen para todos los materiales sintetizados con el SO₂:



Finalmente, se calcularon los coeficientes de partición (α_{SO_2/CO_2}) a 298 K, de acuerdo con la ecuación [2.6], obtenida a partir de la ecuación [2.5]. Todos los parámetros termodinámicos calculados para el SO₂ se muestran en la Tabla 2.4.

$$\Delta G = -RT \ln K_H \quad [2.5]$$

$$\alpha_{SO_2/CO_2} = \frac{K_{H,SO_2}}{K_{H,CO_2}} = e^{-(\Delta G_{SO_2} - \Delta G_{CO_2})/RT} \quad [2.6]$$

Los resultados que se muestran en la Tabla 2.4 están de acuerdo con una fuerte interacción del SO₂ con todas las matrices porosas. Sin embargo, cabe destacar que la incorporación de Ba²⁺ es la responsable de un aumento en los valores de energía libre de Gibbs, y en los coeficientes de partición α_{SO_2/CO_2} (ver Tabla 2.4). Asimismo, la introducción de grupos funcionales (OH y NH₂) también tiene un efecto positivo en la interacción de los materiales con el SO₂, que se pone de manifiesto con los elevados valores de (ΔG) y (ΔH_{iso}) que presentan los materiales **[Ni₈(BDP_(OH)₅)]@Ba(OH)₂** y **[Ni₈(BDP_(NH₂)_{5,5})]@Ba(OH)₂**. Sin embargo, cabe señalar que la introducción de grupos funcionales disminuye los valores de α_{SO_2/CO_2} de estos materiales en comparación con el material **[Ni₈(BDP)_{5,5}]]@Ba(OH)₂**, como consecuencia de la mejor interacción que existe con el CO₂ al introducir los grupos hidroxilo y amino en el ligando orgánico espaciador de los sistemas **[Ni₈(BDP_X)_{5,5}]]@KOH** (Figura 2.26).

Tabla 2.4. Entalpías de adsorción diferenciales (ΔH_{dif}), entropía (ΔS), entalpía isostérica de adsorción (ΔH_{iso}), energía libre de Gibbs (ΔG) y coeficientes de partición α_{SO_2/CO_2} obtenidos para $[Ni_8(BDP_X)_6]$, $[Ni_8(BDP_X)_{6-y}]@K$ y $[Ni_8(BDP_X)_{6-y}]@Ba(OH)_2$.

PCP	$-\Delta H_{dif} SO_2$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta H_{iso} SO_2$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S SO_2$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$-\Delta G SO_2$ (kJ mol ⁻¹) ^a	α^{SO_2/CO_2}
$[Ni_8(BDP)_6]$	36,8	40,1	107,1	8,2	307
$[Ni_8(BDP_OH)_6]$	42,6	46,0	123,3	9,2	210
$[Ni_8(BDP_NH_2)_6]$	44,0	47,4	124,6	10,3	170
$[Ni_8(BDP)_{5,5}]@K$	50,9	54,3	142,6	11,8	390
$[Ni_8(BDP_OH)_5]@K$	54,2	58,4	150,1	12,9	199
$[Ni_8(BDP_NH_2)_{5,5}]@K$	52,6	56,0	146,7	12,3	360
$[Ni_8(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)_2$	50,1	53,4	137,5	12,5	991
$[Ni_8(BDP_OH)_5]@Ba(OH)_2$	54,5	57,8	147,8	13,7	558
$[Ni_8(BDP_NH_2)_{5,5}]@Ba(OH)_2$	55,1	58,4	150,3	13,6	819

^aValores calculados a 298 K.

Para poder comparar mejor las propiedades de adsorción de CO₂ y SO₂ de todos los materiales sintetizados en este capítulo, en la Figura 2.26 se representa el valor de ΔH_{iso} para del CO₂ obtenido previamente, y el valor de ΔH_{iso} para del SO₂, así como los valores para los coeficientes de partición α_{SO_2/CO_2} .

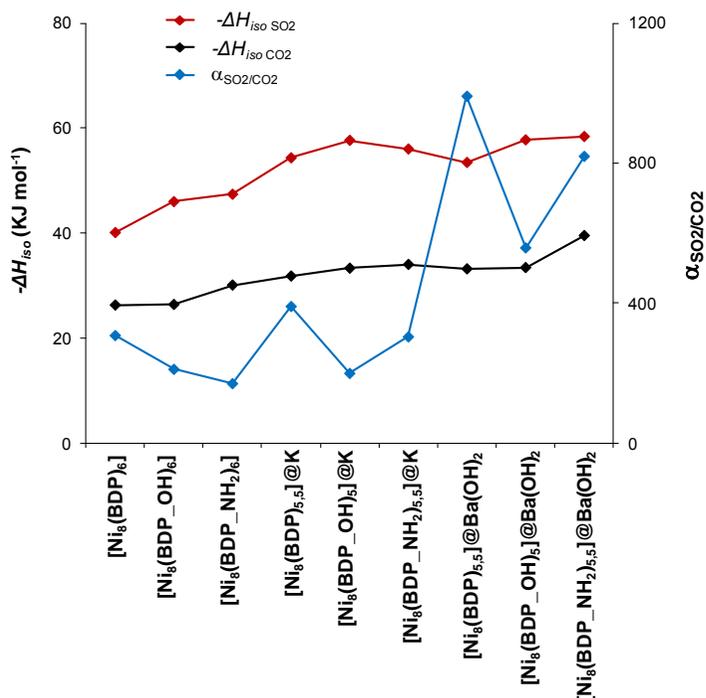


Figura 2.26. Representación del valor de las ΔH_{iso} para el CO₂ y el SO₂, así como el valor α_{SO_2/CO_2} para todos los materiales sintetizados.

Experimentos de adsorción dinámica. Curvas de ruptura

Para estudiar el comportamiento de estos materiales frente a la captura de SO₂ en condiciones dinámicas, se midieron las curvas de ruptura de N₂/SO₂ y N₂/SO₂/CO₂, con el fin de intentar reproducir de la manera más fiable posible las condiciones reales de aplicación en la industria. Para realizar las medidas se empleó un sistema experimental análogo al utilizado en el apartado anterior (Esquema 2.7). Las medidas se realizaron de la siguiente manera: el PCP, se empaquetó en una columna cromatográfica de 20 cm (diámetro interno: 0,4 cm) que se activó a 423 K durante 16 horas. A continuación, la temperatura se disminuyó hasta 303 K, y se inyectó en la columna la mezcla de gases con la composición que se deseaba estudiar, obtenida en un mezclador de gases (curvas de ruptura de N₂/SO₂: flujo de 19,5 mL min⁻¹ de N₂ y 0,5 mL min⁻¹ SO₂; curvas de ruptura de N₂/SO₂/CO₂: flujo de 16,7 mL min⁻¹ de N₂, 0,5 mL min⁻¹ SO₂ y de 2,8 mL min⁻¹ CO₂. Los

ensayos de las curvas de ruptura se realizaron 3 veces en cada muestra, activando la columna durante 120 minutos a 423 K después de cada medida.

Los resultados obtenidos para las curvas de ruptura de la mezcla N_2/SO_2 muestran un buen comportamiento en la captura de SO_2 para todos los materiales sintetizados (Anexo A3.5). En la Figura 2.27, y en los valores obtenidos en la Tabla 2.5 se observa que la incorporación de grupos funcionales, especialmente del grupo amino, mejora de forma significativa las propiedades de captura de SO_2 de las matrices porosas. Asimismo, la modificación post-sintética con KOH, y la posterior incorporación de cationes Ba^{2+} a la estructura también favorecen la captura de la molécula de SO_2 .

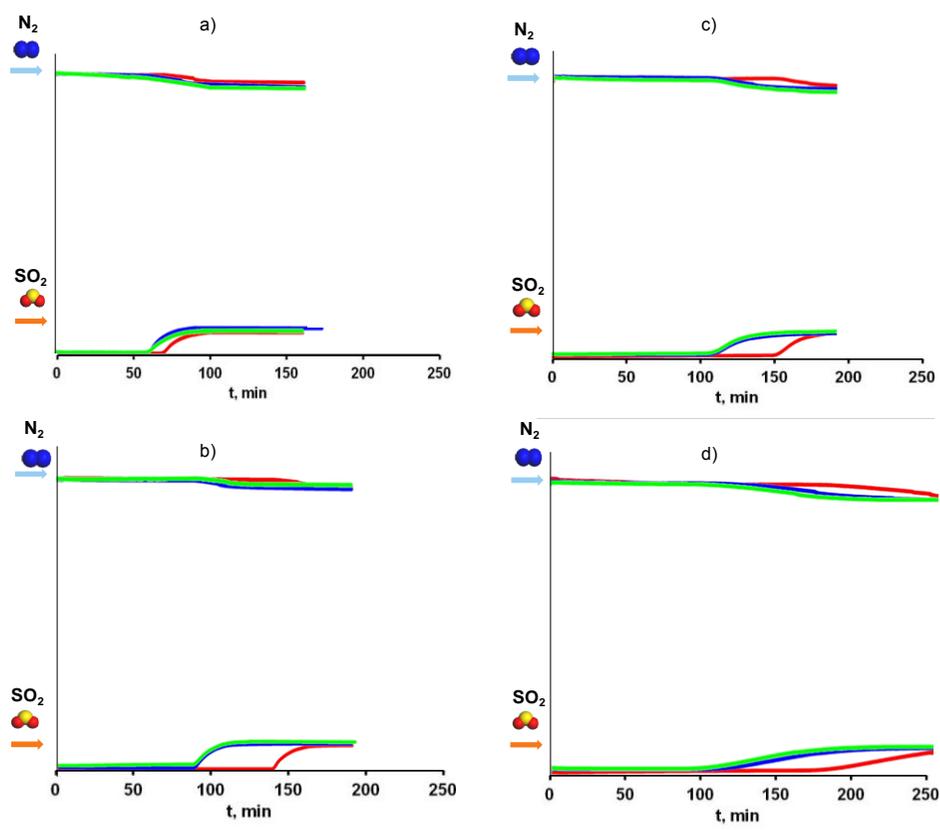


Figura 2.27. Sucesivos ciclos (1º ciclo, 2º ciclo, 3º ciclo) de las curvas de ruptura a 303 K de una mezcla de SO_2 ($0,5 \text{ mL min}^{-1}$), N_2 ($19,5 \text{ mL min}^{-1}$) para las especies a) $[Ni_8(BDP)_6]$; b) $[Ni_8(BDP)_{5,5}@K]$; c) $[Ni_8(BDP)_{5,5}@Ba(OH)_2]$ y d) $[Ni_8(BDP_NH_2)_{5,5}@Ba(OH)_2]$.

Tabla 2.5 Cantidad de SO₂ (en mmol g⁻¹) retenida en condiciones dinámicas de un flujo de N₂/SO₂ 19,5:0,5 a 303 K durante medidas sucesivas de los materiales [Ni₈(BDP_X)₆], [Ni₈(BDP_X)_{6-y}]@K y [Ni₈(BDP_X)_{6-y}]@Ba(OH)₂

PCP	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
[Ni ₈ (BDP) ₆]	2,02	1,75	1,77
[Ni ₈ (BDP_OH) ₆]	2,11	1,55	1,52
[Ni ₈ (BDP_NH ₂) ₆]	3,35	2,89	2,86
[Ni ₈ (BDP) _{5,5}]@K	3,26	2,20	2,20
[Ni ₈ (BDP_OH) ₅]@K	2,54	1,63	1,57
[Ni ₈ (BDP_NH ₂) _{5,5}]@K	4,38	2,78	2,76
[Ni ₈ (BDP) _{5,5}]@Ba(OH) ₂	4	2,93	2,93
[Ni ₈ (BDP_OH) ₅]@Ba(OH) ₂	3,65	2,47	2,47
[Ni ₈ (BDP_NH ₂) _{5,5}]@Ba(OH) ₂	5,61	3,77	3,75

Sin embargo, es interesante destacar que para todos los materiales sintetizados, las cantidades de SO₂ retenido durante el primer ciclo son significativamente mayores que las cantidades de SO₂ capturado en los ciclos sucesivos (Tabla 2.5), lo que sugiere que en los PCPs se produce un proceso de quimisorción de SO₂. Así, la quimisorción puede explicarse por la coordinación del SO₂ a los centros metálicos insaturados que se encuentran en los clústeres octanucleares de níquel después del proceso de activación térmica. Por lo tanto, el grado de quimisorción de SO₂ es mayor en los materiales tratados post-sintéticamente, ya que poseen un mayor número de posiciones vacantes en los centros metálicos. Asimismo, la quimisorción mejora con la incorporación de grupos OH y NH₂ en el anillo bencénico, especialmente con el grupo amino. Este hecho podría explicarse por la coordinación de la molécula de SO₂ mediante puentes de hidrógeno con los grupos OH y NH₂.³⁹

Para demostrar el proceso de quimisorción se han analizado los materiales [Ni₈(BDP_X)_{6-y}]@Ba(OH)₂ después de los experimentos de captura de SO₂ descritos anteriormente. Para asegurarnos que se trata de un fenómeno de quimisorción, todos los materiales fueron activados a 423 K durante 120 minutos después de haber sido utilizados como adsorbentes de SO₂. La quimisorción ha sido confirmada mediante: *i*) el contenido

en S de los materiales estudiados obtenido por análisis elemental (Anexo A3.3); *ii*) la disminución de los valores de las capacidades de adsorción y la superficie BET en comparación con el material antes de la adsorción de dióxido de azufre (Figura 2.28a); y *iii*) las imágenes obtenidas mediante análisis químico puntual por EDX muestran la existencia S distribuido de forma homogénea por toda la muestra. Al comparar la imágenes obtenidas para el Ni y el S, se puede deducir que la quimisorción del azufre ocurre en las posiciones de coordinación vacantes que existen en los clústeres $\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ de los materiales (Figura 2.28).

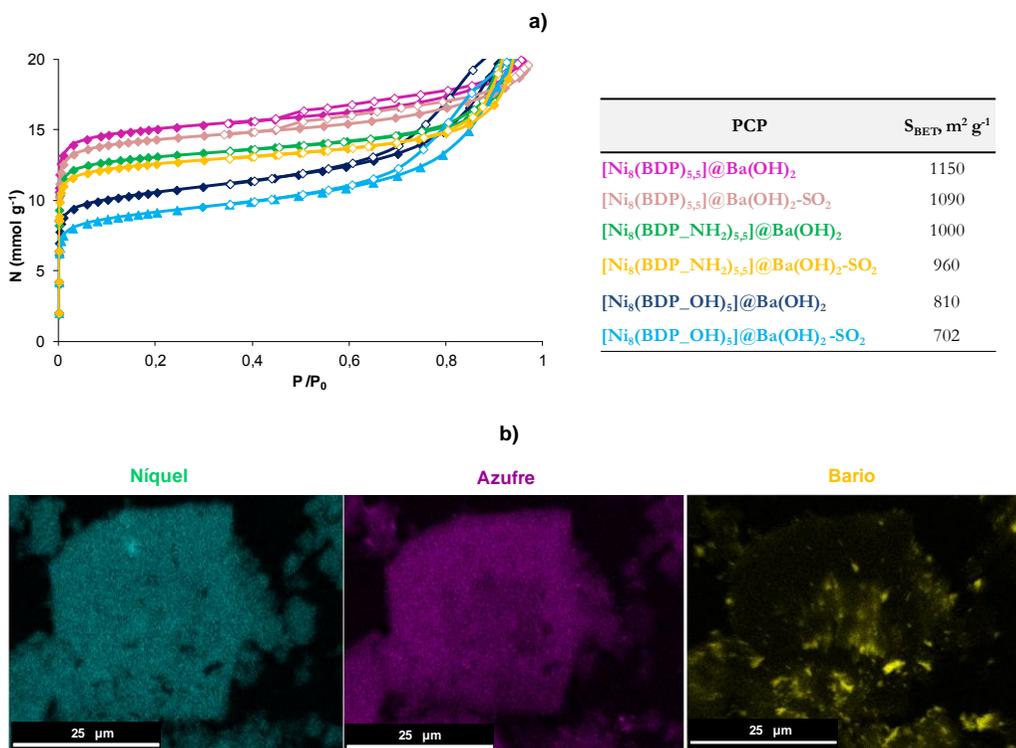


Figura 2.28. a) Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K y superficies BET de las muestras $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@ \text{Ba}(\text{OH})_2$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_{5,5}]@ \text{Ba}(\text{OH})_2$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@ \text{Ba}(\text{OH})_2$ antes y después de los experimentos de captura de SO_2 ; b) Imágenes EDX para la muestra $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@ \text{Ba}(\text{OH})_2$ para el níquel y el azufre.

Estos resultados están de acuerdo con los experimentos de captura de SO_2 , en los que se observa un aumento en el número de moles de SO_2 adsorbido, para los materiales en los que se ha producido una pérdida de ligandos, y por lo tanto, un aumento en el número de posiciones de coordinación insaturadas del níquel. Asimismo, el mejor comportamiento de

los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP-X})_{6-y}]@K$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP-X})_{6-y}]@Ba(\text{OH})_2$ también puede explicarse porque en estos materiales la quimisorción del azufre se produce tanto en los defectos cristalinos como resultado de la creación de centros de adsorción altamente activos al remplazarse las vacantes de los ligandos pirazolato por aniones hidróxido en el clúster metálico, como fijado en los cationes de intercambio en forma de nanoagregados de $M(\text{SO}_3)$ ($M = 2K$ o Ba). Para comprobar la formación de sulfito, se analizaron los espectros IR del material $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ antes y después de la captura de SO_2 . Los espectros obtenidos mostraban una banda débil a 1385 cm^{-1} característica de la vibración del SO_3^{2-} (Figura 2.29a). Asimismo, cuando este mismo material se expone a una corriente de aire húmedo, en el espectro IR se observa una banda intensa característica de grupos sulfato, lo que sugiere la oxidación esperada a BaSO_4 (Figura 2.29b).

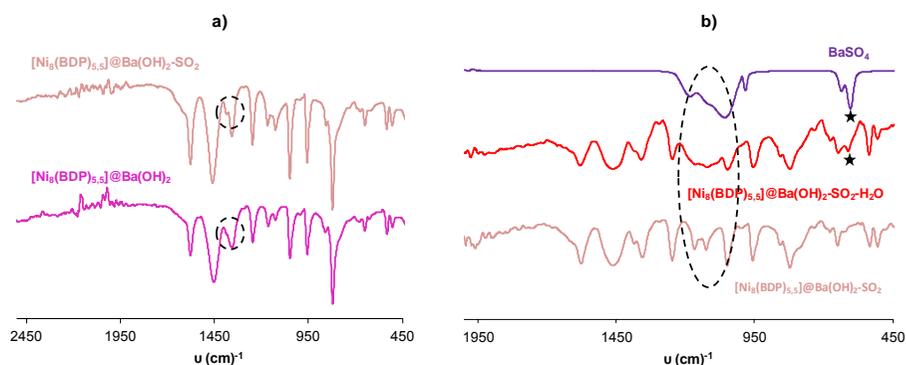


Figura 2.29. a) Espectros IR de BaSO_4 y de la muestra $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ antes y después de realizar los experimentos de captura de SO_2 (rosa); b) Espectros IR de BaSO_4 y de la muestra $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ después de realizar los experimentos de captura de SO_2 (rosa) y seguidamente expuesta una corriente de vapor de H_2O (rojo).

Por otra parte, se midieron curvas de rupturas de la mezcla compleja de gases $\text{N}_2/\text{SO}_2/\text{CO}_2$ en el sistema $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$. Como se muestra en la Figura 2.30, la presencia de CO_2 no afecta significativamente el proceso de adsorción de SO_2 , aunque es la responsable de una disminución (aprox. 30%) en la capacidad de adsorción de SO_2 en comparación con los experimentos anteriores (Figura 2.27). Este resultado está de acuerdo con el elevado valor del coeficiente de partición ($\alpha_{\text{SO}_2/\text{CO}_2}$) obtenido para este material (Tabla 2.4). Asimismo, como hemos visto anteriormente, la adsorción de SO_2 exhibe un cierto grado de quimisorción irreversible, sin embargo, la adsorción de CO_2 es

completamente reversible, lo que favorece la captura selectiva de SO₂ en las emisiones que se producen en la quema de combustibles fósiles.

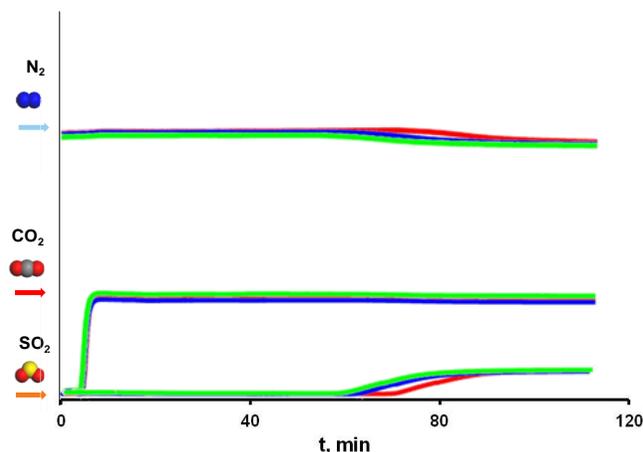


Figura 2.30. Sucesivos ciclos (1º ciclo, 2º ciclo, 3º ciclo) de las curvas de ruptura 303 K de una mezcla de SO₂ (0,5 mL min⁻¹), N₂ (19,5 mL min⁻¹) y CO₂ (2,8 mL min⁻¹), para la especie [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂.

Cálculos teóricos

Finalmente y, en colaboración con el grupo de la Prof. Sofía Calero de la Universidad Pablo Olavide de Sevilla, se han llevado a cabo cálculos teóricos mediante la teoría del funcional de la densidad (del inglés, *Density Functional Theory*, DFT), con el programa VASP⁴⁰ con el fin de conocer con más detalle los cambios estructurales que tienen lugar en los materiales tras la introducción de defectos y cationes de intercambio así como el proceso de fijación del SO₂. Con esta finalidad se ha minimizado la estructura de los materiales [Ni₈(BDP)₆], [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K y [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂. En la Figura 2.31 se muestra como las posiciones vacantes de los ligandos pirazolato son reemplazadas por iones hidróxido.

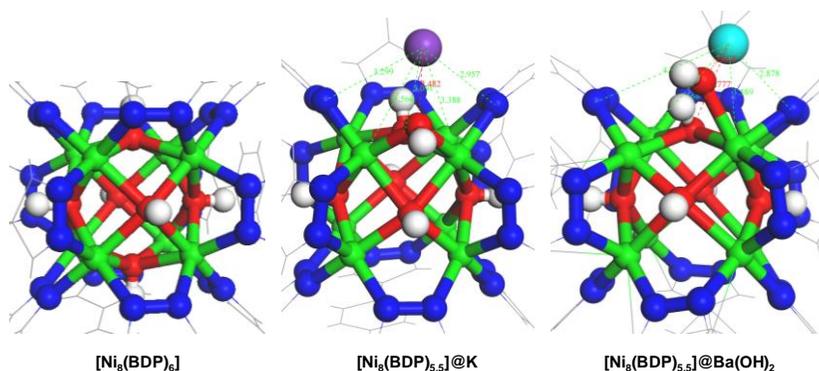


Figura 2.31. Estructura cristalina de $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ y estructuras obtenidas mediante cálculos DFT para los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$. **N**íquel, **O**xígeno, **N**itrógeno, **C**arbono, **P**otasio, **B**ario e **H**idrógeno.

Es interesante destacar que la estructura de los clústeres de Ni se conserva en los materiales tratados post-sintéticamente. Sin embargo, estos materiales sufren un cierto grado de distorsión evidenciado por las desviaciones ± 0.25 Å de las distancias Ni-Ni intracúster (Tabla 2.6). Asimismo, ha sido posible establecer la localización preferente de los cationes de intercambio K^+ y Ba^{2+} en los defectos cristalinos. Como se muestra en la Tabla 2.6 en ambos materiales, los cationes se encuentran coordinados a los grupos hidróxido que han remplazado a las vacantes de los ligandos pirazolato, y dando lugar a contactos cortos con 4 nitrógenos de anillos pirazol adyacentes (ver Figura 2.31). Cabe señalar, que el catión Ba^{2+} atrae con más fuerza a uno de los grupos hidroxilo, lo que genera una mayor distorsión en el clúster metálico.

Tabla 2.6. Distancias (Å) de enlace para el material original $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ y para los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$ obtenidas mediante cálculos DFT.

PCP	Ni-Ni clúster	Ni-catión	Catión-(OH)(clúster)	Cation-N
$[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$	3,01			
$[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$	2,76-3,28	3,38; 3,56	2,48; 3,09	2,95-3,94
$[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$	2,88-3,28	3,58; 4,57	2,64; 2,77	2,88-4,27

Por otra parte, con el fin de aclarar el mecanismo de adsorción de SO_2 en las estructuras tratadas con KOH y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, se han estudiado mediante cálculos DFT las configuraciones más estables para las moléculas de SO_2 adsorbidas en las matrices

porosas $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$ (Figura 2.32). En el caso de $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ los sitios preferentes de adsorción del SO_2 son los que están favorecidos por la formación de enlaces de hidrógeno que se establecen entre los átomos de oxígeno de la molécula de SO_2 con los átomos de hidrógeno de dos grupos hidróxido adyacentes del clúster metálico resultantes de la creación de defectos. Cabe señalar que los cationes K^+ no presentan ninguna interacción significativa con la molécula de SO_2 en esta configuración (Figura 2.32a).

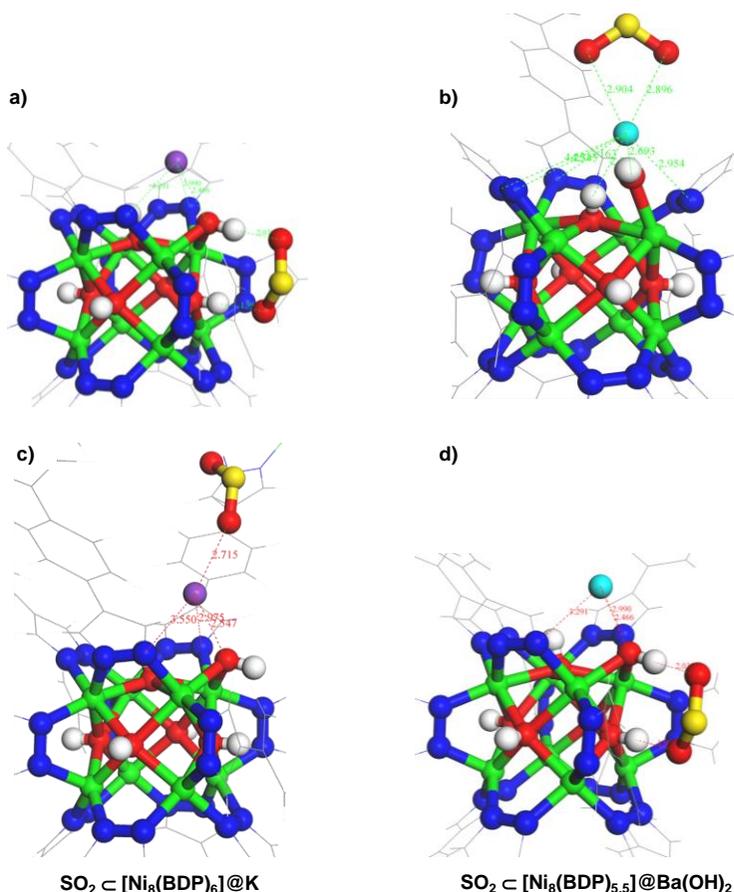


Figura 2.32. Estructuras obtenidas mediante cálculos DFT para la primera (a,b) y segunda (c,d) configuración más estable del proceso de adsorción de SO_2 en los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$. Níquel, Oxígeno, Nitrógeno, Carbono, Potasio, Bario, Azufre e Hidrógeno.

Por el contrario, en el caso del $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba}(\text{OH})_2$, existe una interacción directa entre los átomos de oxígeno de la molécula de SO_2 y el catión Ba^{2+} (Figura 2.32b).

La molécula de SO₂ se coordina al Ba²⁺ mediante enlaces bidentados con distancias Ba-O de 2,9 Å aproximadamente (Tabla 2.7). Asimismo, se han encontrado unos valores muy altos de energías de enlace calculados para la interacción de la molécula de SO₂ de -82 kJmol⁻¹ y -114 kJmol⁻¹ con los materiales [Ni₈(BDP)_{5,5}]@KOH y [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂, respectivamente. Estos valores son indicativos de interacciones muy fuertes, es decir, quimisorción. Por otra parte, también ha sido posible establecer que las segundas configuraciones moleculares más favorecidas de la interacción de SO₂ de con los materiales [Ni₈(BDP)_{5,5}]@KOH y [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂ se encuentran invertidas. Así, en el material [Ni₈(BDP)_{5,5}]@KOH la molécula de adsorbato interacciona en este caso con el catión de intercambio K⁺ mientras que en [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂ la segunda interacción preferente tiene lugar con los grupos de hidróxido de los defectos cristalinos (Figura 2.32c,d). En estos casos las energías de enlace calculadas son ahora -59 kJ mol⁻¹ y -89 kJ mol⁻¹, para [Ni₈(BDP)_{5,5}]@KOH y [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂, respectivamente, que están más cerca de los valores experimentales obtenidos de cromatografía de gases, bajo régimen de equilibrio termodinámico. Por todo ello, queda demostrado el papel fundamental del Ba²⁺ en los procesos de de captura de SO₂, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en las medidas de curva de ruptura, donde se observaba un aumento de la captura de SO₂ para los materiales [Ni₈(BDP_X)_{6-y}]@Ba(OH)₂.

Tabla 2.7. Distancias (Å) de que se llevan a cabo entre la molécula de SO₂ y los materiales [Ni₈(BDP)_{5,5}]@K y [Ni₈(BDP)_{5,5}]@Ba(OH)₂ obtenidas mediante cálculos DFT.

PCP	S-Ni	Ni-catión	O=S=O-Ni	O=S=O-HO	Cation-SO ₂	SO ₂ -cation	Cation-OH
[Ni ₈ (BDP) _{5,5}]@K	2,76-3,28	3,38; 3,56	3,16;3,64 4,04;4,48	2,03; 1,99	6,05	4,94; 6,14	2,48; 3,09
[Ni ₈ (BDP) _{5,5}]@Ba(OH) ₂	2,88-3,28	3,58; 4,57	6,09; 6,4 5,89; 6,19	4,69; 5,2	3,46	2,89; 2,9	2,69; 3,02

2.4. Conclusiones

En este capítulo, se ha demostrado el éxito de estrategia de modulación de las propiedades de adsorción del PCP $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_6]$ **$[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$** , mediante la introducción de defectos cristalinos para dar lugar a la formación de redes porosas aniónicas que ofrecen la posibilidad de dar lugar a procesos de intercambio iónico. La creación de defectos da lugar a aumento en la accesibilidad de la red porosa con el consiguiente aumento en la capacidad de adsorción, mientras que el intercambio de cationes ofrece la posibilidad de aumentar la selectividad de los procesos de captura de gases como ha quedado demostrado frente a gases de interés medioambiental como el CO_2 y SO_2 . Se puede anticipar que esta estrategia abre nuevas posibilidades de modulación adicional de las propiedades adsorbentes, catalíticas y funcionales de este tipo de sistemas mediante la selección adecuada de cationes de intercambio que presenten propiedades funcionales adecuadas (actividad REDOX, luminiscencia, acidez de Lewis, etc.).

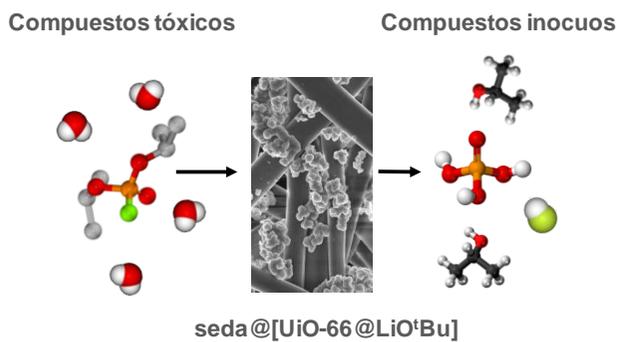
Referencias bibliográficas

- (1) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change*; **2001**.
- (2) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change*; **2007**.
- (3) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change*; **2014**.
- (4) Keith, D.; Mahmoudkhani, M. *Carbon dioxide capture*; 2012.
- (5) Toftegaard, M. B.; Brix, J.; Jensen, P. a.; Glarborg, P.; Jensen, A. D. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 581–625.
- (6) Ghoniem, A. F. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37*, 15–51.
- (7) Davison, J. *Energy* **2007**, *32*, 1163–1176.
- (8) Uyanga, I. J.; Idem, R. O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2558–2566.
- (9) Chang, A.; Chuang, S.; Gray, M.; Soong, Y. *Energy & Fuels* **2003**, No. 17, 468–473.
- (10) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796–854.
- (11) Sanz-Pérez, E.; Arencibia, A.; Sanz R.; Calleja, G.; *Materiales en adsorción y catalisis* **2013**, *3*, 6-10
- (12) Vaart, R. Van Der; Huiskes, C.; Bosch, H.; Reith, T. *Adsorption* **2000**, *6*, 311–323.
- (13) D’Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082.
- (14) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998–17999.
- (15) Yazaydin, a O.; Benin, A. I.; Faheem, S. a; Jakubczak, P.; Low, J. J.; Willis, R. R.; Snurr, R. Q. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1425–1430.
- (16) Xue, M.; Liu, Y.; Schaffino, R. M.; Xiang, S.; Zhao, X.; Zhu, G. *Communication* **2009**, *11*, 4649–4651.
- (17) Miller, S. R.; Pearce, G. M.; Wright, P. a.; Bonino, F.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Margiolaki, I.; Guillou, N.; Ferey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967–15981.
- (18) Bae, Y.-S.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2131.
- (19) Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870–10871.
- (20) Zhou, W.; Wu, H.; Yildirim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268–15269.
- (21) McDonald, T. M.; Lee, W. R.; Mason, J. a.; Wiers, B. M.; Hong, C. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7056–7065.
- (22) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 11623–11627.
- (23) Peterson, G. W.; Rossin, J. a.; Decoste, J. B.; Killops, K. L.; Browe, M.; Valdes, E.; Jones, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 5462–5469.
- (24) Dathe, H.; Jentys, A.; Lercher, J. a. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1283–1292.
- (25) Dietzel, P. D. C.; Johnsen, R. E.; Fjellvåg, H.; Bordiga, S.; Groppo, E.; Chavan, S.; Blom, R. *Chem. Commun.* **2008**, *2*, 5125–5127.

-
- (26) Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532.
- (27) Lozan, V.; Solntsev, P. Y.; Leibelng, G.; Domasevitch, K. V.; Kersting, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *3*, 3217–3226.
- (28) Padial, N. M.; Quartapelle Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 8290–8294.
- (29) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311.
- (30) Guo, Z.; Tellew, J. E.; Gross, R. S.; Dyck, B.; Grey, J.; Kiankarimi, M.; Lanier, M.; Li, B.; Luo, Z.; R, J.; Moorjani, M.; Saunders, J.; Sullivan, R.; Zhang, X.; Grigoriadis, D. E.; Crowe, P. D.; Chen, T. K.; Williams, J. P. *J. Med. Chem.* **2005**, 5780–5793.
- (31) Jagtap, P. G.; Baloglu, E.; Southan, G. J.; Mabley, J. G.; Li, H.; Zhou, J.; Van Duzer, J.; Salzman, A. L.; Szabó, C. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5100–5103.
- (32) Parks, G. S. **1925**, *47*, 338–345.
- (33) Ovcharenko, V.; Fursova, E.; Romanenko, G.; Eremenko, I.; Tretyakov, E.; Ikorskii, V. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5338–5350.
- (34) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *6*, 13850–13851.
- (35) Münch, A. S.; Mertens, F. O. R. L. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10228.
- (36) Sato, S.; Yu-u, Y.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Iwamoto, M. *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 3–7.
- (37) Li, Y.; Armor, J. N. *Appl. Catal. B, Environ.* **1993**, *2*, 239–256.
- (38) Kwak, J. H.; Tonkyn, R. G.; Kim, D. H.; Szanyi, J.; Peden, C. H. F. *J. Catal.* **2010**, *275*, 187–190.
- (39) Yang, S.; Sun, J.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Callear, S. K.; David, W. I. F.; Anderson, D. P.; Newby, R.; Blake, A. J.; Parker, J. E.; Tang, C. C.; Schröder, M. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 887–894.

CAPÍTULO 3

PCPs PARA LA DEGRADACIÓN DE AGENTES DE GUERRA DE QUÍMICA



3.1. Introducción

3.1.1. Agentes de guerra química

Desde hace siglos, los agentes químicos se han empleado como arma en diferentes guerras. Se conocen escritos chinos datados alrededor del año 1000 a.C., donde se describen cientos de recetas para producir humos tóxicos o irritantes, y numerosos registros de su uso durante las guerras. En documentos del siglo V a.C., se detalla como la secta china Mohist introducía humos procedentes de semillas de mostaza y otros vegetales en los túneles que excavaban los ejércitos enemigos.

El primer uso registrado de gases tóxicos en Occidente se remonta al siglo V a.C., durante la guerra del Peloponeso entre Atenas y Esparta. El ejército espartano encendió fuegos con madera, alquitrán y azufre a los pies de las murallas de la ciudad de Atenas con el objetivo de que el humo incapacitara y debilitara a los atenienses, dificultado así, la defensa de Atenas en el asalto espartano que siguió a continuación.¹

Sin embargo, el uso a gran escala de agentes químicos como arma se realizó por primera vez en 1915, durante la I Guerra Mundial, en la batalla de Ypres. Los alemanes atacaron a las tropas francesas, canadienses y argelinas con gas cloro. A partir de entonces, se generalizó por ambos bandos el uso de agentes respiratorios, lacrimógenos y vesicantes, incluyendo cloro, fosgeno y gas mostaza (Figura 3.1). Durante la II Guerra Mundial, Alemania revolucionó la guerra química al descubrir, de forma accidental, los agentes nerviosos tabún, sarín y somán. Los alemanes desarrollaron y fabricaron grandes cantidades de estos agentes pero no los utilizaron por temor a que las fuerzas aliadas contraatacaran también con armas químicas. Desgraciadamente, el uso de agentes de guerra química se ha seguido utilizando en diversos conflictos. Durante la guerra entre Irán e Irak, Irak utilizó bombas con gas mostaza y tabún en sus ataques aéreos contra Irán. Más recientemente, el 21 de agosto de 2013, durante la guerra Civil de Siria, cohetes cargados con gas sarín impactaron en áreas residenciales de Damasco, donde provocaron el fallecimiento de cientos de personas.



Figura 3.1. (Arriba) Soldados con máscaras antigás durante la I Guerra Mundial, 1916. (Abajo) Rebeldes sirios luchando con máscaras antigás en las calles de Damasco, 2013.

Por otro lado, debido a la disponibilidad de los precursores y a su fácil obtención, este tipo de sustancias también se han empleado en atentados terroristas como los perpetrados el 20 marzo de 1995 con gas sarín en el metro de Tokio por la secta religiosa Aum Shinrikyo.

Como se definió en la introducción general de esta Tesis Doctoral, los agentes de guerra química (CWAs) se consideran toda aquella sustancia química que, por su acción química sobre los procesos vitales, pueda causar la muerte, la incapacidad temporal o lesiones permanentes a seres humanos o animales. Esta definición se estableció en la Convención sobre Armas Químicas llevada a cabo en París el 13 de enero de 1993. El tratado internacional fruto de esta Convención prohíbe el desarrollo, la producción, el almacenamiento, la transferencia y el empleo de armas químicas, y además dispone la destrucción de estas armas en un plazo de tiempo específico. Cabe destacar, que en el concepto de arma química se incluyen tanto los agentes letales como los agentes incapacitantes. Los CWAs letales buscan producir un efecto mortal o un daño tan severo que deje inoperativo al adversario mientras que los agentes incapacitantes, buscan provocar una incapacidad temporal en el adversario, para el desarrollo normal de sus funciones (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Tipos de agentes de guerra química en función de efectos fisiológicos que producen en los organismos vivos.

Letales	Incapacitantes
<p>Vesicantes: iverita (HD), mostaza Nitrogenada (HN) y lewisita (L)</p> <p>Sofocantes: fosgeno, cloro, cianuro de hidrógeno</p> <p>Hemotóxicos: cianuro de hidrógeno, cianuro de cloro</p> <p>Neurotóxicos o nerviosos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Agentes G (sarín, tabún, somán, ciclosarín) • Agentes V (VR, VX, VM, etc.) 	<p>Alucinógenos: Inc. Psíquicos</p> <p>Neutralizantes: gases lacrimógenos, agentes eméticos, agentes defoliantes</p>

El trabajo de esta Tesis Doctoral se ha basado, concretamente, en la protección frente a agentes nerviosos o neurotóxicos y agentes vesicantes, ya que han sido las armas químicas letales más utilizadas desde la I Guerra Mundial.

Los agentes vesicantes son sustancias alquilantes que reaccionan con las bases nitrogenadas del ADN o el ARN causando ampollas profundas en la piel y en las membranas mucosas y que pueden destruir los tejidos internos. La exposición puede tener lugar por contacto del líquido o del vapor con cualquier tejido expuesto (ojos, piel o pulmones). Los principales agentes vesicantes son: el gas mostaza (bis(2-cloroetil)sulfuro), la lewisita (dicloro(2-cloro-vinil)arsina) y la mostaza nitrogenada (bis(2-cloroetil)metilamina) (Figura 3.2).

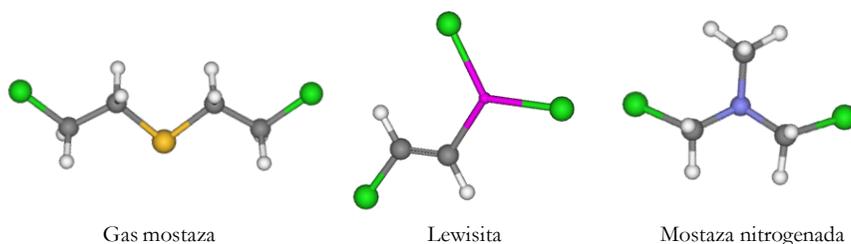


Figura 3.2. Principales agentes vesicantes. Azufre, Cloro, Nitrógeno, Carbono, Arsénico, Hidrógeno.

Por otro lado, los agentes neurotóxicos o nerviosos son sustancias organofosforadas que actúan en el Sistema Nervioso Central bloqueando la acción de la acetilcolinesterasa (AChE), enzima responsable del impulso nervioso. Esta enzima, es la encargada de controlar la cantidad de moléculas señal de acetilcolina (ACh), una pequeña molécula que estimula la actividad de músculos, glándulas y partes del cerebro. La ACh se libera cuando el cuerpo requiere activar un músculo y posteriormente es degradada por la enzima AChE, cuando el movimiento finaliza. Sin embargo, cuando un agente nervioso ingresa en el cuerpo, éste se une fuertemente a la AChE, impidiendo que la ACh se degrade. Como consecuencia, la ACh comenzará a acumularse, por lo que, los músculos, glándulas y zonas del cerebro permanecen sobreestimulados de forma continuada. Esta continua contracción puede conducir fácilmente a la muerte por asfixia en un periodo corto de tiempo debido a la falta de control sobre los músculos implicados en la respiración.

En condiciones normales, los agentes nerviosos son líquidos incoloros y su potencial como arma se basa en la labilidad de sus enlaces P-F, P-S, P-O al interactuar con nucleófilos. Por ejemplo, el gas sarín se une covalentemente al residuo de serina de la colinesterasa gracias a que el flúor actúa como grupo saliente. Como resultado, se forma un grupo fosfoéster, muy robusto y biológicamente inactivo. Como se observa en la Tabla 3.1, hay dos familias de agentes nerviosos, la serie G, que son ésteres del ácido metilfosfonofluorhídrico (el agente sarín, metilfosfonofluoridato de O-isopropilo, el ciclosarín, metilfosfonofluoridato de ciclohexilo y el agente somán, metilfosfonofluoridato de O-pinacolilo) o del ácido dialquilfosforamidocianhídrico (el tabún, etil-N,N-

dimetilfosforamidocianato), y la serie V, que son principalmente ésteres de alquilo del ácido S-dialquilaminoetilmetilfosfonotiólico, (el más conocido es el VX, S-[2-(diisopropilamino)etil]metilfosfonotioato de O-etilo). Los agentes de la serie G están diseñados para que actúen por inhalación, mientras que los de la serie V actúan principalmente a través de la piel y por inhalación de aerosoles (Figura 3.3).

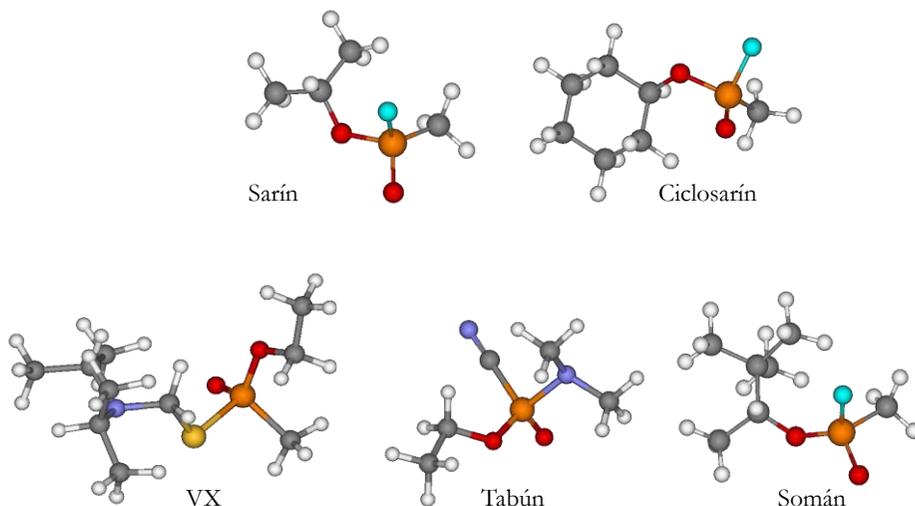


Figura 3.3. Principales gases nerviosos. Azufre, Fósforo, Oxígeno, Nitrógeno, Carbono, Flúor, Hidrógeno.

Entre los agentes nerviosos anteriores, debe destacarse que el sarín es el más volátil. Los vapores de este compuesto son más densos que el aire, haciéndolo particularmente peligroso en las zonas más cercanas al suelo. Es soluble en agua y en grasa, por lo que se absorbe rápidamente a través de los ojos, tracto respiratorio y piel.

Como se ha visto en este apartado, la utilización y producción de los CWAs, fue prohibida en la Convención sobre Armas Químicas en 1993. Sin embargo, estos agentes de guerra química continúan siendo una amenaza para la comunidad internacional, y el peligro a la exposición a este tipo de sustancias extremadamente tóxicas queda demostrado en los ataques con el agente neurotóxico sarín en Siria y Tokio, que hemos mencionado anteriormente (Figura 3.4). Por lo tanto, este tipo de situaciones ponen de manifiesto la

necesidad de desarrollar materiales para una protección personal eficiente frente a compuestos de alta toxicidad.



Figura 3.4. (Izquierda) Ataque terrorista en el metro de Tokio en marzo de 1995. (Derecha) Ataque con cohetes cargados con gas sarín en Damasco en agosto de 2013

En este sentido, el uso de adsorbentes basados en materiales porosos que puedan incorporarse en máscaras de gas, en sistemas de purificación de aire colectivos, o en fibras textiles destinadas a la vestimenta militar y a la protección civil es de un gran interés.² Actualmente, la tecnología de protección personal que se emplea está basada en materiales porosos clásicos, principalmente carbones activos. En concreto, muchos filtros están formados por un carbón activo impregnado con sales de cobre, plata, zinc, y molibdeno, que actúan como catalizadores degradando los agentes químicos tóxicos.^{3,4} Sin embargo, a pesar de que estos adsorbentes muestran buenos resultados para la captura de gases tóxicos, poseen algunas limitaciones: *i*) excesivo peso de las máscaras de gas y poca permeabilidad de los tejidos protectores, lo que produce una baja confortabilidad y poca operatividad; *ii*) únicamente son capaces de degradar algunos gases tóxicos, no son adecuados para todos ellos; y *iii*) presentan cinéticas de degradación lentas, de horas o incluso días.

Como resultado de las limitaciones anteriormente mencionadas, los polímeros de coordinación porosos se consideran buenos candidatos para desarrollar nuevos materiales que sean capaces de degradar más eficientemente este tipo de agentes nocivos. Como se describió en el primer capítulo, los PCPs son materiales cristalinos, que pueden ser modificados o funcionalizados fácilmente. Como consecuencia, sus propiedades físico-químicas se pueden modular consiguiendo que las propiedades catalíticas de estos sistemas superen en muchos aspectos a las de los materiales porosos clásicos, por lo que se espera

que den lugar a una mejora importante de la efectividad en la descomposición de agentes químicos tóxicos y, por consiguiente, a una reducción importante en el tamaño y en el peso de los dispositivos de protección personal.

A la hora de elegir un PCP que pueda ser utilizado como catalizador en las reacciones de degradación de los agentes de guerra química hay que tener en consideración una serie de características que deben poseer estos materiales para que su comportamiento sea óptimo: *i)* deben tener centros catalíticos ácidos o básicos expuestos; *ii)* los materiales deben ser robustos y estables en las condiciones de humedad ambiental; *iii)* la cinética de degradación del compuesto tóxico debe ser rápida; y *iv)* la degradación del agente de guerra química debe ocurrir mediante una descomposición oxidativa o hidrolítica ya que el H₂O o el O₂ son reactivos que se encuentran en el ambiente.

Como resultado de lo anteriormente expuesto, este capítulo se centra en las potenciales aplicaciones de los MOFs como catalizadores heterogéneos en las reacciones de degradación hidrolítica de agentes de guerra química letales.

3.1.2. PCPs como catalizadores heterogéneos.

Los PCPs ofrecen muchas posibilidades en el campo de la catálisis heterogénea. La naturaleza modular de su síntesis y el preciso ajuste sobre su composición química permiten un gran control sobre el diseño de nuevos catalizadores sólidos que contienen centros activos bien definidos. Por ello, en la última década, los PCPs se han propuesto como catalizadores heterogéneos para múltiples reacciones (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Algunos ejemplos de reacciones utilizando como catalizadores los PCPs.

Tipo de reacción que cataliza	PCP	Año de la publicación
Cianosililación del benzaldehído	HKUST-1	2004 ⁵
Friedel–Crafts	MIL-100-Fe	2007 ⁶
Condensación de Knoevenagel	MIL-101-Cr	2008 ⁷
Cianosililación de aldehídos y condensación de Knoevenagel	[Gd ₂ (L2) ₃ (DMF) ₄] (L2 = 2,6,2',6'-tetranitro-bifenil-4,4'-dicarboxilato)	2012 ⁸
Cicloadición de óxido de estireno	UiO-66-NH ₂	2013 ⁹

El elevado control sobre el diseño estructural de los PCPs puede ampliar las posibilidades de mejorar el comportamiento catalítico de este tipo de materiales mediante la funcionalización pre o post-sintética de los mismos. Además, su naturaleza cristalina simplificará en gran medida esta tarea, ya que a partir de técnicas cristalográficas se puede conocer la estructura precisa, el entorno de coordinación, y por lo tanto, las propiedades electrónicas de los centros activos. Un resumen de las principales ventajas de los PCPs para su uso en la catálisis heterogénea se muestra en la Figura 3.5.

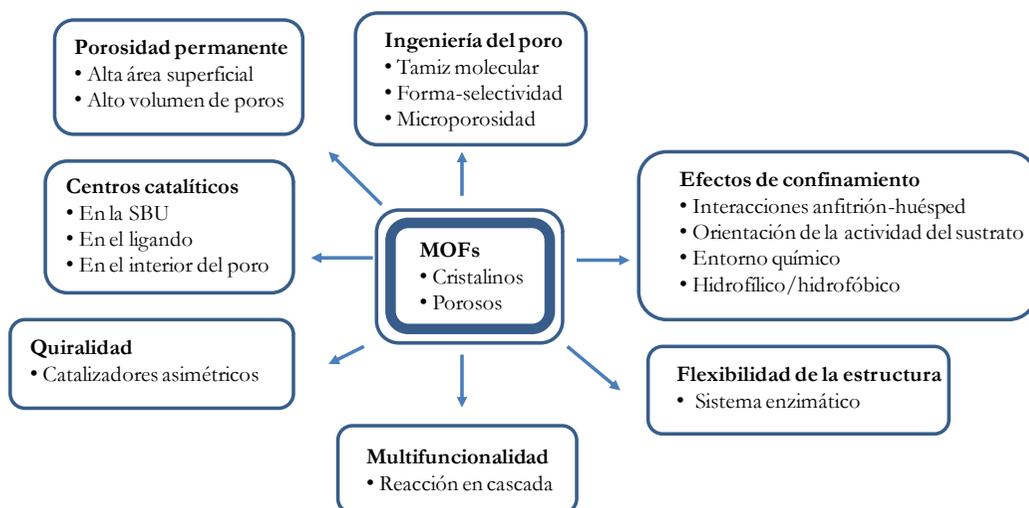


Figura 3.5. Resumen de las propiedades de los PCPs en catálisis heterogénea.¹⁰

Recientemente, se han desarrollado y optimizado diferentes estrategias para la incorporación de uno o incluso múltiples centros activos en la estructura de un PCP. Los catalizadores heterogéneos basados en PCPs se pueden clasificar en función del lugar en dónde se encuentra el centro activo, es decir, si la catálisis se produce en el ligando, en el clúster metálico o en el poro, empleándose la matriz original o a través de transformaciones post-sintéticas.

Catálisis en el ligando orgánico

La introducción de centros activos en el ligando orgánico puede llevarse a cabo mediante la incorporación de grupos funcionales en el espaciador que no formen parte de la SBU. Las estrategias de incorporación específicamente dirigidas hacia una aplicación catalítica son las siguientes:

- Grupos funcionales reactivos en la cadena lateral: Tradicionalmente, se han utilizado grupos piridina, amino o amida como centros básicos de Lewis, ya que estos grupos funcionales pueden ser directamente incorporados “durante la síntesis” en algunos PCPs.¹¹⁻¹³ Sin embargo, como se describió en el primer capítulo, muchos otros grupos funcionales reactivos se han obtenido mediante reacciones post-sintéticas referencia.
- Ligandos metalorgánicos: Lin y colaboradores demostraron que era posible modificar complejos metálicos de coordinación con grupos funcionales de unión adecuados, para posteriormente utilizarlos como ligandos en la síntesis de PCP. Se trata de una estrategia especialmente interesante para incorporar complejos metálicos de reconocido interés en catálisis homogénea, y en particular en catálisis asimétrica, como los complejos quirales basados en derivados tipo salen.¹⁴
- Formación de ligandos quelantes post-síntesis: Como se desarrolló en el capítulo introductorio, este procedimiento permite la formación de ligandos orgánicos quelantes mediante modificación post-sintética (PSM) de grupos

funcionales disponibles en el PCP previamente sintetizado. Pueden ser necesarias una combinación de modificaciones dativas y covalentes.

Catálisis en el poro

Gracias su elevada área superficial y volumen interno de los poros, los PCPs pueden utilizarse como soporte para obtener una buena dispersión y estabilización de especies catalíticamente activas, tales como nanopartículas metálicas o catalizadores moleculares. Además, la presencia de cavidades y poros de dimensiones regulares pueden imponer una restricción estérica a los reactivos o productos involucrados en la reacción, sobre todo, cuando las dimensiones del poro son muy parecidas a la de los sustratos.¹⁵ Por otro lado, la estructura del PCP puede jugar un papel fundamental en el proceso catalítico mediante interacciones secundarias que pueden activar sustratos a través de los grupos funcionales de sus ligandos.

Catálisis en la SBU metálica

Como se mencionó en el primer capítulo, las SBUs en los PCPs están formadas por el agregado de iones metálicos y grupos funcionales que dan cohesión al mismo. Además, en algunos MOFs, estas SBUs pueden presentar actividad catalítica.

Por ejemplo, los materiales en los que la esfera de coordinación del metal se encuentra inicialmente saturada, también pueden presentar actividad catalítica. El origen de esta actividad puede asociarse a la presencia de defectos, a la posibilidad de desplazar (reversiblemente) un ligando o a la expansión de la esfera de coordinación del ion metálico.¹⁰

Por otro lado, las SBUs que poseen centros insaturados en la esfera de coordinación de sus átomos metálicos (del inglés, *Coordinatively Unsaturated Sites*, CUS) han sido utilizadas como ácidos de Lewis debido a su capacidad de aceptar densidad electrónica de los sustratos de reacción.¹⁶ Además, los PCPs que contienen CUS pueden utilizarse para anclar especies catalíticamente activas por enlace de coordinación tras evacuar previamente el ligando lábil inicialmente coordinado. Esta estrategia facilita la incorporación de centros

activos adicionales.¹⁷ En este sentido, la modificación post-sintética (PSM) en la SBU es un método eficaz para el diseño de nuevos MOFs con actividad catalítica. Como se muestra en la Figura 3.6, utilizando la PSM, un MOF puede modificarse con distintos grupos funcionales, y de este modo mejorar sus propiedades catalíticas y su selectividad.

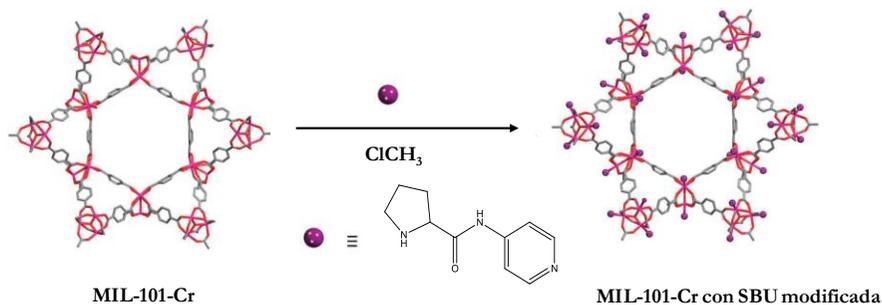


Figura 3.6. Ejemplo de modificación post-sintética en la SBU del MIL-101-Cr con prolina. El PCP modificado fue utilizado como catalizador en diferentes reacciones entre aldehídos y cetonas.^{18,19}

En este capítulo, se ha seguido una estrategia similar, que ha consistido en la modificación post-sintética de la SBU del UiO-66 mediante la creación de vacantes de coordinación por tratamiento térmico. Posteriormente, se han estudiado los efectos que producen las modificaciones en el PCP para su uso como catalizador heterogéneo en las reacciones de degradación hidrolítica de agentes de guerra química. Concretamente, nos hemos centrado en el estudio de dos agentes: el gas nervioso sarín y el gas vesicante mostaza. Debido a los importantes efectos nocivos que presentan este tipo de sustancias, nuestros experimentos se llevaron a cabo con compuestos análogos menos tóxicos. Los modelos del gas sarín empleados han sido: el diisopropilfluorofosfato (DIFP) y dimetilmetilfosfato (DMMP), mientras que los modelos del gas mostaza utilizados han sido: el dietilsulfuro (DES) y el 2-cloroetilsulfuro (CEES) (Figura 3.7).

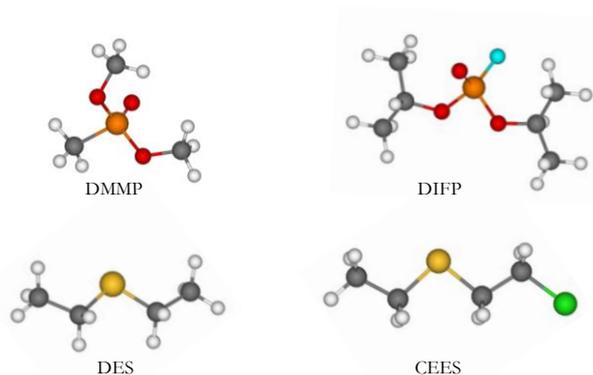


Figura 3.7. Modelos de agentes de guerra química usados en esta Tesis Doctoral. **Fósforo, Oxígeno, Azufre, Flúor**, Carbono, Hidrógeno.

Uno de los PCP más estudiados como catalizador en las reacciones de la degradación de CWAs ha sido el HKUST-1. Sin embargo, los resultados obtenidos con este material no son muy satisfactorios puesto que posee algunas limitaciones debido a su inestabilidad en agua, y a que sus cinéticas de degradación de los compuestos tóxicos no son muy rápidas.^{20–23} Además, otros MOFs más robustos, se han estudiado para este tipo de aplicaciones. Un ejemplo es el trabajo publicado por Hatton y colaboradores donde se demuestra que los material NH₂-MIL-101-Al [Al₃(OH)F(bdc-NH₂)₂] y el NH₂-MIL-53-Al [Al(OH)(bdc-NH₂)] mejoran sus propiedades catalíticas en la reacción de hidrólisis de agentes tóxicos al ser modificados post-sintéticamente con residuos nucleófilos de 4-metilaminopiridina.²⁴

Más recientemente, Farha y colaboradores han estudiado diversos MOFs de zirconio, el UiO-66, el MOF-808 [Zr₆(μ₃-O₄)(μ₃-OH₄)(HCOOH)₆(btc)₂], y el NU-1000 [Zr₆(μ₃-O₄)(μ₃-OH₄)(OH)(H₂O)₄(TBAPy)] (TBAPy = 1,3,6,8-benzopireno) en la degradación de agentes de guerra química. Este tipo de sistemas dan lugar a una rápida degradación de las moléculas tóxicas en disoluciones acuosas tamponadas en medio pH básico.^{25–30} El buen comportamiento de estos materiales de zirconio como catalizadores en las reacciones de degradación de agentes nerviosos puede explicarse debido a la similitud de los clústeres de estos PCPs con la estructura de la enzima fosfotriesterasa, capaz de romper los enlaces fósforo-oxígeno. El sitio activo de esta enzima se compone de un par de iones Zn²⁺,

unidos mediante un ion hidróxido que actúa como ligando puente (Figura 3.8). La combinación de los centros ácidos Zn^{2+} y la basicidad del hidróxido es la que proporciona la actividad catalítica para inducir la rotura de los enlaces P-O. En los clústeres de los materiales estudiados por el profesor Farha se encuentra una disposición parecida a la descrita para la enzima fosfotriesterasa (Figura 3.8). En este caso, los iones hidróxido actúan como puente entre dos átomos de Zr^{4+} .²⁵ La mayor actividad de estos sistemas se puede justificar en base a la mayor acidez de Lewis del ion Zr^{4+} como consecuencia de su mayor carga y extensión de los orbitales *d* vacíos.

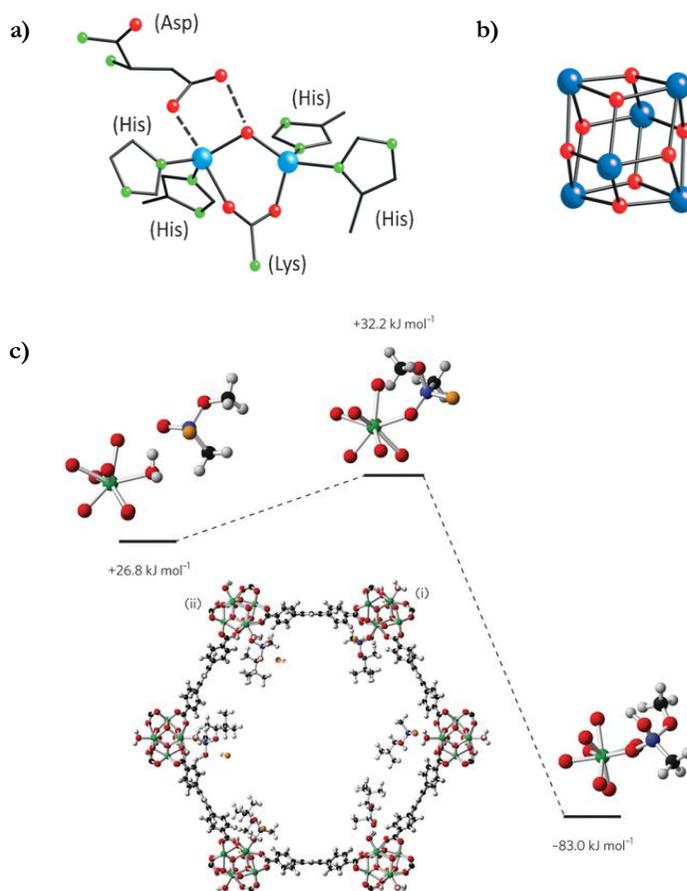


Figura 3.8. a) Estructura de los sitios activos de la enzima fosfotriesterasa. b) Clúster $[Zr_6O_4(OH)_4]$ de MOFs de Zr Oxígeno, Nitrógeno, Zinc, Zirconio. y c) Propuesta de mecanismo catalítico de degradación de sarín en el sistema NU-1000.²⁸ Oxígeno, Carbono, Fósforo, Flúor, Zirconio, Hidrógeno.

En este contexto, nuestro trabajo de investigación se ha centrado en la modificación post-sintética del material UiO-66 creando nuevos centros ácidos o básicos así como defectos, con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas en las reacciones de hidrólisis de los agentes de guerra química respecto a los MOFs originales.

3.2. Modificaciones post-sintéticas en el UiO-66.

La serie isorreticular de MOFs basados en zirconio UiO-66, UiO-67 y UiO-68 fue sintetizada por primera vez por Cavka y colaboradores en 2008.³¹ Esta serie de MOFs consisten en unidades $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(COO)_{12}$ unidas entre sí por los ligandos orgánicos ácido 1,4-benzenodicarboxílico (bdc), ácido 4,4'-bifenildicarboxílico y ácido 4,4'-p-terfenildicarboxílico, respectivamente. El zirconio tiene la habilidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. (Figura 3.9a). En su forma hidratada, los 6 iones de Zr^{4+} tienen una coordinación de antiprisma cuadrado, es decir, están unidos a 8 átomos de oxígeno, 2 del óxido, 2 hidróxidos y 4 de los carboxilatos. Además, los antiprismas comparten uno de los vértices con otros cuatro antiprismas. Los centros metálicos se ordenan en una estructura cúbica centrada en las caras, dando lugar a una cavidad octaédrica (de 11 Å de diámetro) y 2 tetraédricas (de 8 Å de diámetro) por metal. Ambas cavidades están conectadas por ventanas triangulares de 6 Å de diámetro. El grupo espacial de los compuestos hidratados es $Fm\bar{3}m$.

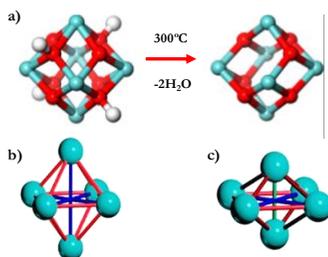


Figura 3.9. a) Proceso de deshidratación del clúster del UiO-66. **Oxígeno**, **Zirconio**, **Hidrogeno**; b) representación esquemática de la perfecta geometría octaédrica que adoptan los Zr^{4+} en la forma hidratada; c) Distorsión que se produce en la geometría en la forma deshidratada. (Se han omitido los átomos H y O en los esquemas b) y c) por claridad).³²

En su forma deshidratada, el clúster está formado por unidades $Zr_6O_6(COO)_{12}$. Como se observa en la Figura 3.9c la geometría se distorsiona ligeramente y el número de

coordinación del centro metálico disminuye a 7. Cabe destacar que el proceso de hidratación-deshidratación no modifica la red cristalina del MOF, y que este proceso es totalmente reversible en el UiO-66.³² Este MOF presenta una elevada estabilidad química, ya que es estable en agua hirviendo, la estructura cristalina se mantiene a pHs ácidos y no se descompone en aire hasta los 500 °C.^{32,33} La robustez de estos materiales se puede explicar por varios motivos: *i*) por la estabilidad del metal de zirconio, en este caso con estado de oxidación (IV); *ii*) por la gran afinidad de estos cationes por ligandos carboxilatos y *iii*) por el hecho de que cada clúster de zirconio está conectado a otros doce dando lugar a una estructura que es análoga al empaquetamiento cúbico compacto (ccp) que está presente en muchos sólidos elementales, como los metales, pero que no es tan común en PCPs (Figura 3.10). Los PCPs con esta topología ccp que existen en bibliografía poseen una elevada estabilidad.³⁴

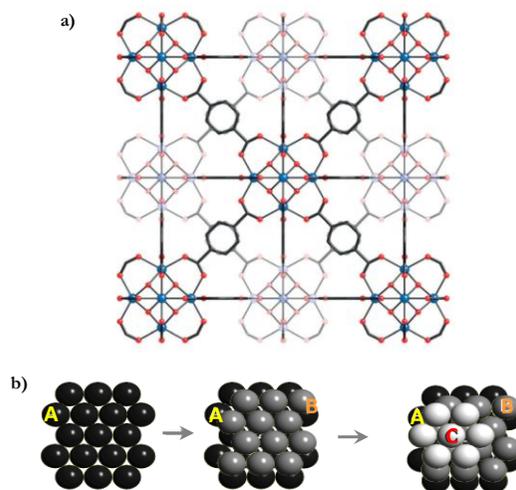


Figura 3.10. a) Estructura cristalina del material UiO-66; b) Topología del apilamiento de esferas compacto de secuencia ABC (ccp) que se encuentra en el material UiO-66.

Todas estas propiedades del PCP UiO-66 hacen que sea un material idóneo para el tratamiento post-sintético y su posterior uso en aplicaciones catalíticas.

3.2.1. Discusión de resultados

Síntesis de los materiales

En la síntesis típica para la obtención del $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$ o **UiO-66**, se utiliza una mezcla basada en ZrCl_4 , ácido 1,4-bencenodicarboxílico (H_2bdc) y HCl en una relación 1:2:2 utilizando DMF como disolvente. La disolución resultante se hizo reaccionar en condiciones solvotermales a 493 K durante 16 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco, de fórmula $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})_6]$. El posterior análisis de este material mediante difracción de rayos X en polvo demostró que se trataba de la fase pura $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6]$ publicada por Cavka y colaboradores (para más detalles experimentales véase el Anexo A4.2).

También se ha preparado el material con defectos $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5]$ [**UiO-66@AcO**] siguiendo el método descrito en bibliografía.³⁵ Para ello, se hizo reaccionar ZrCl_4 con el ligando H_2bdc , en este caso en relación 1:1, en DMF, y con un amplio exceso de ácido acético en condiciones solvotermales (393 K, 24 horas). Transcurrido el tiempo de reacción la disolución se filtró y se obtuvo un sólido cristalino blanco con formulación $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5]$. Cabe destacar, que en comparación con el **UiO-66** original, en este material, se ha producido la pérdida de un ligando por fórmula unidad, y el reemplazamiento de los iones hidróxido por iones acetato, (para más detalles experimentales véase el Anexo A4.2).

Además, se han comparado los resultados obtenidos con los materiales **UiO66@X** con materiales porosos representativos como carbones activos, óxidos metálicos porosos y algunos MOFs de naturaleza hidrofóbica. En nuestro caso, el carbón activo utilizado ha sido el carbón **Blücher-101408**, un carbón comercial de alta hidrofobicidad que constituye la base de los sistemas de filtrado Saratoga® de última generación.³⁶ Los MOFs utilizados son el **[Ni₈BDP₆]**, descrito previamente en el capítulo 2, y el **[Zn₄O(dmcapz)₃]**. La síntesis de este último material se llevó a cabo siguiendo el método descrito en bibliografía. Debe destacarse que estudios previos del **[Zn₄O(dmcapz)₃]** como adsorbente de modelos

de agentes de guerra de guerra química confirmaron que este material era un buen candidato para la captura de gases nerviosos y vesicantes.³⁷

Funcionalización de los materiales UiO-66

Tras llevar a cabo la activación térmica de los materiales **UiO-66** y **[UiO-66@AcO]** se obtuvo la forma deshidratada de ambos (Figura 3.9a) y se procedió a la funcionalización de estos materiales con el fin de crear sitios ácidos y básicos en las matrices porosas.

La modificación post-sintética del material UiO-66 con distintos alcóxidos de litio se llevó a cabo siguiendo el método descrito en bibliografía por el Prof. Long.³⁸ El UiO-66, previamente activado, se añadió a una disolución de $\text{LiOC}(\text{CH}_3)_3$ (LiO^iBu) 1M en THF. La mezcla resultante se calentó a 353 K durante 24 horas en atmósfera de Ar. Transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión se filtró y se obtuvo un sólido con fórmula $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.3}]$ **[UiO-66@LiOⁱBu]**. En este material, el ión O^iBu se encuentra en el clúster ocupando la posición que ha quedado vacante tras el proceso de activación térmica (Figura 3.11).

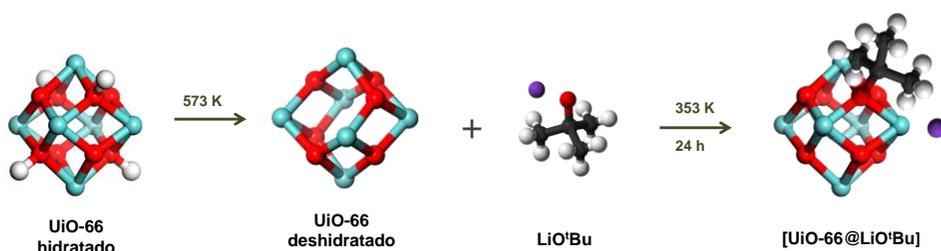
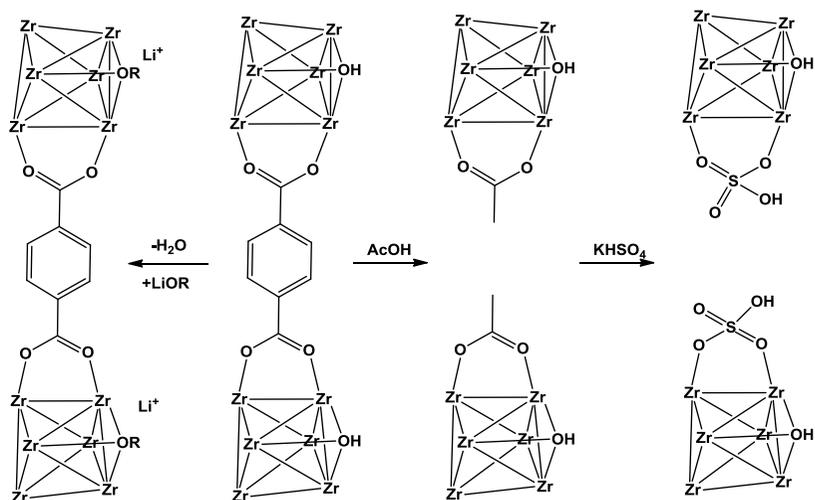


Figura 3.11. Representación de la funcionalización del UiO-66 con LiO^iBu . Oxígeno, Zirconio, Carbono, Hidrógeno.

Por otro lado, en el UiO-66 original también se incorporó $\text{LiOCH}_2\text{CH}_3$ (LiOEt). En este caso, se siguió una metodología similar al caso anterior, el UiO-66 activado se añadió a una disolución de LiOEt 1M en THF. La suspensión resultante se calentó a 353 K durante 24 horas bajo atmósfera de Ar. Finalmente, se obtuvo el material con fórmula $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0.25}]$ **[UiO-66@LiOEt]** (Esquema 3.1).

Del mismo modo, se llevó a cabo la incorporación de LiO^tBu en el **[UiO-66@AcO]**. La suspensión formada por el **[UiO-66@AcO]** y la disolución de LiO^tBu 1M en THF se calentó a 353 K durante 24 horas bajo atmósfera de Ar. Trascurrido el tiempo de reacción la disolución se filtró y se obtuvo un sólido con fórmula $[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0.3}]$ **[UiO-66@AcO_LiO^tBu]**.

Por otro lado, la funcionalización con especies ácidas se realizó mediante la suspensión del material **[UiO-66@AcO]** en una disolución acuosa de KHSO_4 1M. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas y, finalmente, se obtuvo el compuesto $\text{Zr}_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{SO}_4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ **[UiO-66@SO₄H]** (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Esquema de la funcionalización del UiO-66 mediante la incorporación de LiOR (Izquierda) y por medio de la creación de defectos y una posterior incorporación de sitios activos ácidos (Derecha).

Los estudios de difracción de rayos X en polvo demuestran que los PCPs funcionalizados son monofásicos y preservan la estructura del PCP original **UiO-66**. Estos compuestos muestran un patrón de difracción similar al del material original en el que sólo se observan ligeras variaciones en la posición e intensidad de los picos de difracción (véase la Figura 3.12).

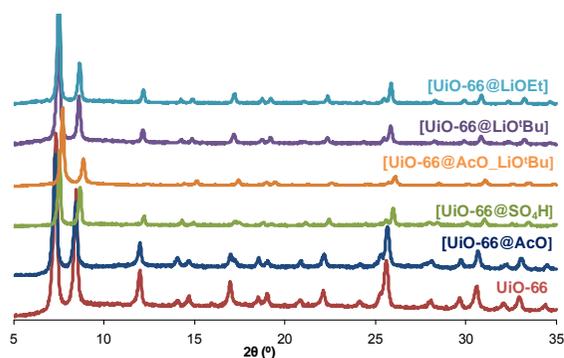


Figura 3.12. Difractogramas de rayos X en polvo para el UiO-66 y el [UiO-66@AcO] en comparación con los materiales funcionalizados [UiO-66@SO₄H], [UiO-66@AcO_LiO'Bu], [UiO-66@LiO'Bu] y [UiO-66@LiOEt]. Se puede observar la similitud de todos los patrones de difracción lo que pone de manifiesto que las especies funcionalizadas poseen el mismo esqueleto estructural que el material original.

Ensayos de estabilidad térmica y propiedades de adsorción

Una vez aislados todos los PCPs funcionalizados, se han estudiado sus propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera reactiva de aire. Se ha podido comprobar que dichos compuestos poseen una elevada estabilidad térmica, similar al UiO-66 original. De hecho, son estables por encima de 700 K, temperatura a la que se observa una importante pérdida de masa en el TGA, como consecuencia del inicio de la descomposición pirolítica del compuesto (Figura 3.13). Es interesante destacar que para las especies que han sido funcionalizadas con grupos básicos la descomposición tiene un perfil distinto, debido probablemente a la formación de distintos tipos de óxidos.

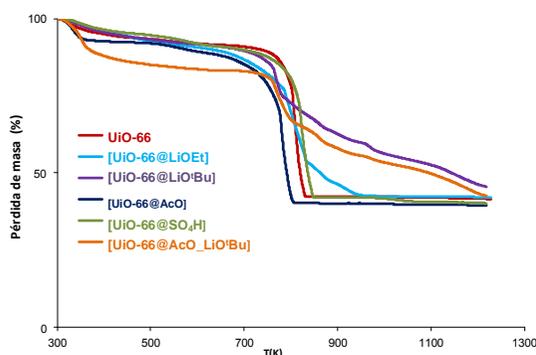


Figura 3.13. Diagrama de análisis termogravimétrico de los materiales UiO-66, [UiO-66@AcO], [UiO-66@SO₄H], [UiO-66@AcO_LiO'Bu], UiO-66@LiO'Bu] y [UiO-66@LiOEt].

Por otro lado, con el fin de evaluar la porosidad permanente de los materiales [UiO-66@X], se han medido sus isotermas de adsorción de N₂ a 77 K (Figura 3.14). Como era de esperar, los datos de adsorción indican que la introducción de defectos en la especie [UiO-66@AcO] conduce al aumento del 30% en la capacidad de adsorción como consecuencia de la creación de un espacio de poro mayor. Debe destacarse que la inserción de grupos funcionales tanto ácidos como básicos en el clúster del UiO-66 y del [UiO-66@AcO] no impide que los materiales posean porosidad permanente, aunque se produce una disminución significativa (entre 50-60%) en la capacidad de adsorción de N₂ a 77 K en comparación con los materiales originales.

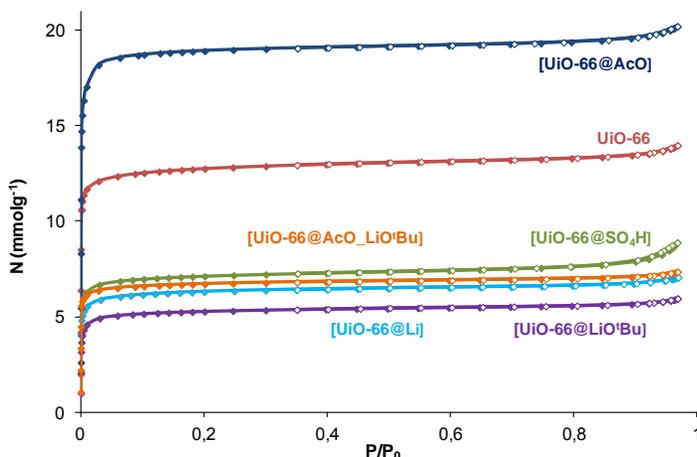
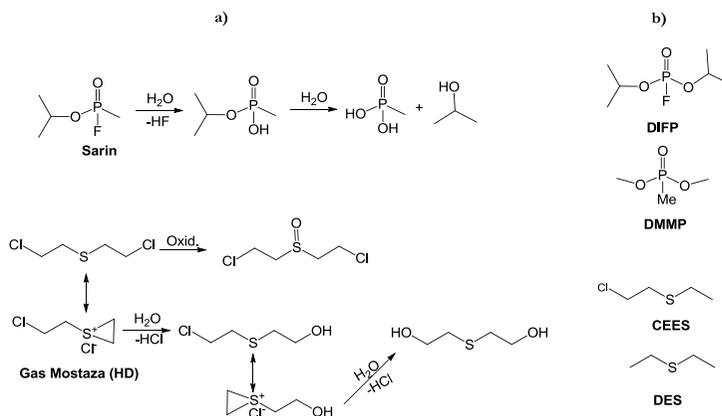


Figura 3.14. a) Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K; y b) superficies de Langmuir, BET (N₂, 77K) de los materiales UiO-66, [UiO-66@AcO], [UiO-66@SO₄H], [UiO-66@AcO_LiO'Bu], UiO-66@LiO'Bu y [UiO-66@LiOEt].

Propiedades catalíticas

Una vez que los materiales funcionalizados se caracterizaron, se procedió a estudiar su comportamiento en la degradación catalítica de agentes de guerra química (CWAs). En este sentido, la hidrólisis es una de las maneras más sencillas y eficaces de degradar estas moléculas tóxicas (Esquema 3.2).



Esquema 3.2. a) Rutas de degradación de los agentes de guerra química sarín y gas mostaza; b) modelos de los agentes de guerra química utilizados en esta Tesis Doctoral.

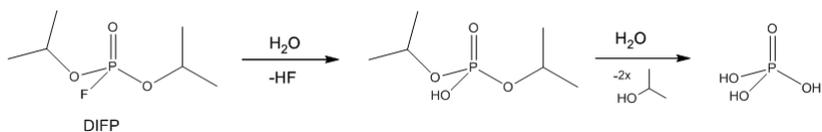
Con este fin, se procedió a evaluar el efecto que se produce en la degradación hidrolítica de los modelos de agentes nerviosos con de la introducción de defectos, y con la incorporación de sitios activos básicos o ácidos en el **UiO-66**. Para ello, se ha estudiado la variación de la concentración de los modelos de agentes de guerra química en la fase acuosa después de su exposición al material adsorbente a temperatura ambiente mediante cromatografía de gases. Además, mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{31}P de sólidos con giro en ángulo mágico (^{31}P MAS RMN) se ha estudiado la degradación de los modelos de gases nerviosos en la fase del adsorbato. Es interesante destacar que todos los ensayos que se describen a continuación se han realizado con una relación estequiométrica 1:1 entre el MOF y el modelo de agente de guerra química.

Adsorción y degradación catalítica heterogénea de análogos de CWAs en fase acuosa.

En este estudio, se ha evaluado la captura y degradación catalítica de los modelos de gases nerviosos diisopropilfluorofosfato (DIFP) y dimetilmetilfosfato (DMMP), así como del modelo de gas vesicante mostaza, 2-cloroetiletilsulfuro (CEES).

La degradación de DIFP (Esquema 3.3) se estudió empleando una suspensión que contenía 20 mg del material activado correspondiente en 0,5 mL de H_2O . A continuación, se añadieron 2,5 μ L de DMSO (utilizado como referencia interna) y 2,5 μ L DIFP a la suspensión. La evolución de la concentración de DIFP se siguió a temperatura ambiente

mediante cromatografía de gases. La Figura 3.15 muestra la evolución de la concentración DIFP como consecuencia de la degradación o de la adsorción del modelo del agente de guerra química.



Esquema 3.3. Representación esquemática de la hidrólisis del modelo de agente de gas nervioso diisopropilfluorofosfato (DIFP).

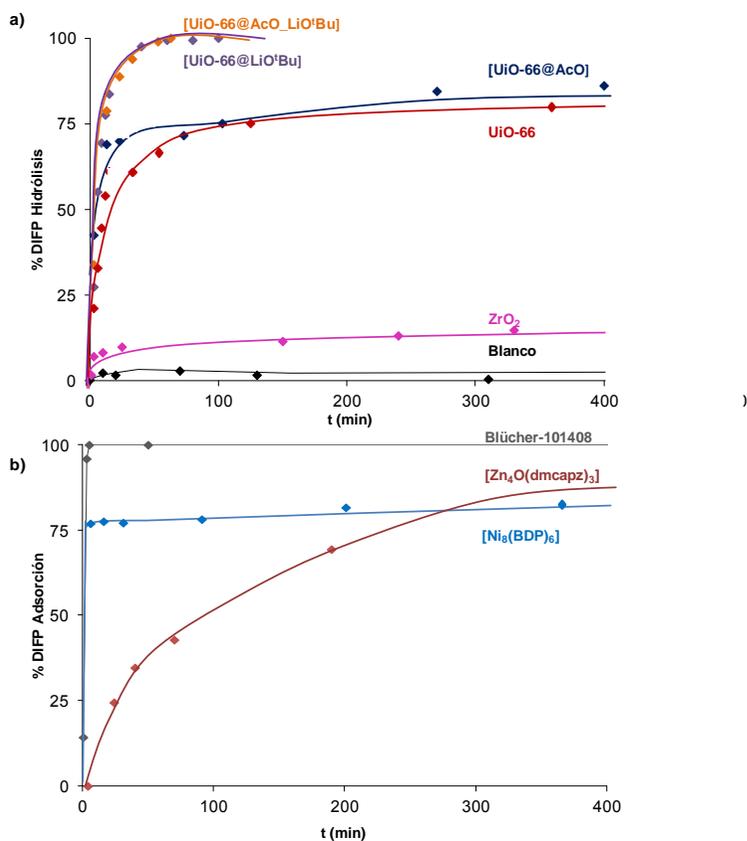


Figura 3.15. a) Perfiles de la degradación hidrolítica del DIFP utilizando como catalizador los materiales UiO-66, [UiO-66@AcO], [UiO-66@AcO_LiO'Bu], [UiO-66@LiO'Bu] y ZrO₂; b) Perfiles de la adsorción de DIFP utilizando materiales de referencia [Zn₄O(dmcapz)₃], [Ni₈(BDP)₆] y el carbón activo Blücher-101408.

Con el fin de investigar si el cambio de concentración DIFP es una consecuencia de un proceso de adsorción o de una degradación catalítica, se estudió la composición de la fase

adsorbida mediante cromatografía de gases. Para ello cada material se separó por filtración de la suspensión acuosa y se suspendió en 0,5 ml de CH_2Cl_2 durante 4 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Recuperación del DIFP (%) de la fase adsorbida en los materiales estudiados después de 6 horas.

PCP	% DIFP
UiO-66	15 %
[UiO-66@AcO]	17 %
[UiO-66@SO ₄ H]	43 %
[UiO-66@LiOEt]	0 %
[UiO-66@AcO_LiO ⁺ Bu]	0 %
[UiO-66@LiO ⁺ Bu]	0 %
[Ni ₈ BDP ₆]	100 %
[Zn ₄ O(dmcapz) ₃]	100 %
Blücher-101408	100 %

Como se puede apreciar en la Tabla 3.13 y en la Figura 3.15, todos los materiales [UiO-66@X] son activos en la degradación hidrolítica de DIFP mientras que los MOFs [Zn₄O(dmcapz)₃], [Ni₈BDP₆], y el carbón activo **Blücher-101408** son capaces de capturar el DIFP, pero no de degradarlo. En estos casos, el DIFP desaparece rápidamente y por completo de la fase acuosa como consecuencia de un proceso de adsorción en las cavidades de estas matrices porosas. Una vez adsorbido, el DIFP permanece intacto ya que dichos materiales tienen estructuras de poro altamente hidrofóbicas que impiden que tenga lugar la hidrólisis de los compuestos tóxicos encapsulados en ellos.

Entre todos los materiales [UiO-66@X], es interesante destacar los PCPs funcionalizados con LiO⁺Bu, tanto el material libre de defectos [UiO-66@LiO⁺Bu], como el material con vacantes [UiO-66@AcO_LiO⁺Bu]. Concretamente, estos materiales son los catalizadores más activos puesto que presentan una vida media de degradación de DIFP de aproximadamente 5 minutos, y una completa conversión de éste a ácido fosfórico libre después de 30 min.

Los datos de degradación de DIFP pueden ajustarse a una cinética de primer orden de acuerdo con la ecuación [3.1]:

$$\ln A = \ln A_0 - kt \quad [3.1]$$

donde $[A]$ es la concentración de DIFP en tanto por uno que queda en la disolución acuosa a un cierto tiempo t (min) y k (min^{-1}) es la constante cinética de primer orden. El ajuste de los datos para el material **[UiO-66@LiO⁺Bu]**, da como resultado un valor de k de 0.130 min^{-1} , que corresponde con un tiempo de vida media, $t_{1/2}$ de 5.32 min. Sin embargo, para el **UiO-66** original el valor de k es 0.048 min^{-1} y $t_{1/2}$ corresponde a 14.4 min (Figura 3.16).

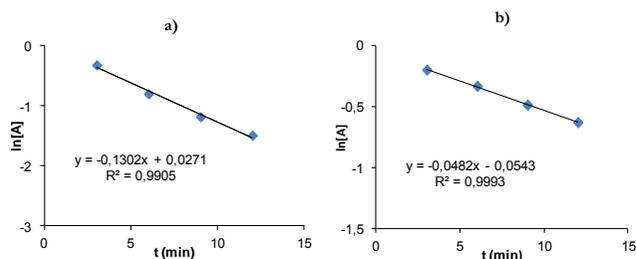


Figura 3.16. Ajuste de los datos de la degradación hidrolítica del DIF a una ecuación cinética de primer orden para a) **[UiO-66@LiO⁺Bu]**; y b) **UiO-66**.

Asimismo, la funcionalización con LiOEt conduce a resultados análogos, aunque, la cinética es significativamente más lenta. Para el material **[UiO-66@LiOEt]**, el tiempo de vida media es de aproximadamente 30 min y la conversión es completa después de 250 min (véase Anexo A4.3), lo que podría atribuirse a la menor basicidad del ión EtO⁻ en comparación con el ^tBuO⁻.

Por el contrario, la introducción de sitios ácidos, iones HSO₄⁻, en el **[UiO-66@SO₄H]** es la responsable de la pérdida de actividad catalítica, logrando únicamente el 25% de la degradación del DIFP después de 6 h (Anexo A4.3).

Por otro lado, a pesar de que el **UiO-66** y el material con defectos **[UiO-66@AcO]** son activos en la hidrólisis del DIFP, su cinética de degradación es tres veces más lenta que la del **[UiO-66@LiO⁺Bu]**. Es interesante señalar que la actividad catalítica del **UiO-66** y

del **[UiO-66@AcO]** desaparece después de la degradación de aproximadamente el 70% de DIFP. Para justificar esta pérdida de actividad, se ha estudiado el posible envenenamiento del catalizador por los productos de degradación del DIFP. Para ello, se adicionaron cantidades equimoleculares de ácido metilfosfónico (0,012 mmol) y ácido fosfórico (0,012 mmol) al medio de reacción, como productos de degradación del gas nervioso sarín y del DIFP, respectivamente. Como se observa en la Figura 3.17, la disminución de la actividad catalítica de **UiO-66** tras la adición de los productos de degradación es significativa. Estos datos confirman un envenenamiento de los sitios catalíticos básicos de la superficie de los nanocristales del **UiO-66** y/o un bloqueo en la entrada de los poros por los productos de degradación.

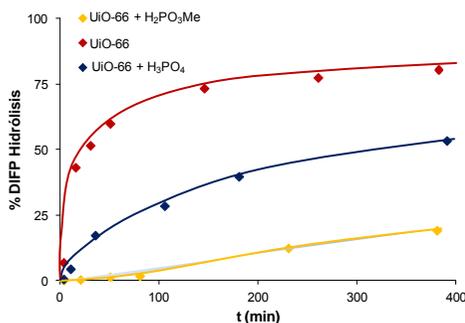


Figura 3.17. Disminución de la actividad catalítica del UiO-66 debido al envenenamiento de dicho catalizador por los productos de degradación del DIFP.

Sin embargo, debe destacarse que el rendimiento catalítico del **[UiO-66@LiO[•]Bu]** no se ve afectado por el ácido metilfosfónico, ni por el ácido fosfórico (Figura 3.18). Por lo tanto, estos resultados confirman la mejora de la actividad catalítica de los sistemas **UiO-66** tras la inserción de centros básicos (LiO[•]Bu y LiOEt), como consecuencia del efecto sinérgico de los centros ácidos de Lewis, iones Zr⁴⁺, y la basicidad de los grupos alcóxido.

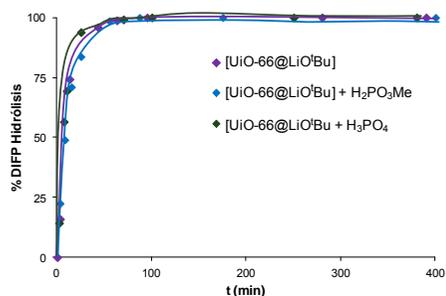


Figura 3.18. Perfiles de la degradación hidrolítica de DIFP con [UiO-66@LiO·Bu] añadiendo los productos de la degradación, el ácido metilfosfónico y el ácido fosfórico.

Además, se ha demostrado la heterogeneidad del proceso catalítico puesto que al filtrar el catalizador se observa cómo la reacción de hidrólisis del DIFP se detiene completamente (Figura 3.19).

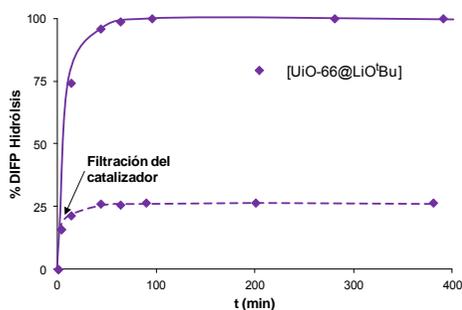


Figura 3.19. Efecto de la filtración del [UiO-66@LiO·Bu] con el fin de probar la heterogeneidad del proceso catalítico.

A la vista de los buenos resultados obtenidos para el material [UiO-66@LiO·Bu], se estudió la reciclabilidad y la estabilidad al aire de este catalizador (Figura 3.20). Debe destacarse que este material no pierde su actividad catalítica incluso después de tres ciclos catalíticos. Sin embargo, si se aprecia una disminución de la cinética de degradación de aproximadamente el 25 y el 45% para el segundo y tercer ciclo, respectivamente.

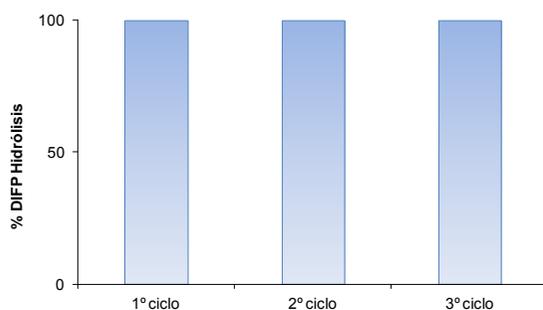


Figura 3.20. Reutilización del [UiO-66@LiO'Bu] en la degradación de DIFP durante 3 ciclos consecutivos.

Respecto a la estabilidad del material al aire, observamos que la actividad catalítica del [UiO-66@LiO'Bu] disminuye drásticamente con el tiempo, llegando a ser completamente inactivo a los 20 días. Sin embargo, como se muestra en la Figura 3.21, si el material se almacena en atmósfera de Ar la pérdida de actividad catalítica es más lenta con el paso del tiempo. Debe destacarse que la pérdida de actividad catalítica empieza a ser significativa a partir de los siete días.

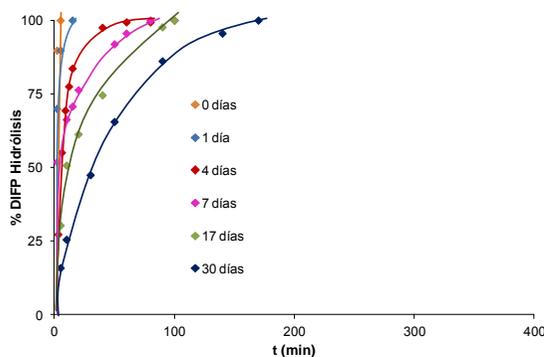
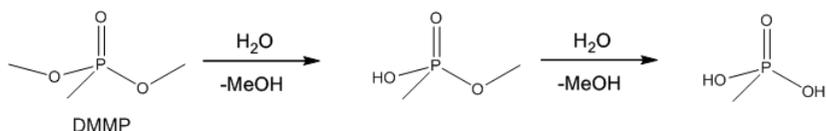


Figura 3.21. Variación de la actividad catalítica del [UiO-66@LiO'Bu] almacenado en atmósfera de Ar con el paso del tiempo.

En el caso de la degradación hidrolítica del modelo de gas nervioso DMMP (Esquema 3.1), el [UiO-66@LiO'Bu] es también el material más activo catalíticamente. El tiempo de vida medio ($t_{1/2}$) de la cinética de degradación del DMMP cuando utilizamos este catalizador es de aproximadamente 25 minutos, y la hidrólisis total al ácido metilfosfónico se produce a los 300 minutos a temperatura ambiente (Figura 3.22).



Esquema 3.4. Representación esquemática de la hidrólisis del modelo de agente de gas nervioso dimetilmetilfosfato (DMMP).

Por el contrario, como se observa en la Figura 3.22, el material **UiO-66**, así como el **ZrO₂** poroso, poseen una cinética de degradación más lenta. Tras 500 minutos, sólo se alcanzan valores de degradación del DMMP del 30 y 15% respectivamente. Sin embargo es interesante destacar que la cinética de degradación utilizando el **[UiO-66@LiO^tBu]** como catalizador es más rápida que la hidrólisis en fase homogénea cuando utilizamos bases fuertes como NaOH (0,1 M) y LiO^tBu (0,1 M).

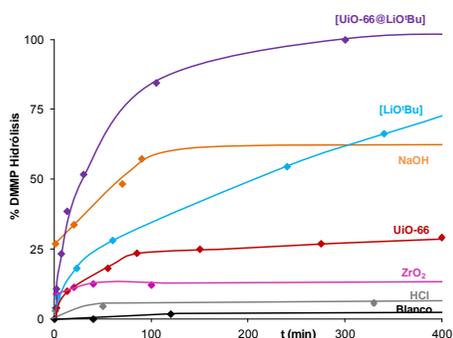


Figura 3.22. Perfiles de la degradación hidrolítica del DMMP utilizando como catalizadores los materiales UiO-66, [UiO-66@LiO^tBu] y ZrO₂; y utilizando ácidos y bases fuertes en fase homogénea (LiO^tBu, NaOH, HCl).

También se ha estudiado el envenenamiento de estos catalizadores por efecto del producto de la reacción de degradación del DMMP, el ácido metilfosfónico. Como se detalla en la Figura 3.23, mientras que la actividad catalítica del **[UiO-66@LiO^tBu]** se afecta sólo ligeramente, el UiO-66 y ZrO₂ poroso se vuelven casi inactivos.

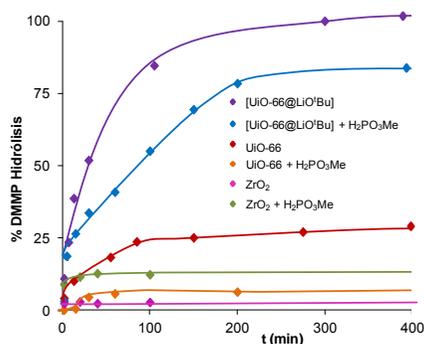


Figura 3.23. Efecto sobre la actividad catalítica de los catalizadores [UiO-66@LiO'Bu], UiO-66 y ZrO₂ poroso por el producto de la degradación hidrolítica del DMMP.

Por último, se ha estudiado la degradación hidrolítica del modelo de agente vesicante CEES (Figura 3.24a). Como en los casos anteriores, el material [UiO-66@LiO'Bu] es el más activo puesto que, transcurridos 15 minutos, el CEES se ha degradado (Figura 3.24b). Además, es interesante señalar que el [UiO-66@LiO'Bu] se comporta de manera análoga al NaOH (0,1 M), pero supera la actividad catalítica del LiO'Bu (0,1 M) en fase homogénea.

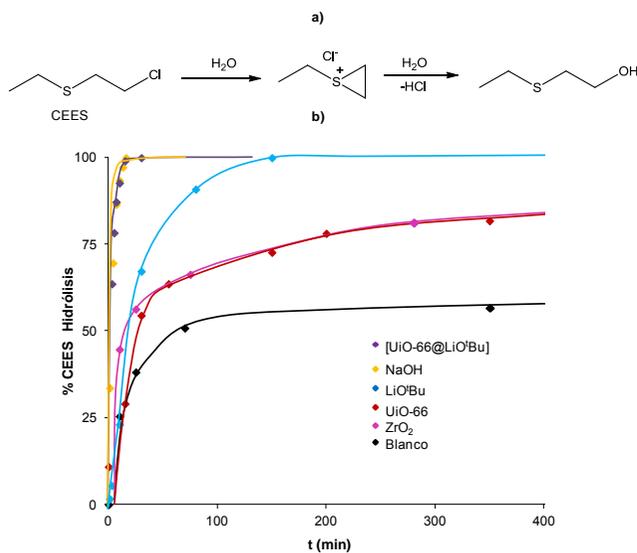


Figura 3.24. a) Representación esquemática de la hidrólisis del modelo de agente vesicante CEES; b) Perfiles de la degradación hidrolítica del CEES utilizando como catalizadores los materiales UiO-66, [UiO-66@LiO'Bu] y ZrO₂ y bases fuertes en fase homogénea (LiO'Bu y NaOH).

Por el contrario, el **UiO-66** así como el **ZrO₂** poroso presentan una cinética de degradación más lenta, un 80% de degradación de CEES en aproximadamente 500 minutos, lo que puede ser un indicativo del envenenamiento del catalizador. Este hecho vuelve a ser confirmado con la adición del producto de degradación (HCl) en cantidades equimoleculares al medio de reacción. Como se observa en la Figura 3.25, la adición de HCl no afecta a la actividad catalítica de **[UiO-66@LiOtBu]** mientras que el **UiO-66** y el **ZrO₂** pierden su actividad catalítica, ya que su comportamiento es similar al del control.

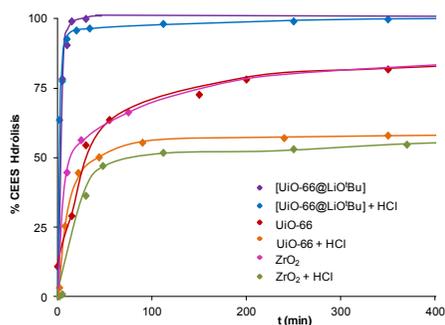


Figura 3.25. Efecto sobre la actividad catalítica del **[UiO-66@LiOtBu]**, el **UiO-66** y el **ZrO₂** poroso del **HCl** (producto de degradación de la hidrólisis del CEES).

Adsorción y degradación catalítica heterogénea de análogos de CWAs en fase sólida.

Con el fin de comprender el fenómeno de adsorción de los agentes de guerra química en la estructura porosa de los MOFs hemos estudiado el proceso de adsorción y degradación de modelos de gases nerviosos en los poros de este tipo de materiales mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de ³¹P de sólidos con giro al ángulo mágico (³¹P MAS RMN). Es interesante destacar que la técnica de ³¹P MAS RMN es de especial interés para estudiar el proceso de incorporación y degradación de compuestos organofosforados en una matriz porosa, ya que aporta información tanto del proceso de difusión de la fase líquida al interior de la matriz porosa como del posible proceso de degradación posterior.

Con estas premisas, se estudió el material de referencia **[Zn₄O(dmcapz)₃]** y los materiales **[UiO-66@LiOtBu]**, **[UiO-66@LiOEt]**, **UiO-66** y **[UiO-66@SO₄H]**. El primer experimento que se llevó a cabo fue el estudio de la incorporación del DIFP en fase

líquida en el interior de la estructura porosa del adsorbente $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ previamente humedecido. Con este fin, se introdujeron en la cavidad de un rotor de zirconia de 80 μL de capacidad, 40 mg del MOF humedecido con 25 μL de H_2O , al que posteriormente se le añadieron 5 μL de DIFP. La evolución temporal del espectro de ^{31}P MAS RMN a 293 K y a una rotación de 5 kHz se muestra en la Figura 3.26. Los resultados indican que, en los estadios iniciales del experimento, sólo se observa un doblete de señales muy estrechas correspondientes al núcleo ^{31}P acoplado al núcleo ^{18}F de la fase líquida del DIFP fuera de la estructura porosa. Posteriormente, se observa una clara evolución del espectro con el crecimiento de un nuevo doblete de mayor anchura desplazado a campo ligeramente más alto (más apantallado) que se corresponde con el DIFP incorporado dentro de la matriz porosa del adsorbente sólido. Estos resultados indican que la velocidad de difusión del DIFP al interior de la estructura porosa del adsorbente $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmpz})_3]$ es muy lenta ($t_{1/2} = 1\text{h}$). Este hecho se puede justificar en base al tamaño voluminoso del DIFP (aproximadamente 4.5 Å) que es del mismo orden que la apertura de las ventanas de los poros que dan acceso a las cavidades del MOF. Por último, a tiempos mayores (24 y 96 h) se observa la lenta aparición de un singlete ancho correspondiente a la hidrólisis de los enlaces P-F del DIFP. Todos los resultados anteriores indican que tanto la difusión como la hidrólisis de las moléculas de DIFP dentro de la red porosa de $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ son procesos muy lentos. Este resultado se debe al pequeño tamaño del poro y a la naturaleza hidrófoba de la estructura, que dificultan tanto la difusión como la degradación hidrolítica del DIFP, respectivamente.

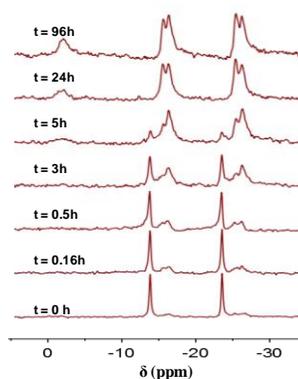


Figura 3.26. Evolución temporal del espectro de ^{31}P MAS RMN del DIFP en la matriz porosa $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ (293 K y velocidad de rotación de 5 kHz).

Por el contrario, se ha observado que la difusión de la molécula de DIFP en las estructuras porosas del **UiO-66** y del **[UiO-66@SO₄H]** es inmediata (Figura 3.27a) debido a que la apertura de las ventanas de los poros en estos materiales es mayor que en el caso del **[Zn₄O(dmpz)₃]** (6 Å vs 4.5 Å). Por otro lado, la cinética de degradación que presenta el material **[UiO-66@SO₄H]** es más lenta que la del **UiO-66** original. Los resultados demuestran que en el material funcionalizado con centro ácidos sólo se observa una pequeña evolución tras 24 horas (Figura 3.27b)

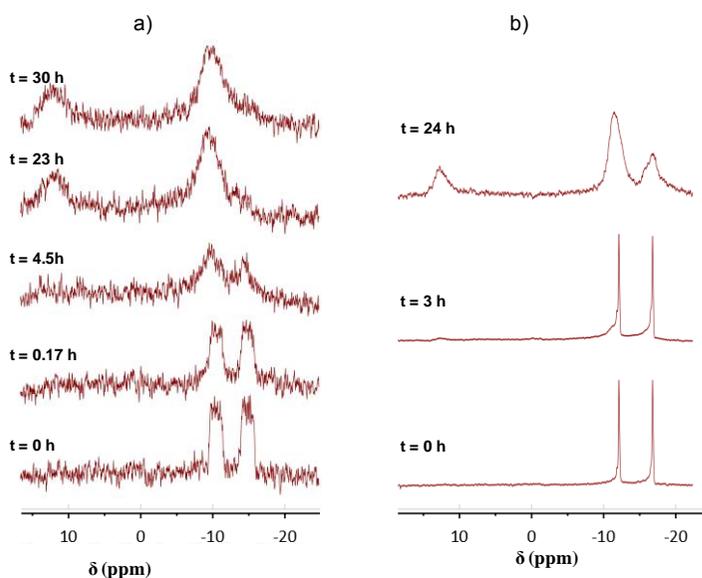


Figura 3.27. Evolución temporal del espectro de ³¹P MAS RMN del DIFP a 293 K y a una velocidad de rotación de 5 kHz en la matriz porosa del a) UiO-66 y b) del [UiO-66@SO₄H].

Asimismo, los resultados muestran que los sistemas **UiO-66** funcionalizados con centros catalíticos básicos de LiO^tBu y LiEtO son capaces de catalizar el proceso de degradación hidrolítica de DIFP con unas cinéticas muy rápidas, en las que los tiempos de vida media son de aproximadamente 10 y 25 minutos respectivamente. En la Figura 3.28, se observa como el doblete que corresponde al enlace P-F desaparece completamente y en su lugar, aparece un singlete a 0 ppm que corresponde con el producto de hidrólisis del DIFP, el ácido fosfórico.

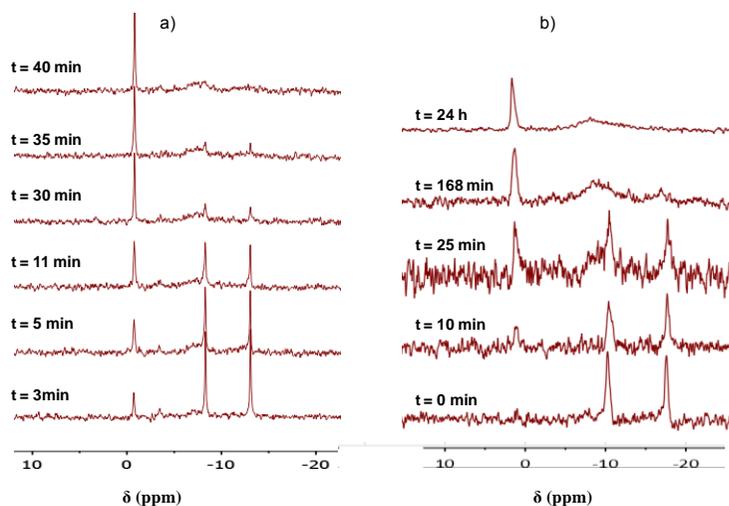


Figura 3.28. Evolución temporal del espectro de ^{31}P MAS RMN de DIFP a 293 K y una velocidad de rotación de 5 kHz en la matriz porosa del a) [UiO-66@LiO'Bu]; y b) del [UiO-66@LiOEt].

Por otro lado, en el caso del modelo de gas nervioso DMMP, también se ha estudiado la adsorción dinámica de la molécula de DMMP dentro de la estructura porosa de [UiO-66@LiO'Bu]. Como se muestra en la Figura 3.29, la difusión de las moléculas de DMMP en la red porosa es rápida, de aproximadamente 4 min. Asimismo, a los 30 minutos ya se aprecia la degradación hidrolítica del primer éster (Esquema 3.4) y se observa un singlete a 38.5 ppm que corresponde con el metilfosfonato de metilo. A tiempos más largos aparece un singlete a 28 ppm debido al ácido metilfosfónico (Figura 3.29).³⁹

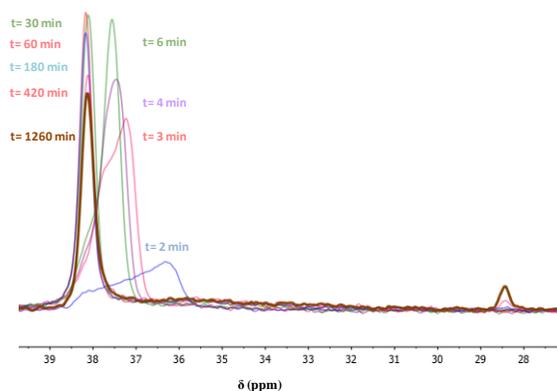


Figura 3.29. Evolución temporal del espectro de ^{31}P MAS RMN del DMMP en la matriz porosa del [UiO-66@LiO'Bu] (293 K y velocidad de rotación de 5 kHz).

Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa

Con el fin de aclarar si la catálisis se produce dentro de la estructura porosa o en la superficie de los nanocristales del MOF, se han llevado a cabo estudios de adsorción dinámica de los modelos estudiados tanto en la fase **UiO-66** original como en el **[UiO-66@LiO^tBu]**. Con este objetivo, se ha estudiado el efecto de la funcionalización post-sintética con LiO^tBu en la fortaleza de las interacciones de los modelos de agentes de guerra química con las matrices porosas **UiO-66** y **[UiO-66 @LiO^tBu]**.

Para ello, se han llevado a cabo experimentos de cromatografía de gas inversa a temperatura variable. Se construyeron columnas cromatográficas de 0.5 cm de diámetro interno y 15 cm de longitud. Antes de la medida, las muestras se calentaron durante 12 horas a 423 K con un flujo de He de 30 mL min⁻¹. Posteriormente, se estudió la selectividad de adsorción de los materiales frente a DIPF y DES. Para ello, se inyectaron 0,2 µL de DIPF o DES, en un flujo de He (15 mL min⁻¹) usado como gas portador mediante la inyección, a 1 bar de presión, y se estudió la variación del tiempo de retención de los modelos de agentes de guerra química con la temperatura (313-513 K) usando un detector FID. En la Figura 3.30, se muestra la variación del volumen de retención (V_r), obtenido a partir del tiempo de retención de los cromatogramas en función de la temperatura.

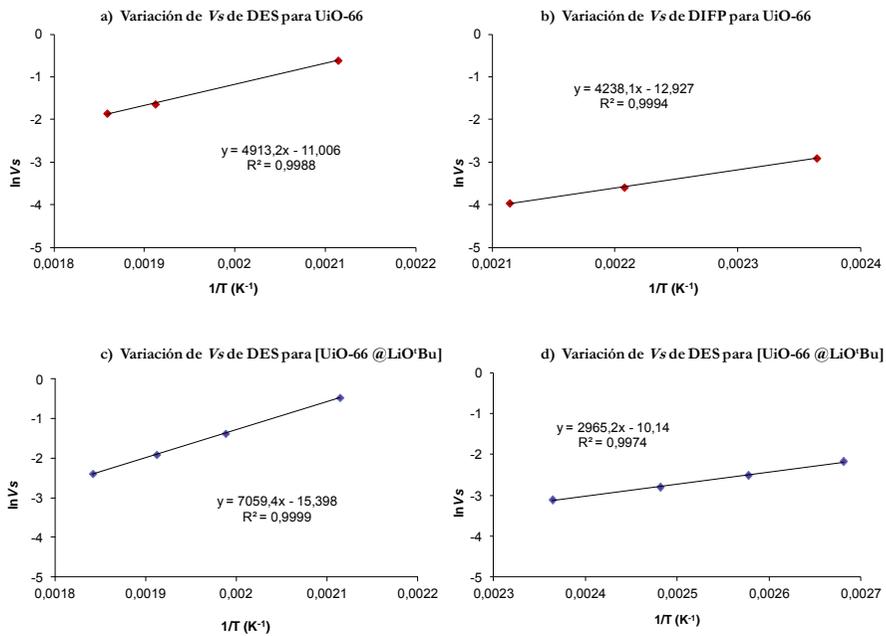


Figura 3.30. a) Variación del volumen de retención V_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) de la molécula DES como una función de la temperatura de adsorción (383-513 K) para el UiO-66 y b) para el DIFP; c) Variación del volumen de retención V_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) de la molécula DES como una función de la temperatura de adsorción (383-513 K) para el [UiO-66 @LiO'Bu]; y d) para el DIFP.

Conocidos los valores de retención para el DES y el DIFP, se calcularon los valores de la entalpía de adsorción diferencial (ΔH_{dif}) a partir de la ecuación [2.2]. La relación directa entre el volumen de retención (V_s) y la constante de Henry (K_H) permitió también calcular el valor de la misma a 298 K (Tabla 3.4).

Por otra parte, hemos comparado el comportamiento del **UiO-66** y del **[UiO-66@LiO'Bu]** con los materiales de referencia **[Zn₄O(dmcapz)₃]**, **[Ni₈(BDP)₆]**, y el carbón activo **Blücher-101408** (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Valores de las entalpías de adsorción diferenciales, ΔH_{dif} (kJ mol⁻¹) y de las constantes de Henry, K_H (cm³ m⁻²) para el DIFP y el DES.

Material	$-\Delta H_{dif} (DES)$	$K_H^a (DES)$	$-\Delta H_{dif} (DIFP)$	$K_H^a (DIFP)$
UiO-66	40,6	240	35,2	3,65
[UiO-66@LiO ^t Bu]	58,7	4E+03	24,6	0,83
[Ni ₈ (BDP) ₆]	68,8	1,2E+04	20,1	0,44
[Zn ₄ O(dmcapz) ₃]	50,1	22,8E+03	44,8	71,0
Blücher-101408	66,8	1,3E+05	33,9	5,65

^aValores calculados a 298 K.

Los resultados muestran un aumento en la fortaleza de las interacciones del DES con el [UiO-66@LiO^tBu] respecto al UiO-66 original, lo que indica el efecto positivo de la funcionalización con LiO^tBu. En concreto, los altos valores de ΔH_{ads} y K_H para [UiO-66@LiO^tBu] se pueden explicar por la interacción de los sitios con carga polarizada del DES con los sitios del [UiO-66@LiO^tBu]. Sin embargo, los valores de ΔH_{ads} y K_H para el material hidrofóbico [Ni₈(BDP)₆] y, en particular, para el carbono altamente hidrofóbico de Blücher-101408 son uno y dos orden de magnitud superiores que para el resto de materiales, lo que indica los enormes efectos positivos de la hidrofobicidad del adsorbente en la adsorción de un adsorbato hidrofóbico como el DES. Sin embargo, estos resultados son contrarrestados por la falta de actividad catalítica de estos materiales altamente hidrofóbicos en la degradación de DES, como se ha descrito anteriormente.

Por el contrario, el modelo de gas nervioso DIFP presenta valores de ΔH_{ads} y K_H muy inferiores a los de la molécula de DES. Estos bajos valores pueden deberse a que el DIFP posee ciertas características hidrofílicas. Sin embargo, cabe destacar el caso del [Zn₄O(dmcapz)₃], que exhibe una interacción con el DIFP mucho más fuerte que el resto de materiales ensayados, como consecuencia del ajuste óptimo de este adsorbato en las cavidades de 4.5 Å del material.

Integración de los materiales en tejidos de fibroína de seda

Teniendo en cuenta los prometedores resultados anteriormente descritos, se han integrado los MOFs $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ y **UiO-66** en mallas de fibroína de seda debido a la biocompatibilidad, resistencia y ligereza de estas fibras naturales, así como a su permeabilidad al aire. Estas investigaciones se pueden considerar una prueba de concepto para el desarrollo de vestimenta de protección personal empleada por militares y otros profesionales, tal como son los trajes de protección NBQ (acrónimo de Nuclear, Biológica y Química).

En primer lugar, se procesó la fibroína de seda. Para ello, se cortaron en 4 ó 5 piezas los capullos de los gusanos de seda criados en las instalaciones del Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario (IMIDA), y se añadieron a una disolución de Na_2CO_3 0,02 M hirviendo durante 30 minutos. A continuación, la fibroína de seda obtenida se lavó con abundante agua y se secó a temperatura ambiente durante 3 días. Después, esta fibroína extraída se disolvió en una disolución de LiBr 9,3 M durante 3 horas a 60 °C para generar una disolución con una concentración de un 20 % en peso. Mediante un proceso de diálisis, utilizando el equipo Snakeskin Dialysis Tubing 3.5 KDa MWCO Thermo Scientific, se obtuvo una disolución con una menor concentración de fibroína de seda, en torno al 5-6 % en peso. Posteriormente, esta disolución resultante se concentró por diálisis mediante con una disolución de PEG al 30 % en peso, y se obtuvo la disolución acuosa al 18 % en peso, que se utilizará posteriormente en los experimentos de electrohilado.

En segundo lugar, para la obtención del material **seda@ $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$** la disolución de fibroína acuosa al 18 % en peso se electrohiló sobre un colector circular de aluminio de 200 cm^2 (girando a 20 rpm) al que se aplicó un potencial de -1 kV (Figura 3.31). El potencial que se aplicó a la aguja inyectora fue de 20 kV. El caudal seleccionado durante el electrohilado fue de 1,5 mL/h y la distancia inyector-colector de 43 cm. Se electrohilieron 2,5 mL de la disolución de fibroína de seda. Para incorporar el MOF a la malla de fibroína, se pulverizaron, periódicamente durante el electrohilado, 10 mL de una suspensión de 1,5 g de $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ en metanol (obtenida tras 20 min de sonicación). Estas

pulverizaciones se realizaron 8 veces (1,25 mL en cada pulverización) cubriendo toda la superficie de la malla en elaboración y dejando transcurrir 15 min tras cada ciclo. Antes de la primera pulverización y después de la última, se pulverizaron 375 μ L de la disolución de fibroína de seda para garantizar una cobertura homogénea con fibras de seda y un mayor atrapamiento de partículas del MOF en el entramado de fibras.

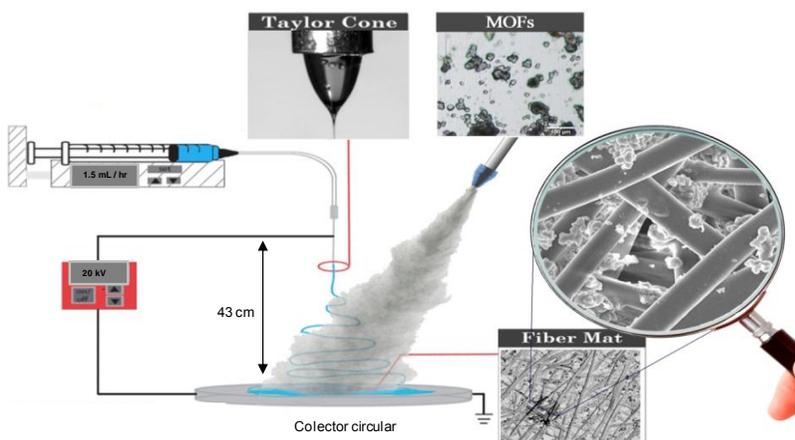


Figura 3.31. Representación del proceso de electrohilado.

Para incluir el **UiO-66** en las mallas de fibroína de seda se siguió un procedimiento similar. En este caso, se electrohilieron 4 mL de disolución de fibroína y se pulverizó, periódicamente durante el electrohilado una suspensión de 40 mL que contenía 3 g de UiO-66. Se realizaron 15 ciclos de pulverizaciones (2,7 mL en cada ciclo), y antes del primer ciclo y después del último se pulverizaron 750 μ L de la disolución de fibroína de seda. De esta forma, se obtuvo el composite **seda@UiO-66**.

Por último, para la obtención del composite **seda@[UiO-66@LiO⁺Bu]** se trató el material **seda@UiO-66** (70 mg) con 40 mL de una disolución de LiO⁺Bu 1 M en THF durante 24 horas a temperatura ambiente bajo una atmósfera de Ar. Finalmente, el marco se separó por filtración y se lavó abundantemente con THF fresco para obtener el material deseado. El control negativo se realizó sin incluir los MOFs en el proceso de electrohilado.

Después de la fabricación, todas las mallas de seda se cristalizaron durante 40 min en metanol con el fin de insolubilizarlas en agua. De esta forma, se indujo una transición

estructural desde una estructura amorfa de la fibroína (espiral aleatoria) a una estructura β (conformación de hoja plegada). Finalmente, las mallas de seda se colocan entre dos papeles de filtro para facilitar el secado y evitar que los materiales se plieguen.

Para caracterizar estos nuevos composites, se realizaron medidas de ICP-masas que confirmaron la incorporación eficiente de los MOFs en las mallas de fibroína de seda. De hecho, la proporción MOF/seda en peso en los materiales híbridos es de 1/1. En ambos casos, la densidad del MOF depositado en la malla es de 0,25 g/cm². Además, las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que los materiales híbridos resultantes presentan una distribución homogénea de los microcristales del MOF, y que siguen manteniendo su textura fibrosa, lo que asegura su permeabilidad, es decir, el paso de las moléculas tóxicas a través de ellos (Figura 3.32).

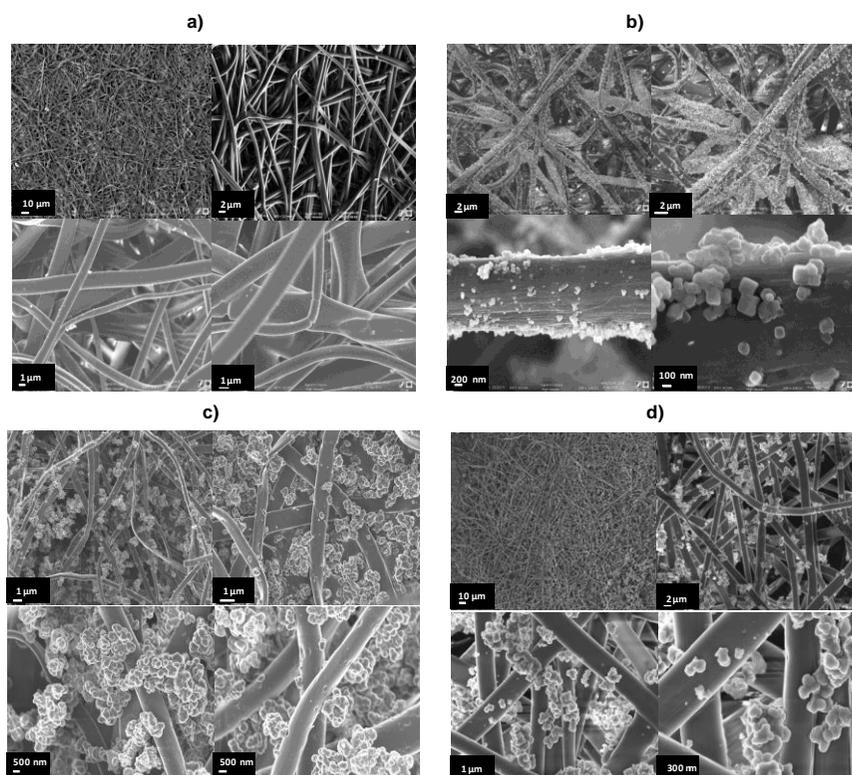


Figura 3.32. Imágenes de VP-SEM para las muestras a) seda control; b) seda@[Zn₄O(dmcapz)₃]; c) seda@UiO-66 y d) seda@[UiO-66@LiO^tBu].

Asimismo, se ha comprobado que los MOFs integrados en las mallas mantienen su estructura cristalina (Figura 3.33), y su porosidad, por lo que siguen siendo accesibles a moléculas huésped (ej. N₂ a 77 K).

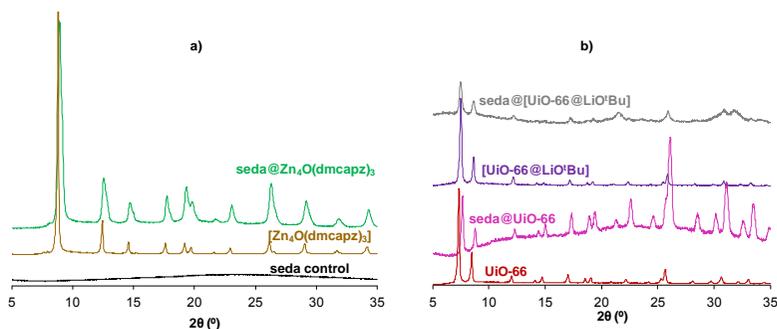


Figura 3.33. a) Difractograma de rayos X en polvo del composite seda@[Zn₄O(dmcapz)₃] con el material original [Zn₄O(dmcapz)₃] y el control de seda; b) difractogramas de rayos X en polvo de los composites seda@UiO-66 y seda@[UiO-66@LiO'Bu] y los MOFs originales.

De hecho, las isotermas de adsorción de N₂ mostradas en la Figura 3.34 indican que los composites híbridos mantienen su porosidad permanente aunque presentan una capacidad de adsorción inferior, como es de esperar debido a la presencia de un 50% de fibroína de seda en estos materiales.

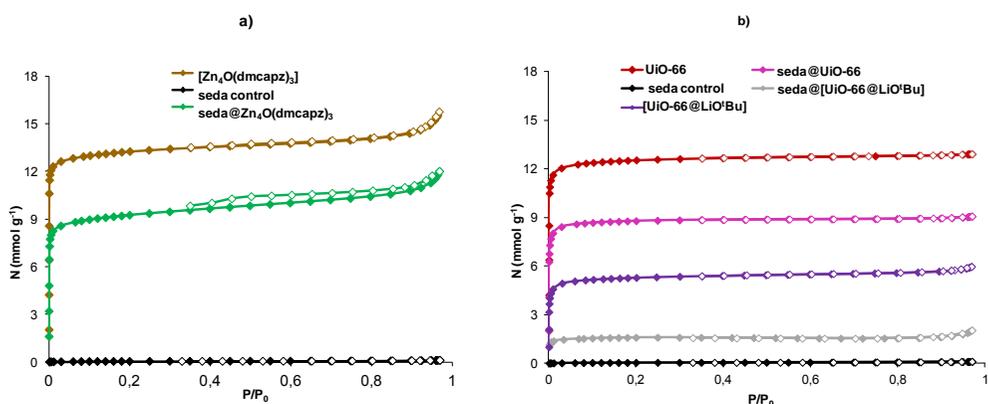


Figura 3.34. a) Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para el composite seda@[Zn₄O(dmcapz)₃], el material original [Zn₄O(dmcapz)₃] y el control de seda; b) Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de los composites seda@UiO-66 y seda@[UiO-66@LiO'Bu], y los MOFs originales.

Por último, se ha estudiado el comportamiento de los materiales seda@UiO-66 y seda@[UiO-66@LiO'Bu] en la degradación catalítica de los modelos agentes de guerra

química DIFP, DMMP y CEES (Figura 3.35). Debe destacarse que dichos materiales híbridos mantienen su actividad catalítica frente a la degradación de estos agentes químicos tóxicos.

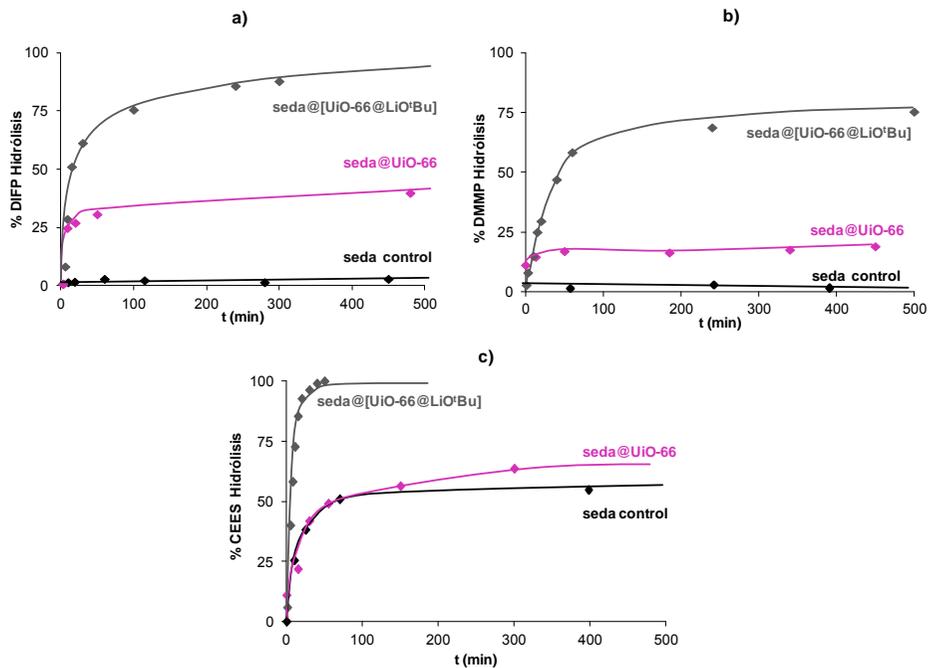


Figura 3.35. a) Perfiles de la degradación hidrolítica utilizando como catalizador los materiales *seda@UiO-66* y *seda@[UiO-66@LiO⁺Bu]* para los modelos de agentes de guerra química DIFP; b) DMMP; y c) CEES.

Como era de esperar, el composite *seda@[UiO-66@LiO⁺Bu]* exhibe una mejor actividad catalítica en la degradación de todos los gases tóxicos estudiados. Al igual que para el material *[UiO-66@LiO⁺Bu]*, el *seda@[UiO-66@LiO⁺Bu]* posee un comportamiento cinético que se puede ajustar a una reacción de primer orden de acuerdo con la ecuación [3.1] vista anteriormente. De este modo, se obtiene un tiempo de vida media de 12 minutos y un valor de k de 0.059 min^{-1} para el DIFP. En el caso del DMMP y el CEES, los tiempos de vida media son 41 y 6 minutos, y los valores de k 0.017 y 0.123 min^{-1} , respectivamente (Figura 3.36).

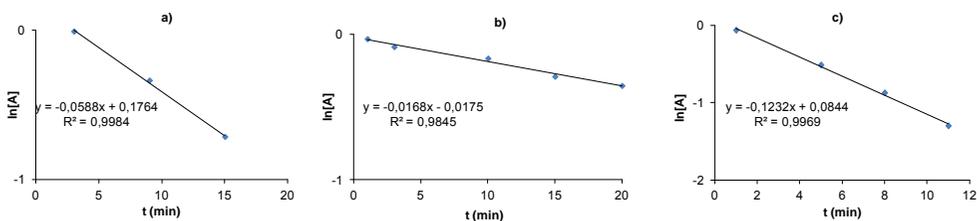


Figura 3.36. a) Ajuste de los datos de la degradación hidrolítica a una ecuación cinética de primer orden utilizando el composite seda@[UiO-66@LiO⁺Bu] como catalizador para el DIFP; b) el DMMP; y c) el CEES.

Por otra parte, la heterogeneidad del proceso catalítico se ha demostrado retirando el material seda@[UiO-66@LiO⁺Bu] del medio de reacción mediante filtración y comprobando que se detenía inmediatamente la degradación hidrolítica del agente químico tóxico objeto de estudio. Este resultado también demuestra que no se produce lixiviación del catalizador [UiO-66@LiO⁺Bu] al medio de reacción (Figura 3.37).

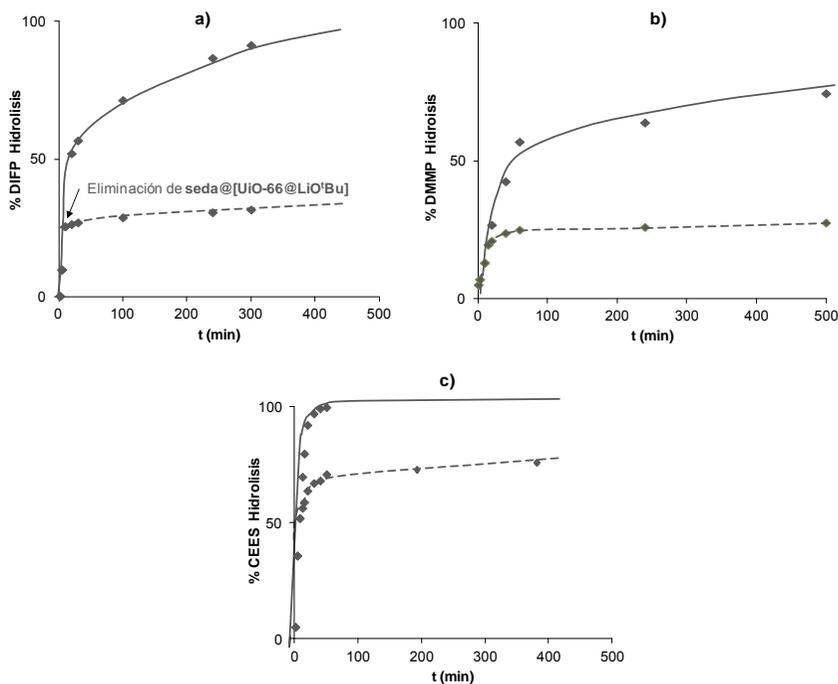


Figura 3.37. a) Efecto de la filtración del material seda@[UiO-66@LiO⁺Bu] en la reacción de degradación de hidrólisis del DIFP; b) del DMMP y c) del CEES.

3.3. Estudio del efecto de la funcionalización y longitud del espaciador orgánico en las propiedades catalíticas de PCPs de Zr(IV).

Dado el interés de los resultados obtenidos para el material [UiO-66@LiO⁺Bu], en este apartado, se ha estudiado la optimización de la actividad catalítica de este tipo de materiales modificando la funcionalización y longitud de los espaciadores orgánicos de PCPs de Zr.

Antecedentes bibliográficos del grupo de Farha demuestran que la incorporación de grupos nucleófilos NH₂ en los espaciadores de los sistemas [Zr₆O₄(OH)₄(bdc-NH₂)₆] (UiO-66-NH₂) y [Zr₆O₄(OH)₄(bpdc-NH₂)₆] (UiO-67-NH₂) da lugar a un incremento significativo de la actividad catalítica fosfotriesterasa con respecto a los materiales UiO-66/7 originales.²⁶

En base a estos antecedentes, pensamos que el posible beneficio del aumento de la nucleofilicidad del PCP tras la incorporación de un grupo amino se ve comprometido por la limitación a la accesibilidad a la estructura porosa. Por consiguiente, la formación de disoluciones sólidas de MOFs que contengan cantidades variables de espaciadores orgánicos funcionalizados con grupos NH₂ podría dar lugar a una optimización del compromiso accesibilidad/nucleofilicidad de la estructura porosa y, consecuentemente, esto mejoraría la actividad catalítica de estos sistemas. Finalmente, se ha estudiado el posible efecto sinérgico entre la nucleofilicidad de los grupos amino y del dopaje con LiO⁺Bu en los sistemas MOF_xNH₂@LiO⁺Bu.

Con esta finalidad, se ha estudiado la formación de disoluciones sólidas de sistemas que contengan mezclas de cantidades variables de los ligandos espaciadores bdc y bdc-NH₂ y bpdc y bpdc-(NH₂)₂ (H₂bpdc = ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico) para sintetizar los materiales UiO-66_xNH₂ [Zr₆O₄(OH)₄(bdc)_{6(1-x)}(bdc-NH₂)_{6x}] (x = 0, 0,25, 0,50, 0,75 y 1) y UiO-67 [Zr₆O₄(OH)₄(bpdc)₆] y UiO-66_{0,25}(NH₂)₂ [Zr₆O₄(OH)₄(bpdc)₆(bdc-(NH₂)₂)_{0,25}] (Figura 3.38). Asimismo, se ha estudiado el posible efecto de la interpenetración en la actividad catalítica en el sistema PIZOF [Zr₆O₄(OH)₄(cpdc)₆] (H₂cpdc = ácido 1,4-bis(2-[4-carboxifenil]etiril)benceno). A

diferencia de los materiales **UiO-66** y **UiO-67**, el **PIZOF** (del inglés, *Porous Interpenetrated Zr-Organic Frameworks*) constituye una red doblemente interpenetrada que genera cuatro huecos octaédricos y ocho huecos tetraédricos por clúster metálico (Figura 3.38).

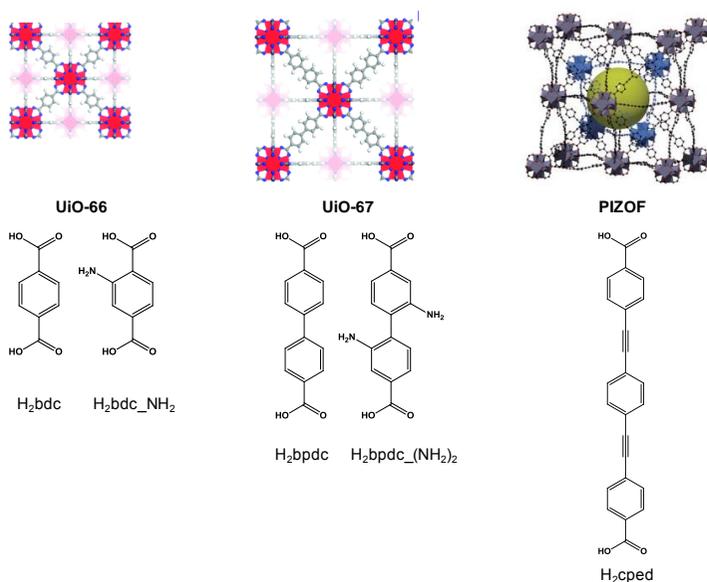


Figura 3.38. (Arriba) Estructuras del UiO-66, UiO-67 y PIZOF. (Abajo) ligandos orgánicos espaciadores que constituyen los PCPs sintetizados en este trabajo.³¹

3.3.1. Discusión de los resultados.

Síntesis y funcionalización de los materiales

En la síntesis típica para la obtención de los materiales **UiO-66_xNH₂**, se utiliza una mezcla basada en ZrCl₄, H₂bdc, H₂bdc-NH₂ y TFA (relación H₂bdc/H₂bdc-NH₂ = 1/4, 1/2, 3/4 y 0/1) utilizando DMF como disolvente. Las disoluciones resultantes se hicieron reaccionar en condiciones solvotermales a 393 K durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvieron sólidos microcristalinos con diferente tonalidad de amarillo en función de la cantidad de ligando H₂bdc-NH₂ que tuviera la estructura.

Los materiales **UiO-67** y **UiO-67_{0,25}(NH₂)₂** se prepararon siguiendo el método descrito en bibliografía para el **UiO-67**.³¹ Para la síntesis del **UiO-67** se utilizó una mezcla basada en ZrCl₄, H₂bpdcc y TFA en relación 1:2:2 utilizando DMF como disolvente. La

disolución resultante se hizo reaccionar en condiciones solvotermales a 393 K durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco. En el caso del **UiO-67_0,25(NH₂)₂**, la mezcla de reacción contenía ZrCl₄, H₂bpdc, H₂bpdc_(NH₂)₂ y TFA en relación 1:1,5:0,5:2, respectivamente. La disolución resultante se hizo reaccionar en condiciones solvotermales a 393 K durante 24 horas. De esta forma, se obtuvo un sólido microcristalino de color amarillo. Por último, el compuesto **PIZOF**, se obtuvo mediante reacción del ligando H₂cped con ZrCl₄ en presencia de TFA a 393 K durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción la disolución se filtró y se obtuvo un sólido microcristalino. Es interesante señalar que los análisis elementales de los compuestos **UiO-66_xNH₂** revelan defectos en las matrices porosas originados por una pérdida de ligandos (véase Anexo A4.2)

Por otro lado, la modificación post-sintética con LiO^tBu de los materiales **UiO-66_xNH₂**, **UiO-67**, **UiO-67_0,25(NH₂)₂** y **PIZOF** se llevó a cabo siguiendo el método descrito previamente en este capítulo, en el apartado 3.2. Se añadió cada material, previamente activado, a una disolución de LiO^tBu 1 M en THF. La mezcla resultante se calentó a 353 K durante 24 horas en atmósfera de Ar. Transcurrido el tiempo de reacción, el sólido se filtró y se lavó con THF aislándose los materiales [**UiO-66_xNH₂@LiO^tBu**], [**UiO-67@LiO^tBu**], [**UiO-67_0,25(NH₂)₂@LiO^tBu**] y [**PIZOF@LiO^tBu**] (para más detalles experimentales véase Anexo A4.2)

Caracterización estructural y propiedades de adsorción

Los estudios de difracción de rayos X en polvo demuestran que los PCPs **UiO-66_xNH₂** preservan la estructura del PCP original **UiO-66**. (Figura 3.39a). Por otra parte, en los patrones de difracción de **UiO-67**, **UiO-67_0,25(NH₂)₂** y **PIZOF** se puede observar el desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos inferiores, lo que está de acuerdo con el incremento del valor de los parámetros de la celdilla unidad al aumentar la longitud del espaciador orgánico (Figura 3.39b).

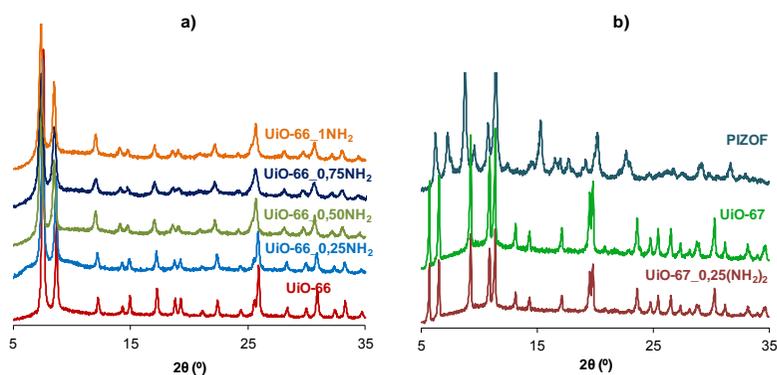


Figura 3.39. a) Difractogramas de rayos X en polvo para UiO-66, UiO-66_0,25NH₂, UiO-66_0,50NH₂, UiO-66_0,75NH₂ y UiO-66_1NH₂; b) Difractogramas de rayos X en polvo para PIZOF, UiO-67 y UiO-67_0,25(NH₂)₂.

Por otro lado, los patrones de difracción de los materiales [UiO-66_xNH₂@LiO[•]Bu], (Figura 3.40a) revelan que la cristalinidad del material disminuye al aumentar la proporción de ligandos espaciadores funcionalizados con grupos amino en el PCP. Cabe destacar que los materiales [UiO-66_0,25NH₂@LiO[•]Bu] y [UiO-66_0,50NH₂@LiO[•]Bu], preservan la estructura del MOF original.

El estudio de difracción de rayos X en polvo para los materiales [UiO-67@LiO[•]Bu], [UiO-67_0,25(NH₂)₂@LiO[•]Bu] y [PIZOF@LiO[•]Bu] muestra unos patrones de difracción similares a los de los materiales originales, en los que sólo se observa una disminución de la cristalinidad de los materiales funcionalizados con LiO[•]Bu (véase la Figura 3.40).

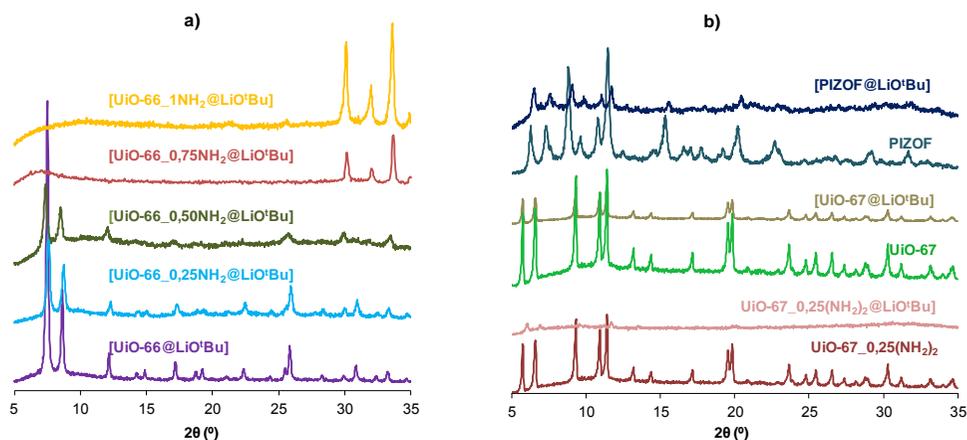


Figura 3.40. a) Difractogramas de rayos X en polvo para los sistemas [UiO-66_xNH₂@LiO'Bu]; b) Difractogramas de rayos X en polvo para UiO-67, UiO-67_0,25(NH₂)₂, [UiO-67@LiO'Bu], [UiO-67_x(NH₂)₂@LiO'Bu], PIZOF y [PIZOF@LiOtBu].

La evaluación de la porosidad permanente para los materiales **UiO-66_xNH₂**, **UiO-67**, **UiO-67_0,25(NH₂)₂** y **PIZOF** se ha llevado a cabo mediante la medida de sus isothermas de adsorción de N₂ a 77 K (Figura 3.41). Todas las muestras se intercambiaron previamente con THF, con objeto de facilitar la activación térmica del material. Posteriormente, los PCPs se activaron a 403 K a vacío (10⁻⁶ bar) durante 7 h.

Los resultados, que se muestran en la Figura 3.41a, indican que la utilización de ligandos de mayor longitud incrementa la capacidad de adsorción como cabía esperar del aumento del volumen de poro. Sin embargo, la funcionalización del ligando no afecta significativamente a la accesibilidad de las moléculas, aunque sí es responsable de una ligera disminución de la capacidad de adsorción (Figura 3.41b).

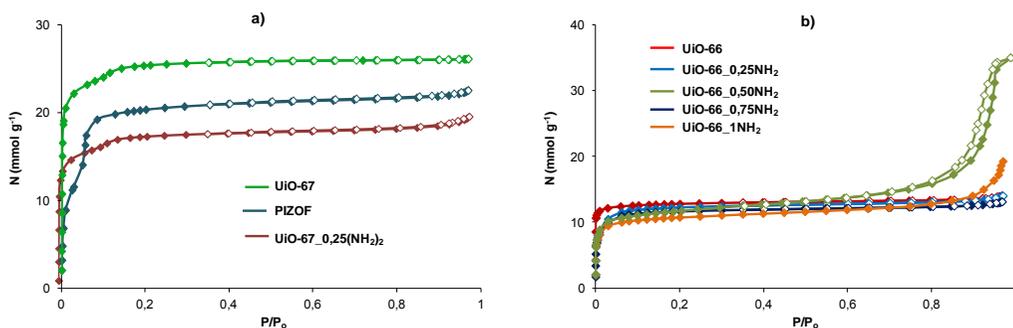


Figura 3.41. a) Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales UiO-67, UiO-67_0,25(NH₂)₂ y PIZOF; b) Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales UiO-66, UiO-66_0,25NH₂, UiO-66_0,50NH₂, UiO-66_0,75NH₂ y UiO-66_1NH₂.

Como era de esperar, la inserción de tertbutóxido de litio en la estructura disminuye la capacidad de adsorción de N_2 significativamente. Sin embargo, debe destacarse que casi todos los materiales mantienen la porosidad permanente, con excepción del [UiO-66_0,75NH₂@LiO^tBu] y [UiO-66_1NH₂@LiO^tBu], en los que la capacidad de adsorción es prácticamente nula. Estos resultados están de acuerdo con los patrones de difracción de rayos X en polvo, en los que se mostraba cómo las estructuras cristalinas de estos compuestos colapsaban (Figura 3.42).

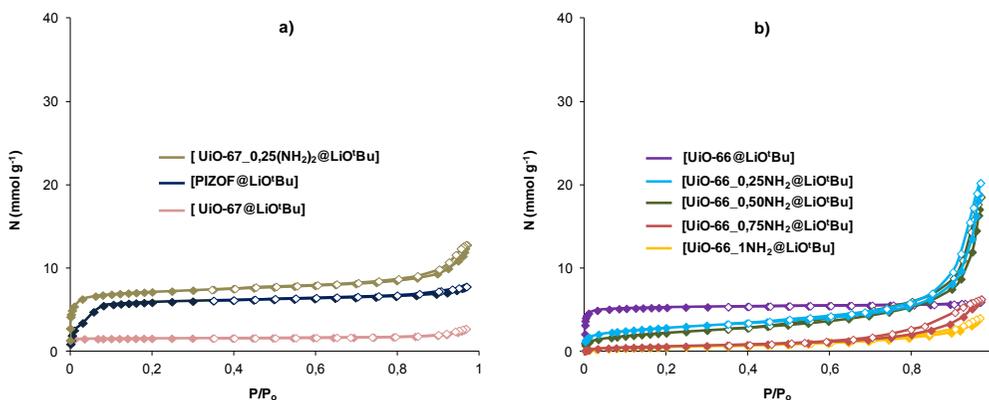


Figura 3.42. a) Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de [UiO-67_0,25(NH₂)₂@LiO^tBu], [PIZOF@LiO^tBu]; b) Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de [UiO-66@LiO^tBu], [UiO-66_0,25NH₂@LiO^tBu], [UiO-66_0,50NH₂@LiO^tBu], [UiO-66_0,75NH₂@LiO^tBu] y [UiO-66_1NH₂@LiO^tBu].

Propiedades catalíticas

El efecto de la funcionalización de las redes, mediante la formación de disoluciones sólidas, sobre la actividad catalítica de estos sistemas se investigó utilizando como reacción modelo la degradación hidrolítica del modelo de gas nervioso DIFP.

Los resultados muestran que la formación de las disoluciones sólidas con los espaciadores aminados no mejoran las propiedades catalíticas de los material originales **UiO-66(7)**. (Figura 3.43a y b). Sin embargo, cuando los materiales se funcionalizan con **LiO^tBu** si podemos apreciar diferencias significativas entre los sistemas aminados y los sistemas **[UiO-66(7)@LiO^tBu]**. Particularmente, es interesante destacar que los materiales **[UiO-66_0,25NH₂@LiO^tBu]** y **[UiO-66_0,50NH₂@LiO^tBu]** son los que presentan el mejor comportamiento de la serie consiguiendo mejorar significativamente la actividad catalítica del **[UiO-66@LiO^tBu]** en la reacción de hidrólisis del DIFP (Figura 3.43c y d).

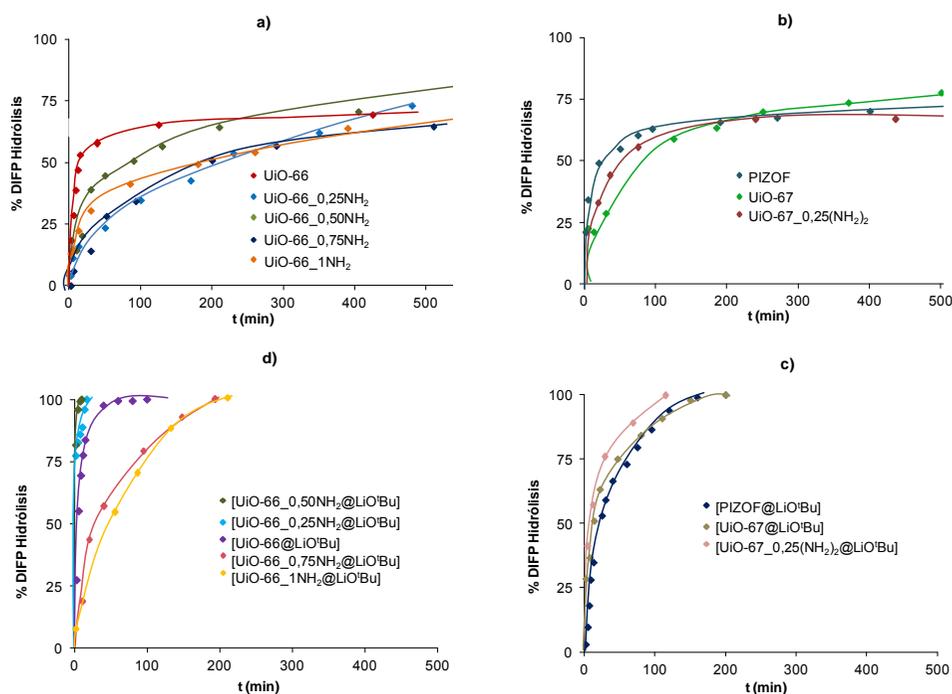


Figura 3.43. a) Perfiles de la degradación hidrolítica del DIFP utilizando como catalizador los materiales UiO-66_xNH₂; b) [UiO-67_x(NH₂)₂] y [PIZOF]; c) [UiO-66_xNH₂@LiO^tBu]; y d) [UiO-67_x(NH₂)₂@LiO^tBu] y [PIZOF@LiO^tBu].

El efecto sinérgico que tiene lugar al dopar los materiales con los grupos amino y LiO^tBu queda claramente reflejado cuando se representan los valores de las constantes cinéticas de primer orden (k) (ecuación [3.1]) en función del porcentaje de ligando H₂bdc-NH₂ de cada material (Figura 3.44). Los resultados muestran que el mejor comportamiento de los materiales [UiO-66_xNH₂@LiO^tBu] tiene lugar para una fracción $x \leq 0,5$ de grupo amino produciéndose una caída brusca en la actividad catalítica de los materiales con una mayor fracción de grupo amino ($x \geq 0,5$). Este comportamiento demuestra que cuando $x=0,5$ existe un compromiso óptimo entre la nucleofilicidad de la superficie del poro y la accesibilidad de la misma.

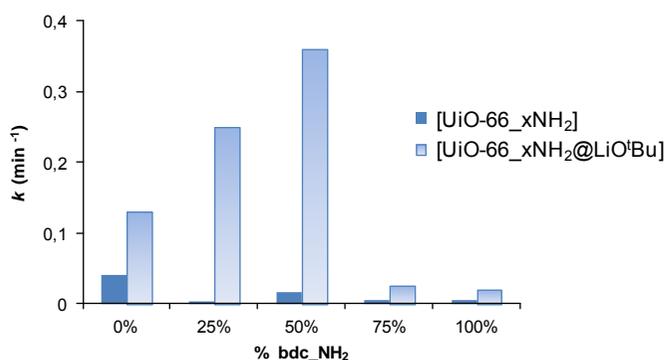


Figura 3.44. Representación de los valores de constante cinética de primer orden, k , de los materiales UiO-66_xNH₂ y [UiO-66_xNH₂@LiO^tBu] en la reacción de degradación hidrolítica de DIFP.

A la vista de los resultados, se decidió verificar si este comportamiento podría ser extrapolable a agentes de guerra química reales. Para ello, se han seleccionado un grupo de materiales con porcentajes de ligando H₂bdc-NH₂ en la zona del máximo de actividad catalítica en la reacción de degradación de DIFP y se ha estudiado su actividad catalítica frente a gas somán y gas mostaza en colaboración con los Dres. Peterson y De Coste del Edgewood Chemical Biological Center del U.S. Army Research (Maryland, EEUU). Los materiales seleccionados para este estudio han sido UiO-66, UiO-66_0,27NH₂, UiO-66_0,60NH₂, y [UiO-66@LiO^tBu], [UiO-66_0,27NH₂@LiO^tBu] y [UiO-66_0,60NH₂@LiO^tBu] mostrándose los resultados de la degradación en la Figura 3.45.

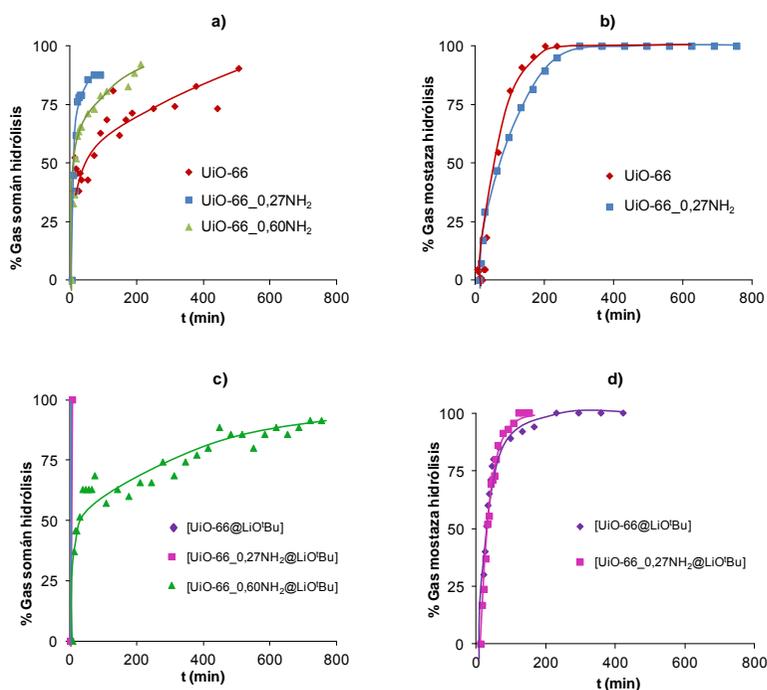
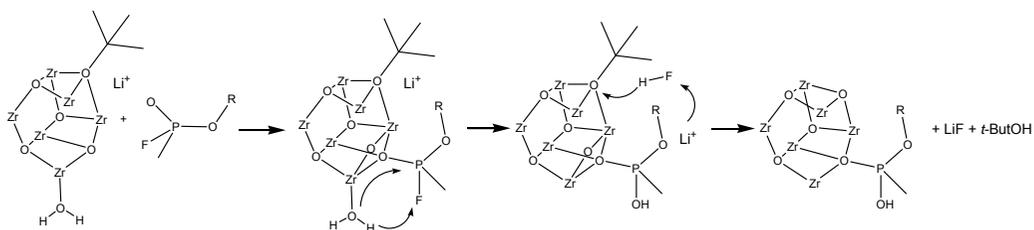


Figura 3.45. a) Perfiles de la degradación hidrolítica del gas somán utilizando como catalizador los materiales, UiO-66_xNH₂ y [UiO-66_xNH₂@LiOtBu] de acuerdo con los resultados de MAS ³¹P RMN; b) Perfiles de la degradación hidrolítica del gas mostaza utilizando como catalizador los materiales, UiO-66_xNH₂ y [UiO-66_xNH₂@LiOtBu].

La degradación hidrolítica del gas somán con los materiales [UiO-66@LiO^tBu] y [UiO-66_0,27NH₂@LiO^tBu] es inmediata. De hecho, no se detectaron restos de este gas tóxico en el tiempo que se tardó en transferir la muestra al equipo de RMN (< 5 min). Sin embargo, el comportamiento del material [UiO-66_0,60NH₂@LiO^tBu], y de los materiales que no se han tratado con LiO^tBu no es tan eficaz, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos con el modelo de gas nervioso DIFP. Asimismo, en el caso de la degradación del gas mostaza, observamos de nuevo que el mejor comportamiento es el del material [UiO-66_0,27NH₂@LiO^tBu] seguido de [UiO-66@LiO^tBu], [UiO-66] y [UiO-66_0,27NH₂] aunque en este caso la cinética de la reacción de hidrólisis es menor que la del gas somán.

A la vista de los resultados, se propone el siguiente mecanismo para la reacción de hidrólisis de los gases nerviosos:



Esquema 3.5. Propuesta de mecanismo de degradación hidrolítica de gases nerviosos por los MOFs de zirconio(IV) dopados con terbutóxido de litio.

Como mencionamos anteriormente, todos los ensayos mostrados en este capítulo se han realizado en relación estequiométrica 1:1 PCP/CWAs. Cabe destacar que se realizaron ensayos de degradación del modelo de agente de guerra química DIFP con el material **[UiO-66@LiO⁺Bu]** en los que se aumentó 8 veces la proporción del DIF respecto al PCP. Sin embargo, los resultados obtenidos mostraban una pérdida completa de la actividad catalítica del **[UiO-66@LiO⁺Bu]**. Este hecho puede explicarse por el mecanismo propuesto en el Esquema 3.5, donde el gas nervioso se enlaza al clúster del PCP, y el grupo alcoxido se pierde en forma de tert-butanol. Por lo tanto, se puede considerar que la actividad de estos sistemas se debe a su participación en la reacción como un reactivo más que como un catalizador. En este sentido, los resultados mostrados por el grupo de Farha requieren del uso de un medio tamponado en el cual la base actúa como reactivo de sacrificio.^{25–27}

3.4. Conclusiones

Los MOFs de Zr(IV) presentan ventajas inherentes a la naturaleza ácida de los centros metálicos y robustez de sus estructuras que los convierten en candidatos ideales para aplicaciones catalíticas. En este capítulo, se han propuesto diferentes modificaciones pre y post-sintéticas para mejorar la actividad catalítica de tipo fosfotriesterasa de MOFs de Zr(IV) en reacciones de hidrólisis de enlaces P-O, P-F y C-Cl típicos de agentes de guerra química. Los resultados muestran que el dopaje de la estructura porosa con 25-50 % de conectores orgánicos con grupos amino y terbutóxido de litio da lugar a un aumento sinérgico de la actividad catalítica de tipo fosfotriesterasa, mientras que mayores grados de

sustitución (66-100 %) provocan una pérdida significativa de la actividad catalítica. Dichas observaciones están de acuerdo con un compromiso entre la basicidad de la red resultante tras la incorporación de los centros básicos/polares NH_2 y la accesibilidad a su estructura porosa como resultado del efecto estérico de dichos sustituyentes.

Asimismo, se ha demostrado que es posible la integración de estos materiales en la superficie de fibras de fibroína de seda, dando lugar a composites que combinan la permeabilidad al aire de estos tejidos, con las propiedades catalíticas de degradación hidrolítica de agentes de guerra química de los MOFs de zirconio.

Se puede destacar que el uso de estos materiales con propiedades catalíticas es ventajoso en comparación con la tecnología actual basada en carbones activos altamente hidrofóbicos. Los dispositivos basados en carbones activos hidrofóbicos impiden la degradación hidrolítica de los agentes tóxicos lo que puede dar lugar a que, una vez contaminados, se comporten como emisores secundarios y, además, no puedan ser reutilizados.

Referencias bibliográficas

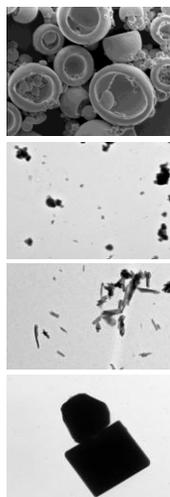
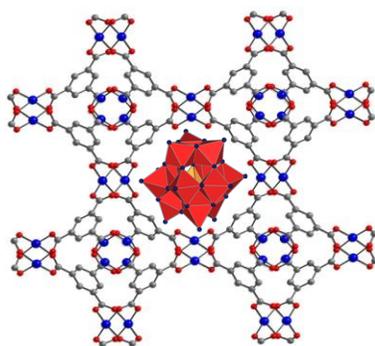
- (1) Szinicz, L. *Toxicology* **2005**, *214*, 167.
- (2) Walid A. Daoud. *Self-Cleaning Materials and Surfaces A Nanotechnology Approach*; 2013.
- (3) Kaplan, D.; Shmueli, L.; Nir, I.; Waysbort, D.; Columbus, I. *CLEAN – Soil, Air, Water* **2007**, *35*, 172–177.
- (4) Saxena, A.; Singh, B.; Sharma, A.; Dubey, V.; Semwal, R. P.; Suryanarayana, M. V. S.; Rao, V. K.; Sekhar, K. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *134*, 104–111.
- (5) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- (6) Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenéche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2007**, *100*, 2820.
- (7) Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144–4148.
- (8) Das, R. K.; Aijaz, A.; Sharma, M. K.; Lama, P.; Bharadwaj, P. K. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 6866–6872.
- (9) Kim, J.; Kim, S. N.; Jang, H. G.; Seo, G.; Ahn, W. S. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *453*, 175–180.
- (10) Francesc X. Llabrés i Xamena, J. G. *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*; 2013.
- (11) Seo, J.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S.; Oh, J.; Jeon, Y.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982–986.
- (12) Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F. *J. Catal.* **2009**, *261*, 75–87.
- (13) Hasegawa, S.; Horike, S.; Matsuda, R.; Furukawa, S.; Mochizuki, K.; Kinoshita, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2607–2614.
- (14) Song, F.; Wang, C.; Falkowski, J. M.; Ma, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15390–15398.
- (15) Uemura, T.; Kitaura, R.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 4112–4116.
- (16) Vermoortele, F.; Bueken, B.; Voorde, B. Van De; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Speybroeck, V. Van; Kirschhock, C. E. a; Vos, D. E. De. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *66*, 0–3.
- (17) Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J. S. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537–1552.
- (18) Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498–519.
- (19) Banerjee, M.; Das, S.; Yoon, M.; Hee, J. C.; Myung, H. H.; Se, M. P.; Seo, G.; Kim, O. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524–7525.
- (20) Peterson, G. W.; Wagner, G. W. *J. Porous Mater.* **2014**, *21*, 121–126.
- (21) Roy, A.; Srivastava, A. K.; Singh, B.; Mahato, T. H.; Shah, D.; Halve, a. K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 207–212.

- (22) Roy, A.; Srivastava, A. K.; Singh, B.; Shah, D.; Mahato, T. H.; Gutch, P. K.; Halve, a. K. *J. Porous Mater.* **2013**, *20*, 1103–1109.
- (23) Roy, A.; Srivastava, A. K.; Singh, B.; Mahato, T. H.; Shah, D.; Halve, a. K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 207–212.
- (24) Bromberg, L.; Klichko, Y.; Chang, E. P.; Speakman, S.; Straut, C. M.; Wilusz, E.; Hatton, T. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4595–4602.
- (25) Katz, M. J.; Mondloch, J. E.; Totten, R. K.; Park, J. K.; Nguyen, S. T.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 497–501.
- (26) Katz, M. J.; Moon, S.-Y.; Mondloch, J. E.; Beyzavi, M. H.; Stephenson, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2286–2291.
- (27) Moon, S. Y.; Liu, Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 1–6.
- (28) Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Isley Iii, W. C.; Ghosh, P.; Liao, P.; Bury, W.; Wagner, G. W.; Hall, M. G.; Decoste, J. B.; Peterson, G. W.; Snurr, R. Q.; Cramer, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Nat. Mater.* **2015**, No. March, 1–5.
- (29) DeCoste, J. B.; Demasky, T. J.; Katz, M. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *New J. Chem.* **2015**, *39* (4), 2396–2399.
- (30) Li, P.; Klet, R. C.; Moon, S.-Y.; Wang, T. C.; Deria, P.; Peters, A. W.; Klahr, B. M.; Park, H.-J.; Al-Juaid, S. S.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10925–10928.
- (31) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *6*, 13850–13851.
- (32) Valenzano, L.; Civaleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1700–1718.
- (33) DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Walton, K. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5642–5650.
- (34) Padial, N. M.; Quartapelle Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 8290–8294.
- (35) Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10525–10532.
- (36) [Http://www.bluecher.com/](http://www.bluecher.com/). <http://www.bluecher.com/>.
- (37) Montoro, C.; Linares, F.; Quartapelle Procopio, E.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Barea, E.; Navarro, J. a R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11888–11891.
- (38) Ameloot, R.; Aubrey, M.; Wiers, B. M.; Gômora-Figueroa, A. P.; Patel, S. N.; Balsara, N. P.; Long, J. R. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 5533–5536.
- (39) Yang, S. W.; Doetschman, D. C.; Schulte, J. T.; Sambur, J. B.; Kanyi, C. W.; Fox, J. D.; Kowenje, C. O.; Jones, B. R.; Sherma, N. D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *92*, 56–60.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HÍBRIDOS

$[\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2]@\text{POLIOXOMETALATO}$



4.1. Introducción

Actualmente, una de las redes metalorgánicas más estudiadas es el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = benceno 1,3,5-tricarboxilato) HKUST-1,^{1,2} como consecuencia de la disponibilidad comercial de los reactivos, facilidad, escalabilidad de síntesis y conformado, elevada superficie específica (S_{BET} comprendida entre 1300 y 1600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), elevado volumen de poro ($0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y razonable estabilidad química y térmica. Además, como se mencionó en la introducción, la posible creación de centros metálicos coordinativamente insaturados mediante la eliminación de moléculas de agua débilmente unidas a los iones $\text{Cu}(\text{II})$, facilita la interacción de los centros ácidos catalíticamente activos con un determinado reactivo dentro de la matriz porosa (Figura 4.1).³ Asimismo, es interesante destacar que la naturaleza ácida de Lewis y la actividad redox de dichos centros metálicos hacen atractivo al HKUST en catálisis.⁴

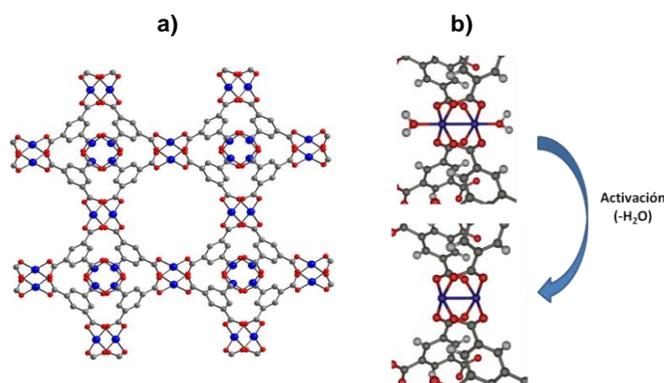


Figura 4.1. a) Estructura cristalina del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. **Cobre**, Carbono, **Oxígeno**; b) Proceso de activación térmico del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ para obtener el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ con centros metálicos insaturados.

A la vista de estos antecedentes, el HKUST-1 ha sido objeto de interés como posible catalizador en reacciones de degradación de CWAs. Así, Peterson y colaboradores demostraron que la naturaleza ácida del HKUST-1 favorece la hidrólisis del agente vesicante gas Mostaza y de agentes nerviosos. Sin embargo, los resultados obtenidos mostraban que para todos los agentes de guerra química estudiados los tiempos de reacción eran muy largos.⁵

En este contexto, nuestro trabajo de investigación se ha centrado en la incorporación de especies catalíticamente activas en las cavidades del HKUST-1 con objeto de mejorar sus propiedades catalíticas en las reacciones de degradación de agentes de guerra química. En este sentido, el uso de polioxometalatos (POMs) como catalizadores presenta varias ventajas que los hacen atractivos económica y medioambientalmente.⁶ Los POMs son agregados inorgánicos de carácter aniónico formados principalmente por aniones óxido y metales de transición en su estado de oxidación más alto. Según su composición, pueden clasificarse en dos grupos: isopolioxometalatos, que únicamente contienen metal y oxígeno o heteropolioxometalatos, que, además de metal y oxígeno, contienen otro elemento adicional en su estructura. Concretamente, en esta Tesis Doctoral, se han empleado los heteropolioxometalatos tipo Keggin de fórmula $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$, donde X es el átomo central (por lo general P o Si) (Figura 4.2).

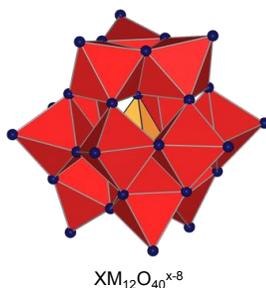


Figura 4.2. Estructura de un heteropolioxometalato tipo Keggin.

Asimismo, los POMs presentan propiedades que los hacen interesantes: *i*) son ácidos de Brønsted muy fuertes; *ii*) presentan actividad redox, que depende de la composición química del heteropolianión y, por lo tanto, de las características redox que tengan los metales que lo forman; y finalmente *iii*) tienen una elevada estabilidad térmica.

Debido a estas características, los POMs han sido incorporados a distintos PCPs con el fin de formar catalizadores heterogéneos avanzados para diversas reacciones. Por ejemplo, la serie de materiales MIL-101 se ha utilizado para la incorporación de polioxometalatos en sus cavidades.⁷⁻⁹ El grupo del profesor Férey fue el primero en publicar la incorporación de un POM en las cavidades del MIL-101-Cr.¹⁰ Otro trabajo pionero fue el realizado por Kholdeevay y colaboradores. En esta publicación, se incorporaron los polioxometalatos

$[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]^{5-}$ ó $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ al MIL-101-Cr, y se demostró que el material formado era un buen catalizador en las reacciones de oxidación del α -pineno y del ciclohexeno.¹¹

Sin embargo, la incorporación de POMs en las cavidades del MIL-101 presenta una serie de inconvenientes: *i*) no se logra una elevada carga de POM en el PCP (15% en peso); *ii*) la homogeneidad de la muestra es baja debido a que el polioxometalato de Keggin sólo es accesible a las cavidades de mayor tamaño del MIL-101; y *iii*) se observa lixiviación del POM en algunas reacciones catalíticas.¹²

Con el fin de evitar estas limitaciones, los polioxometalatos de Keggin se han incorporado a las cavidades de otro PCP, el HKUST-1.¹³⁻¹⁵ En algunos de los trabajos publicados, se ha demostrado una mayor eficacia en la incorporación del POM en el HKUST-1 (35-40% en peso) en comparación con el MIL-101, además, no se observa lixiviación del POM al medio de reacción como resultado de un mejor ajuste del mismo en las cavidades del MOF.¹⁶

4.2. Incorporación de polioxometalatos catalíticamente activos en el HKUST-1

En 2003, Yang y colaboradores publicaron el primer trabajo sobre la incorporación de polioxometalatos de Keggin en el HKUST-1.¹⁷ Durante los últimos años, los compuestos híbridos HKUST-1@POMs han atraído el interés de los investigadores, y se han publicado varios trabajos utilizando estos materiales como catalizadores en distintas reacciones.¹⁸⁻²⁰ Entre todos los estudios publicados, es interesante destacar el trabajo de Sun y colaboradores.¹⁶ En él, se describe la incorporación de diferentes POMs, $\text{H}_3\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ (siendo X = Si, Ge, P, y As; M = W y Mo) en las cavidades de HKUST-1 para formar una nueva serie de materiales híbridos denominada NENU. Además, uno de estos materiales, el NENU-11 $\text{H}_3[(\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{btc})_8]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_3(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_6$ se ensayó en la hidrólisis del modelo de gas nervioso DMMP.²¹

Por otro lado, en 2011, Hill y colaboradores encapsularon el polioxometalato $[\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ en la matriz porosa HKUST-1 originando el nuevo material $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_4\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}$. Este compuesto fue utilizado con éxito como

catalizador de la reacción de oxidación de la molécula tóxica H_2S a S_8 utilizando como agente oxidante el O_2 del aire.¹⁸ (Figura 4.3). Estos resultados indican el potencial uso de los compuestos híbridos HKUST-1@POM en procesos de purificación del aire.

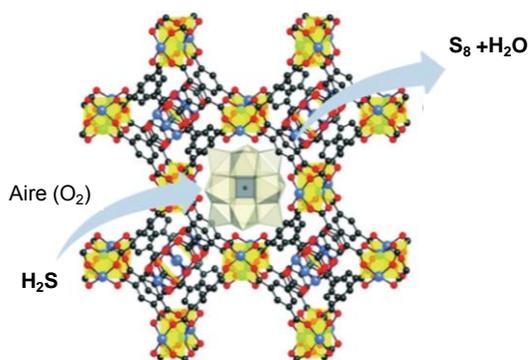


Figura 4.3. Representación de la oxidación con aire de la molécula tóxica H_2S a S_8 por el material $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_4[\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_4\text{CuPW}_{11}\text{O}_{39}\text{H}]$.¹⁸

En este contexto, este capítulo se centra en la incorporación de polioxometalatos que contienen iones metálicos activos redox (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) en la matriz porosa HKUST-1 mediante distintas metodologías sintéticas con el fin de controlar el tamaño de partícula de los híbridos $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@POM$ desde escala nano a macrométrica. En una segunda etapa, se estudiará cómo influye la composición del POM y el tamaño del material híbrido en su actividad catalítica en procesos de degradación de modelos de agentes de guerra de química.

4.2.1. Discusión de los resultados

Síntesis de los materiales

En primer lugar, se procedió a la síntesis de la serie de POMs con fórmula $[\text{X}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X} = \text{Mn}$, Cu y Co). Para ello, se siguió el método descrito en bibliografía²² en la que se añade un ligero exceso de MnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ a una disolución acuosa que contiene $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Una vez que la sal del metal correspondiente esta disuelta, la disolución se enfría y se deja evaporar lentamente hasta que se consiguen cristales del sólido deseado. A modo de ejemplo, en la **¡Error! No se encuentra el origen**

de la referencia. se representa la estructura del $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (para más detalles experimentales véase el Anexo A5.3).

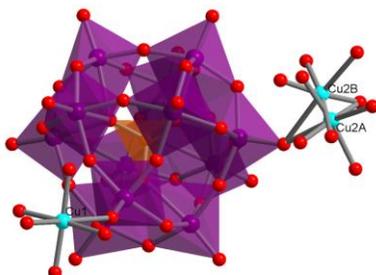


Figura 4.4. . Representación de la estructura $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. **Cobre, Oxígeno, Wolframio y Fósforo.**

A continuación, se prepararon materiales híbridos HKUST-1@POM siguiendo cuatro metodologías diferentes con objeto de controlar el tamaño de las partículas de los materiales híbridos: *i)* síntesis convencional; *ii)* liofilización; *iii)* uso de surfactantes y *iv)* *spray-drying*.

***i)* Síntesis convencional**

En primer lugar, se sintetizaron los materiales $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{1,1}(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **HKUST-1@Na**, $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{1,2}(\text{H}_2\text{O})_{58}$ **HKUST-1@Mn**, $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{58}$ **HKUST-1@Cu** y $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **HKUST-1@Co** siguiendo un procedimiento análogo al descrito en bibliografía.²⁰ Para ello, se preparó una solución acuosa que contenía $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el polioxometalato correspondiente (el POM comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o alguno de los POMs descritos anteriormente con fórmula $[\text{X}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) en relación 1:18. A continuación, se añadió una disolución del ligando H_3btc en etanol. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Los productos obtenidos se lavaron con una mezcla de etanol/agua y se secaron en un horno a 60°C durante 48 h. Los materiales obtenidos tenían un tamaño de partícula micrométrico.

En segundo lugar, se prepararon materiales con tamaño de partícula nanométrico mediante dos técnicas diferentes: la liofilización y el uso de surfactantes.

ii) Liofilización

Para la síntesis de los primeros materiales nanométricos se siguió el método descrito en bibliografía por Lik y colaboradores.²⁰ De igual forma que para los materiales micrométricos, se prepararon mezclas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{X}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ó $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} / \text{H}_3\text{btc}$ en $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, pero en este caso 10 veces más diluidas. Posteriormente, la disolución resultante se agitó durante 1 minuto, se congeló con nitrógeno líquido y se liofilizó durante 18 horas. Los sólidos obtenidos se lavaron con una mezcla de $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ y se aislaron los materiales $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **COK-15@Na**, $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **COK-15@Mn**, $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{43}$ **COK-15@Cu** y $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{43}$ **COK-15@Co** (Figura 4.5).



Figura 4.5. Equipo de liofilización utilizado para la síntesis de los materiales **COK-15@X**.

iii) Uso de surfactantes

Otra metodología utilizada para la síntesis de materiales híbridos **HKUST-1@POM** fue mediante el uso de surfactantes. Siguiendo el método publicado por Lik y colaboradores²³ se sintetizaron los materiales $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,7}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{45}$ **COK-15@Na-2**, $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,7}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{45}$ **COK-15@Mn-2**, $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **COK-15@Cu-2** y $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{45}$ **COK-15@Co-2**. Para ello, se mezcló una disolución acuosa que contenía $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el POM $\text{X}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

correspondiente, en relación 9:1, con una disolución etanólica del ligando $\text{H}_3\text{-btc}$ y el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en relación 10:1. La disolución resultante se agitó 30 min y durante 5 días se mantuvo sin agitación a temperatura ambiente. Los productos obtenidos se filtraron, y finalmente se realizaron extracciones Soxhlet con etanol durante 48 horas para eliminar el CTAB y obtener los productos deseados.

iv) Spray-drying

Finalmente y, en colaboración con el grupo del Prof. Daniel Maspoich del Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología, se ha sintetizado el material **HKUST-1@Mn-2** mediante la técnica del *spray-drying* utilizando el equipo Mini Spray Dryer B-290 (Figura 4.6). La disolución que se utilizó para la formación del **HKUST-1@Mn-2** contenía $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{-btc}$ y $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en relación 2:1:0,4 empleando como disolvente una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{DMF}$. Una vez que la disolución se pulverizó se recogió el sólido y se lavó con EtOH.

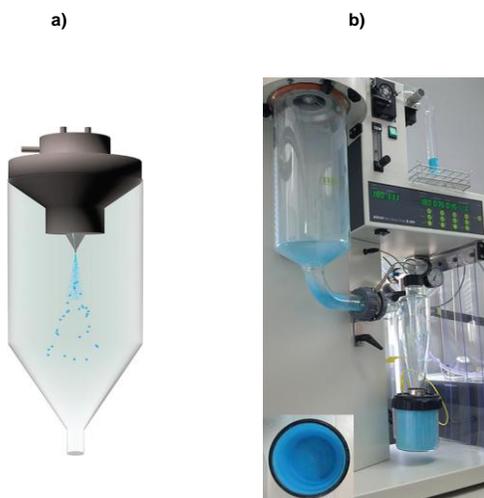


Figura 4.6. a) Representación esquemática del proceso de síntesis mediante *spray-drying* del **HKUST-@Mn-2**; b) fotografía de equipo de *spray-drying* utilizado.²⁴

Caracterización de los materiales

En la Figura 4.7, se representan los patrones de difracción para todos los materiales sintetizados. Estos compuestos preservan los picos de difracción de la estructura del HKUST-1 original, aunque en los materiales nanométricos **COK-15@X** se observa la disminución o desaparición de los picos a ángulo bajo.

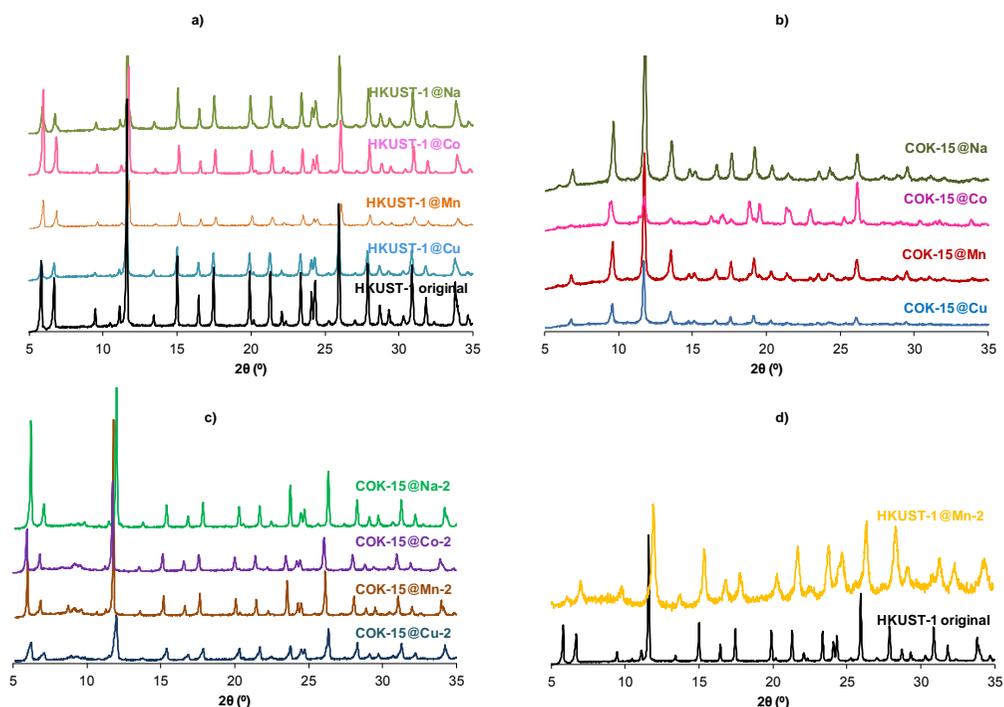


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X en polvo para los materiales a) HKUST-1 original, HKUST-1@X (X = Na, Cu, Co, Mn), sintetizados por síntesis convencional; b) COK-15@X (X = Na, Cu, Co, Mn), sintetizados por liofilización; c) COK-15@X-2, (X = Na, Cu, Co, Mn), sintetizados mediante el uso de surfactantes; y d) HKUST-1 original y HKUST-1@Mn-2, sintetizados por *spray-drying*.

Por otro lado, el tamaño y la morfología de los materiales previamente sintetizados se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM, del inglés *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) o mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*). Estos estudios demostraron que la forma y el tamaño de las partículas dependen de la metodología empleada para su síntesis. En la Figura 4.8, se muestran la morfología de los materiales

nanométricos **COK-15@Mn** (granular) y **COK-15@Mn-2** (laminar) y del material microcristalino **HKUST-1@Mn**. También, se muestra la imagen SEM del material **HKUST-1@Mn-2** que posee partículas de forma esférica (Figura 4.8d).

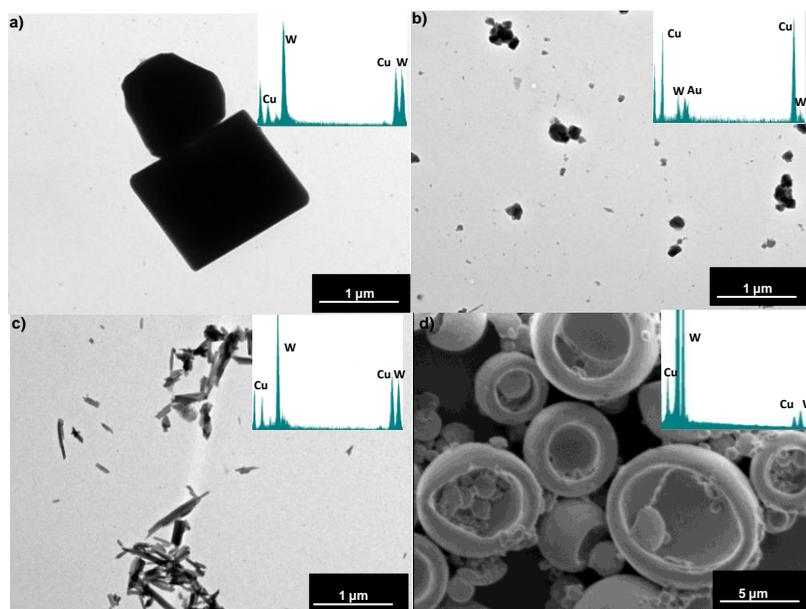


Figura 4.8. Imagen tomada mediante HR-TEM y EDX del a) HKUST-1@Mn; b) COK-15@Mn; c) COK-15@Mn-2; y d) Imagen tomada mediante SEM y EDX del HKUST-1@Mn-2.

Asimismo, la incorporación de los POMs en las cavidades del **HKUST-1** se confirmó mediante: *i*) análisis químico puntual por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX, del inglés *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) (Figura 4.8); *ii*) la drástica disminución de la capacidad de adsorción de N_2 a 77 K. La superficie de BET de todos los materiales disminuye entre un 40 y un 60% tras la incorporación del polioxometalato, sin embargo, es de destacar que existe una porosidad remanente, ya que todos los sólidos todavía pueden adsorber cierta cantidad de N_2 (Figura 4.9); y *iii*) la presencia de algunos picos característicos de los POMs en el IR de los materiales sintetizados. A modo de ejemplo, en la Figura 4.10, se muestran los espectros IR de los materiales que contienen el $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sintetizados mediante las diferentes metodologías.

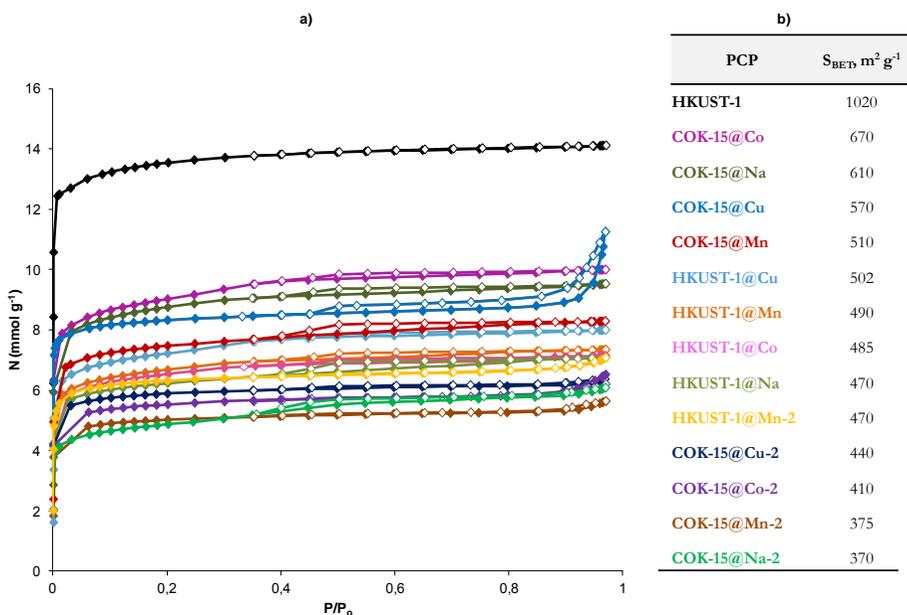


Figura 4.9. a) Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K; y b) superficies de BET (N_2 , 77K) de los materiales HKUST-1, HKUST-1@X (X = Na, Cu, Co, Mn), COK-15@X (X = Na, Cu, Co, Mn), COK-15@X-2, (X = Na, Cu, Co, Mn) y HKUST-1@Mn-2.

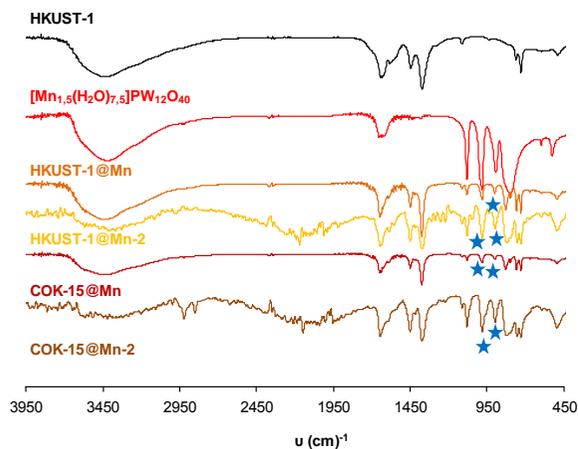


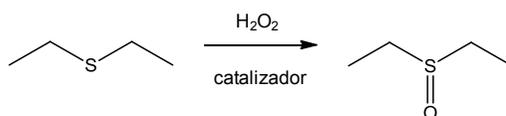
Figura 4.10. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de los materiales HKUST-1, $[\text{Mn}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{7.5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HKUST-1@Mn, HKUST-1@Mn-2, COK-15@Mn y COK-15@Mn-2.

Propiedades catalíticas

Como hemos mencionado en la introducción de este capítulo, los materiales HKUST-1@POMs se han utilizado como catalizadores para numerosas reacciones. En este apartado, hemos estudiado la reacción de oxidación del modelo de gas Mostaza, dietilsulfuro (DES), y las reacciones de hidrólisis de los modelos de gas Mostaza, 2-cloroetililsulfuro (CEES) y de gas Sarín, diisopropilfluorofosfato (DIFP)

Reacciones de oxidación

En primer lugar, se evaluó la actividad catalítica de los POMs en fase homogénea a temperatura ambiente. El estudio de la oxidación de DES (Esquema 4.1. Representación esquemática de la oxidación del modelo de agente vesicante DES. se llevó a cabo siguiendo mediante ^1H RMN disoluciones de cada POM en D_2O (0,002 M) que contenían 20 μL de DES y 17,2 de H_2O_2 (utilizado como agente oxidante). En la Figura 4.11, se observa que todos los materiales, excepto el material comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, son activos en la reacción de oxidación del DES.



Esquema 4.1. Representación esquemática de la oxidación del modelo de agente vesicante DES.

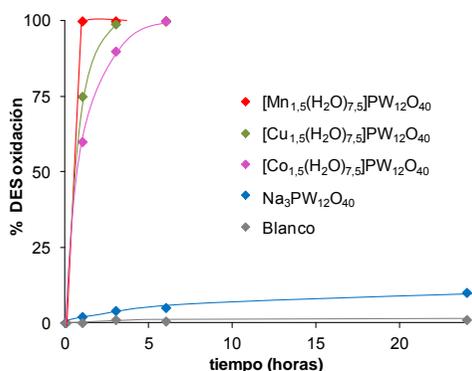


Figura 4.11. Perfiles de la degradación oxidativa del DES a temperatura ambiente utilizando como catalizadores los materiales $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y peróxido de hidrógeno como oxidante en medio acuoso.

A continuación, para evaluar la actividad catalítica de los materiales **HKUST-1@X** y **COK-15@X**, se estudió la oxidación de DES empleando una suspensión que contenía 20 mg del material correspondiente en 1,2 mL de D₂O. A continuación, se añadieron a la suspensión 20 μL de DES y 17,2 μL de H₂O₂. La evolución de la concentración de DES se estudió a temperatura ambiente mediante ¹H RMN. La Figura 4.12 muestra la evolución de la reacción de oxidación con el tiempo para los diferentes materiales sintetizados.

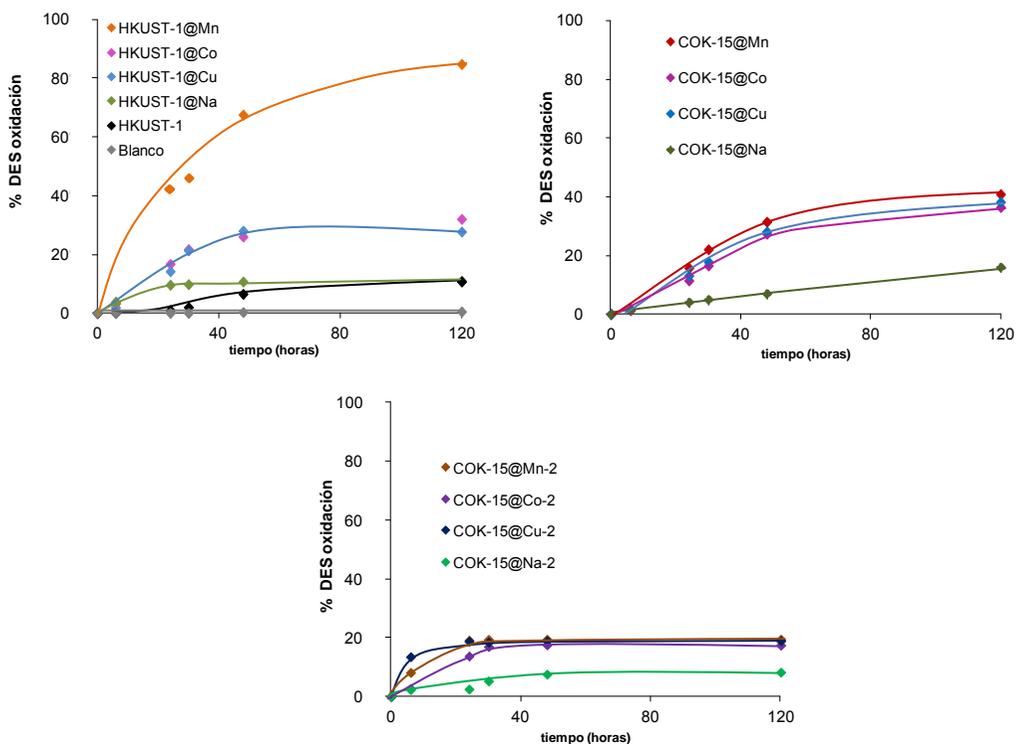


Figura 4.12. Perfiles de la degradación oxidativa del DES utilizando como catalizador los materiales, HKUST-1, HKUST-1@X (X = Na, Cu, Co, Mn), COK-15@X (X = Na, Cu, Co, Mn), COK-15@X-2, (X = Na, Cu, Co, Mn) y HKUST-1@Mn-2.

Es interesante destacar que los materiales que poseen una mayor actividad catalítica son aquellos con partículas de tamaño micrométrico y, concretamente, el material **HKUST-1@Mn**, con el que se logra una conversión del 95% al producto oxidado.

Por otro lado, la heterogeneidad del proceso catalítico se ha demostrado por la detención de la reacción de degradación oxidativa una vez que se filtraba el catalizador **HKUST-1@Mn** (Figura 4.13).

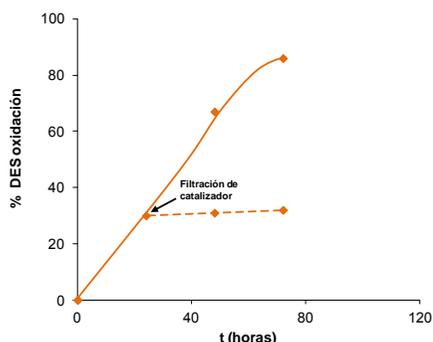
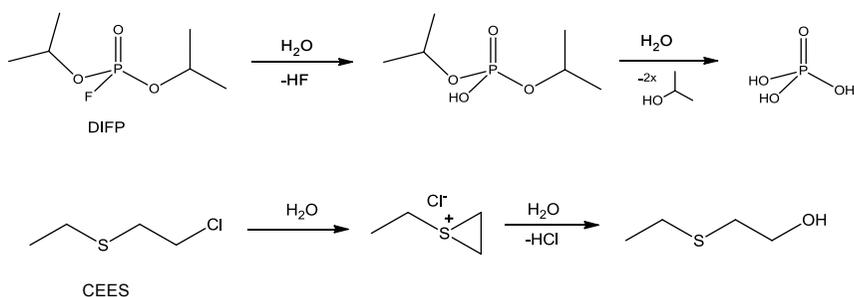


Figura 4.13. Efecto de la filtración del HKUST-1@Mn con el fin de probar la heterogeneidad del proceso catalítico.

Reacciones de hidrólisis

Por otra parte, se ha evaluado la degradación hidrolítica del modelo de gas nervioso diisopropilfluorofosfato (DIFP), así como del modelo de gas vesicante 2-cloroetililsulfuro (CEES) mediante cromatografía de gases (Esquema 4.2). Este estudio se ha realizado con el **HKUST-1@Mn**, material con el que se obtuvo el mejor resultado en el apartado anterior, con el **HKUST@Mn-2**, material sintetizado mediante el método del *spray-drying* y el **HKUST-1** original.



Esquema 4.2. (Arriba) Representación esquemática de la degradación hidrolítica del modelo de agente nervioso DIFP. (Abajo). Representación esquemática de la degradación hidrolítica del modelo de agente vesicante CEES.

Para empezar, se estudió la actividad catalítica del $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y del material comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en fase homogénea. La evolución de la concentración de CEES se siguió por cromatografía de gases a temperatura ambiente utilizando una disolución de EtOH/ H_2O que contenía 5 mg del polioxometalato correspondiente, 2.5 μL de DMF (utilizado como referencia interna) y 2.5 μL de CEES. Como se muestra en la Figura 4.14a, ambos polioxometalatos son catalíticamente activos a temperatura ambiente en la hidrólisis del modelo de gas vesicante.

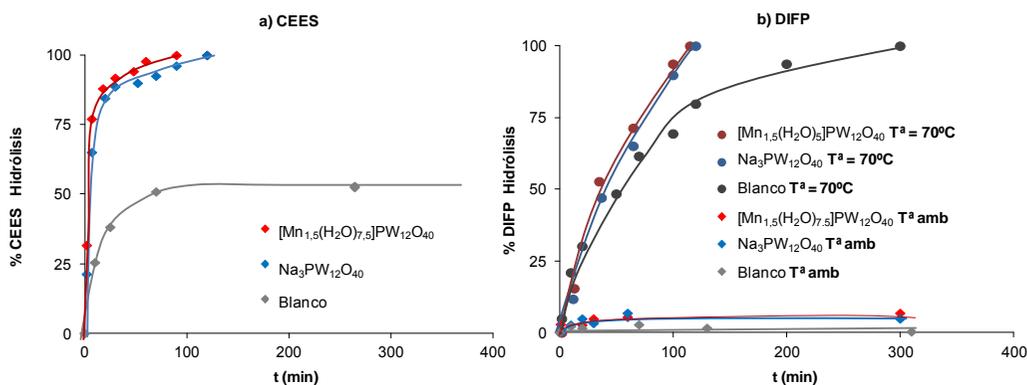


Figura 4.14. a) Perfiles de la degradación hidrolítica del CEES utilizando como catalizador los polioxometalatos $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a temperatura ambiente y en fase homogénea; b) Perfiles de la degradación hidrolítica del DIFP utilizando como catalizador los polioxometalatos $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a 70°C en fase homogénea y a temperatura ambiente.

Sin embargo, estos POMs no son activos en la degradación hidrolítica del DIFP a temperatura ambiente en fase homogénea (Figura 4.14b). Por lo tanto, la reacción de hidrólisis de DIFP también se estudió mediante cromatografía de gases utilizando una disolución acuosa calentada a 70 °C que contenía 5 mg del POM correspondiente, 2.5 μL de DMSO (utilizado como referencia interna) y 2.5 μL de DIFP. En la Figura 4.14b, se observa que a 70°C, los polioxometalatos presentan una buena actividad catalítica frente a la degradación del DIFP.

Finalmente, se investigó la actividad catalítica de los materiales **HKUST-1**, **HKUST-1@Mn** y **HKUST-1@Mn-2** en la degradación hidrolítica del DIFP y CEES empleando la misma metodología descrita anteriormente en la catálisis homogénea de los POMs. Cabe destacar, que en este estudio, la cantidad de los materiales utilizada fue de 20 mg. La Figura

4.15 muestra la evolución de la concentración de CEES y DIFP. Los resultados muestran que en ambas reacciones de hidrólisis, la incorporación de los POMs al HKUST-1 no mejora de manera significativa las propiedades catalíticas del PCP.

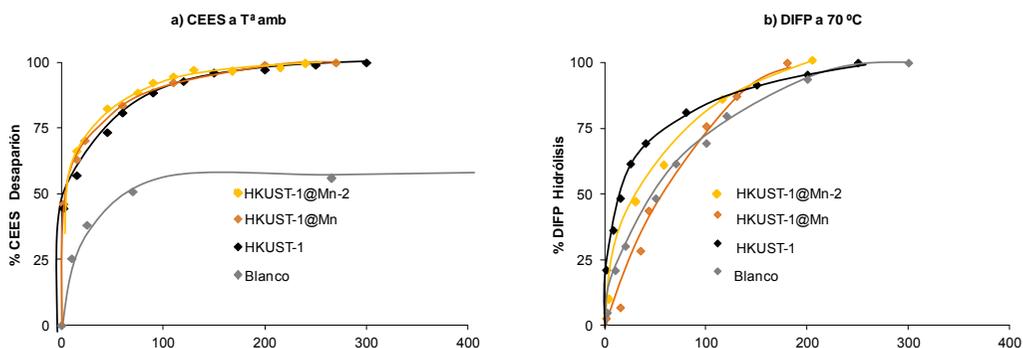


Figura 4.15. a) Perfiles de la degradación hidrolítica del CEES utilizando como catalizador los materiales HKUST-1@Mn-2, HKUST-1@Mn y HKUST-1 a temperatura ambiente; y b) Perfiles de la degradación hidrolítica del DIFP utilizando HKUST-1@Mn-2, HKUST-1@Mn y HKUST-1 a 70°C.

4.3. Conclusiones

En este capítulo, se ha presentado la síntesis y caracterización de diferentes metodologías para la incorporación de polioxometalatos en la matriz porosa HKUST-1 y el control del tamaño de las partículas de los sistemas híbridos HKUST-1@POM resultantes.

Mediante la primera metodología de síntesis convencional se han obtenido materiales micrométricos (**HKUST-1@X**) a temperatura ambiente. Los estudios de difracción de rayos-X en polvo han confirmado la naturaleza cristalina de todos los materiales obtenidos.

En segundo lugar, se emplearon dos métodos de síntesis para obtener materiales nanométricos. Primero, se sinterizaron los materiales **COK-15@X**, congelando la mezcla de reacción con N_2 líquido y liofilizándola posteriormente. En la segunda metodología, se utilizó un surfactante, concretamente bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), para obtener los materiales nanométricos **COK-15@X-2**. Por último, en colaboración con el grupo del profesor Daniel MasPOCH, se sintetizó el material **HKUST-1@Mn-2** mediante *spray-drying*. Los tamaños y formas de los materiales sintetizados se evaluaron mediante

Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM) o mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Además, la incorporación de los polioxometalatos en el HKUST-1, se ha puesto de manifiesto mediante el análisis químico puntual por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), por la disminución de la capacidad de adsorción de N₂ a 77 K y mediante espectroscopía IR.

Por otra parte, se han estudiado las propiedades catalíticas de los polioxometalatos y de los materiales híbridos PCP@POM, en las reacciones de degradación (oxidación e hidrólisis) de varios modelos de agentes de guerra química.

Los estudios mediante resonancia magnética nuclear de protones (¹H RMN) de la reacción de oxidación para el modelo de gas vesicante, dietilsulfuro (DES), han demostrado que el polioxometalato más activo es el que contiene el ion Mn(II), y que el material **HKUST-1@Mn**, es el catalizador heterogéneo con mejores propiedades catalíticas en la reacción de oxidación del DES utilizando H₂O₂ como agente oxidante. Cabe destacar, que en esta reacción de oxidación, el PCP HKUST-1 tiene unas propiedades catalíticas prácticamente nulas. Además, se ha demostrado la heterogeneidad del proceso catalítico del nuevo material **HKUST-1@Mn** puesto que cuando este se retira por filtración, se observa inmediatamente que se detiene la degradación del DES.

Finalmente, se ha estudiado la reacción de hidrólisis del modelo de gas nervioso diisopropilfluorofosfato (DIFP), así como del modelo de gas vesicante 2-cloroetililsulfuro (CEES) mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos para la degradación hidrolítica de estos modelos, demuestran que para ambos casos, la actividad catalítica de los materiales híbridos **HKUST-1@POM** no mejora significativamente las propiedades catalíticas del **HKUST-1**. Es interesante destacar que los POMs son catalíticamente activos en fase homogénea en la hidrólisis del CEES a temperatura ambiente. Sin embargo, en el caso del DIFP, es necesario calentar a 70°C para que se produzca la hidrólisis del modelo de gas nervioso.

Referencias bibliográficas

- (1) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81–88.
- (2) Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. a.; De Vos, D. E. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 7353–7363.
- (3) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, a G.; Williams, I. D. *Science.* **1999**, *283*, 1148–1150.
- (4) Francesc X. Llabrés i Xamena, J. G. *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*; 2013.
- (5) Peterson, G. W.; Wagner, G. W. *J. Porous Mater.* **2014**, *21*, 121–126.
- (6) Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171–198.
- (7) Canioni, R.; Roch-Marchal, C.; Secheresse, F.; Horcajada, P.; Serre, C.; Hardi-Dan, M.; Férey, G.; Greneche, J.-M.; Lefebvre, F.; Chang, J.-S.; Hwang, Y.-K.; Lebedev, O.; Turner, S.; Van Tendeloo, G. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1226–1233.
- (8) Zhang, Y.; Degirmenci, V.; Li, C.; Hensen, E. J. M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 59–64.
- (9) Maksimchuk, N. V.; Kovalenko, K. a.; Arzumanov, S. S.; Chesalov, Y. a.; Melgunov, M. S.; Stepanov, A. G.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. a. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2920–2930.
- (10) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- (11) Maksimchuk, N. V.; Timofeeva, M. N.; Melgunov, M. S.; Shmakov, a. N.; Chesalov, Y. a.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. a. *J. Catal.* **2008**, *257*, 315–323.
- (12) Juan-Alcaniz, J.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10102–10118.
- (13) Ma, F.; Liu, S.; Liang, D.; Ren, G.; Zhang, C.; Wei, F.; Su, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *3*, 3756–3761.
- (14) Wee, L. H.; Bajpe, S. R.; Janssens, N.; Hermans, I.; Houthoofd, K.; Kirschhock, C. E. a; Martens, J. a. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8186–8188.
- (15) Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, J. a; Kirschhock, C. E. a. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8037.
- (16) Sun, C. Y.; Liu, S. X.; Liang, D. D.; Shao, K. Z.; Ren, Y. H.; Su, Z. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1883–1888.
- (17) Yang, L.; Naruke, H.; Yamase, T. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1020–1024.
- (18) Song, J.; Luo, Z.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16839–16846.
- (19) Janssens, N.; Wee, L. H.; Bajpe, S.; Breynaert, E.; Kirschhock, C. E. a; Martens, J. a. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1847.
- (20) Wee, L. H.; Janssens, N.; Bajpe, S. R.; Kirschhock, C. E. a; Martens, J. a. *Catal. Today* **2011**, *171*, 275–280.
- (21) Liu, S.; Sun, C.; Ren, G.; Wei, F.; Chen, Y.; Su, Z. **2011**, 4178–4181.
- (22) Tourn, C. M.; Tourn, G. F.; Malik, S. a.; Weakley, T. J. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 3875–3890.

-
- (23) Wee, L. H.; Wiktor, C.; Turner, S.; Vanderlinden, W.; Janssens, N.; Bajpe, S. R.; Houthoofd, K.; Van Tendeloo, G.; De Feyter, S.; Kirschhock, C. E. a; Martens, J. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10911–10919.
- (24) Carné-Sánchez, A.; Imaz, I.; Cano-Sarabia, M.; Maspoch, D. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 203–211.

Conclusiones

Esta Tesis Doctoral, se enmarca en el contexto de la aplicación de polímeros de coordinación porosos (PCPs) como adsorbentes selectivos de gases de interés medioambiental, y como catalizadores heterogéneos en reacciones de degradación de compuestos orgánicos volátiles de alta toxicidad (agentes de guerra química). Con esta finalidad, se demuestra que es posible modular las propiedades de PCPs mediante reacciones de modificación presintética, postsintética y la introducción de especies catalíticamente activas. Dichas modificaciones conllevan una mejora sustancial en las propiedades adsorbentes y catalíticas de los materiales resultantes.

En el capítulo 2, se ha demostrado que es posible modular las propiedades adsorbentes del PCP $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_6]$ **$[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$** haciendo uso tanto de estrategias funcionalización presintéticas (funcionalización del espaciador orgánico) como modificaciones post-sintéticas (introducción controlada de defectos y cationes de intercambio) que dan lugar a un aumento en la capacidad y selectividad frente a la captura de CO_2 y SO_2 . Dichos resultados pueden justificarse en base las siguientes consideraciones: *i)* la creación de defectos de deficiencia de espaciadores orgánicos incrementa el volumen de poro así como da lugar a la formación de centros metálicos insaturados, lo que incrementa la capacidad y energía de adsorción de las moléculas de adsorbato; *ii)* la introducción de cationes extra-red genera gradientes de carga, que dan lugar a un impacto positivo en la interacción con adsorbatos polares (SO_2) y cuadrupolares (CO_2); *iii)* el aumento de la basicidad de los clústeres metálicos aumenta la interacción con gases de naturaleza ácida como el CO_2 y el SO_2 ; *iv)* el intercambio de cationes K^+ por Ba^{2+} junto con la basicidad de la superficie porosa facilitan la fijación de SO_2 como nanoclusters de BaSO_3 fácilmente oxidables a BaSO_4 .

Asimismo, en el capítulo 3, se ha demostrado que es posible aumentar de forma sinérgica la actividad catalítica de MOFs de $\text{Zr}(\text{IV})$ $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{L}_6]$ con topología fcu (UiO-66/7, PIZOF) mediante el dopaje de los espaciadores orgánicos con grupos amino, de naturaleza nucleofílica, junto con la inserción de tertbutóxido de litio en el clúster metálico. Los resultados muestran que los sistemas dopados muestran una alta reactividad frente a la

hidrólisis de enlaces P-O, P-F y C-Cl típicos de las moléculas de los agentes de guerra química, lo que los hace útiles como materiales para protección individual y colectiva así como en procesos de remediación medioambiental. Igualmente, se ha demostrado que es posible la integración de estos materiales en la superficie de fibras textiles (fibroína de seda), dando lugar a tejidos funcionales que combinan permeabilidad al aire junto con propiedades autolimpiables que los hace de interés para el desarrollo de prendas protectoras.

Finalmente, el capítulo 4 se ha dedicado a la mejora de la actividad catalítica de la matriz porosa $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = benceno 1,3,5-tricarboxilato) **HKUST-1** mediante la incorporación de polioxometalatos catalíticamente activos para dar lugar a la formación de sistemas híbridos **HKUST-1@POM**. Las propiedades catalíticas de los materiales híbridos resultantes en reacciones de degradación oxidativa e hidrolítica de los modelos de agentes de guerra química muestran que el material con mejores propiedades catalíticas es el que incorpora el polioxometalato que contiene iones Mn(II) activos redox. Sin embargo, los resultados obtenidos para la degradación hidrolítica de los modelos de agentes de guerra química CEES y DIFP demuestran que, para ambos casos, la actividad catalítica de los materiales híbridos **HKUST-1@POM** no mejora significativamente las propiedades catalíticas del **HKUST-1**.

En definitiva, en esta Tesis Doctoral, se ha demostrado que es posible mejorar las propiedades adsorbentes y catalíticas de MOFs llevando a cabo estrategias de funcionalización pre-sintética y post-sintética de introducción controlada de defectos, intercambio iónico, funcionalización de los clústeres metálicos y/o incorporación de especies funcionales en las cavidades de sus estructuras porosas.

Conclusions

This PhD Thesis is focused on the application of polymers of porous coordination (PCPs) as selective adsorbent gases of environmental interest, and as heterogeneous catalysts in reactions of degradation of volatile high toxicity organic compounds (chemical warfare agents). For this purpose, we demonstrated the possibility of modulating the properties of PCPs by pre-synthetic and post-synthetic modification reactions and by the introduction of catalytically active species. Such modifications imply a substantial improvement in the adsorptive and catalytic properties of the obtained materials.

In chapter 2, we show it is possible to modulate the adsorptive properties of PCP $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_6]$ **[Ni₈(BDP)₆]** using both strategies, pre-synthetic (functionalization of organic linker) and post-synthetic modifications (introduction of missing linkers defects and cation exchange) which result in an increase in capacity and selectivity for CO₂ capture and SO₂. These results can be justified based on the following facts: *i*) the missing linker defects increase the surface area of the materials and concomitantly give rise to coordinatively unsaturated metal centers; *ii*) the introduction of extraframework cations give rise to charge gradients with the positive impact in the interaction with polar (SO₂) and quadrupole (CO₂) adsorbates; *iii*) increasing the basicity of the metal clusters improves the interaction with acidic gases such as CO₂ and SO₂; *iv*) the cation exchange of K⁺ by Ba²⁺ along with the basicity of the porous surface facilitates fixing SO₂ as nanoclusters of BaSO₃ easily oxidized to BaSO₄.

In Chapter 3, we tested the possibility of increasing the catalytic activity of MOFs Zr(IV) $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{L}_6]$ (L= 1,4-benzenedicarboxylic acid, 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid or 1,4-bis (2-[4-carboxylphenyl]ethynyl)benzene) with fcu topology (**UiO-66/7**, **PIZOF**) by doping organic linkers with amino groups of nucleophilic nature, along with the insertion of lithium tertbutóxido in the cluster. The results show that the doped systems give rise to a boosting of the phosphotriesterase catalytic activity for the hydrolysis of P-F, P-O and C-Cl bonds typically found in chemical warfare agents, which makes them useful as materials for individual and collective protection and environmental remediation

processes. Furthermore, these materials can also be integrated into self-detoxifying protective fabrics which combine air permeation and self-detoxifying properties.

Finally, Chapter 4 focuses on improving the catalytic activity of the porous material $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = benzeno 1,3,5-tricarboxilato) **HKUST-1** by incorporating catalytically active polyoxometalates to obtain hybrid systems **HKUST-1@POM**. The catalytic properties of the hybrid materials in reactions of oxidative degradation models of chemical warfare agents show that the material with better catalytic properties is formed by a polyoxometalate containing ion Mn(II). However, the results obtained for the hydrolysis reaction nerve gas model diisopropylfluorophosphate (DIFP) and for the vesicant gas model 2-chloroethylsulfide (CEES) show that none of the hybrid materials **HKUST-1@POM** significantly improved catalytic activity of **HKUST-1**.

In conclusion, in this PhD Thesis, the possibility of improving the adsorptive and catalytic properties of MOFs has been shown by different strategies such as pre-synthetic and post-synthetic modification, controlled introduction of missing linkers defects, ion exchange, functionalization of clusters or incorporation of catalytic species in the cavities of the porous structures.

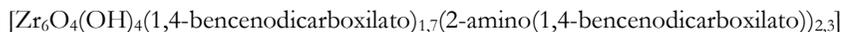
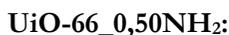
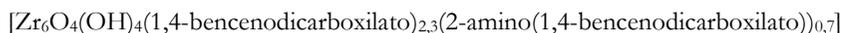
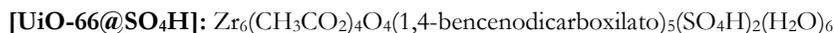
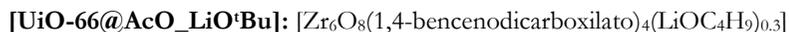
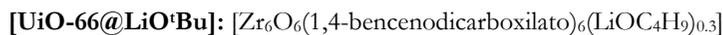
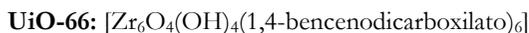
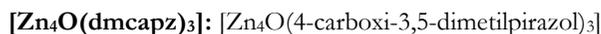
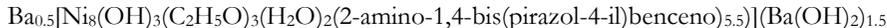
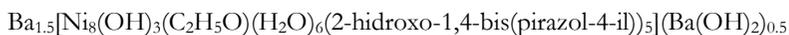
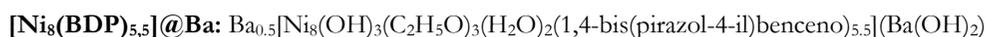
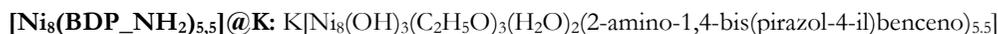
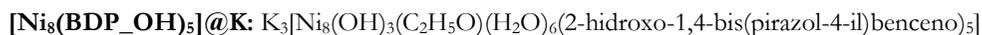
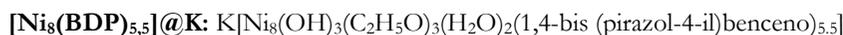
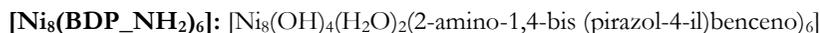
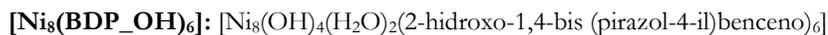
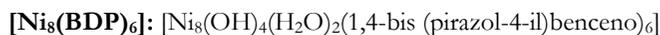
Anexo A

DETALLES EXPERIMENTALES



A1. Materiales

Compuestos presentados en la Tesis doctoral:



UiO-66_0,75NH₂:

$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_{0,8}(2\text{-amino}(1,4\text{-bencenodicarboxilato}))_{3,2}]$

UiO-66_1NH₂: $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(2\text{-amino}(1,4\text{-bencenodicarboxilato}))_4]$

UiO-67: $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato})_6]$

UiO-67_0,25(NH₂)₂: $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_{0,75}(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato})_{0,25}]$

PIZOF: $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-bis}(2\text{-[4-carboxilfenil]etnil})\text{benceno})_6]$

[UiO-66_0,25NH₂@LiO⁺Bu]:

$[\text{Zr}_6\text{O}_6(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_{2,3}(2\text{-amino}(1,4\text{-bencenodicarboxilato}))_{0,7}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}\text{ZrO}_2]$

[UiO-66_0,50NH₂@LiO⁺Bu]:

$[\text{Zr}_6\text{O}_6(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_{1,7}(2\text{-amino}(1,4\text{-bencenodicarboxilato}))_{2,3}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}(\text{ZrO}_2)_3]$

[UiO-66_0,75NH₂@LiO⁺Bu]:

$[\text{Zr}_6\text{O}_6(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_{0,8}(2\text{-amino}(1,4\text{-bencenodicarboxilato}))_{3,2}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}(\text{ZrO}_2)_5]$

[UiO-66_1NH₂@LiO⁺Bu]: $[\text{Zr}_6\text{O}_6(2\text{-amino}(1,4\text{-bencenodicarboxilato}))_4(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}(\text{ZrO}_2)_7]$

[UiO-67@LiO⁺Bu]: $[\text{Zr}_6\text{O}_6(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato})_6(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}]$

[UiO-67_0,25(NH₂)₂@LiO⁺Bu]:

$[\text{Zr}_6\text{O}_6(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato})_{2,6}(3,3'\text{-diamino}(4,4'\text{-bifenil-dicarboxilato}))_{0,9}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}]$

[PIZOF@LiO⁺Bu]: $[\text{Zr}_6\text{O}_6(1,4\text{-bis}(2\text{-[4-carboxilfenil]etnil})\text{benceno})_6(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}]$

HKUST-1@Na: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{1,1}(\text{H}_2\text{O})_{40}$

HKUST-1@Mn: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{1,2}(\text{H}_2\text{O})_{58}$

HKUST-1@Cu: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{58}$

HKUST-1@Co: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{40}$

COK-15@Na: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{40}$

COK-15@Mn: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{40}$

COK-15@Cu: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{43}$

COK-15@Co: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{43}$

COK-15@Na-2: $(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,7}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{45}$

COK-15@Mn-2:

$(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,7}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{45}$

COK-15@Cu-2:

$(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{40}$

COK-15@Co-2:

$(\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{45}$

HKUST-1@Mn-2:

$(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4((\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5})\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})_4$

A2. Métodos

Análisis elemental. La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de los MOFs sintetizados se ha realizado en un analizador elemental THERMO SCIENTIFIC Modelo Flash 2000 compuesto por una microbalanza de precisión METTLER M-3, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Resonancia magnética nuclear de protones (^1H RMN). Los espectros de RMN realizados para el control de los ligandos H_2BDP_X ($X = \text{H}, \text{NH}_2$ y OH) se registraron en un espectrómetro de RMN de 400 MHz VARIAN INOVA UNITY que se encuentra en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Los espectros fueron registrados en $\text{DMSO}-d_6$. También se registraron los espectros de los materiales $\text{UiO}-66_x\text{NH}_2$, previamente disueltos en una solución de NaOH 1M en D_2O , para comprobar el porcentaje de cada ligando (1,4-bencenodicarboxilato, bdc y 2-amino(1,4-bencenodicarboxilato), bdc_ NH_2). Asimismo, para seguir las reacciones de oxidación del modelo de gas mostaza dietilsulfuro (DES) mediante ^1H RMN se centrifugaban los tubos RMN previamente para que el catalizador no interfiriera en la medida.

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P de sólidos con giro al ángulo mágico (^{31}P MAS RMN). Los estudios de los procesos de adsorción y degradación de modelos de gases nerviosos (DIFP y DMMP) en los poros de los materiales $\text{UiO}-66$, $[\text{UiO}-66@(\text{LiO}^+\text{Bu})]$, $[\text{UiO}-66@(\text{LiO}^+\text{Bu})]$, $[\text{UiO}-66@(\text{SO}_4\text{H})]$ y $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ se llevaron a cabo en un espectro de RMN 500MHz BRUKER técnica de resonancia magnética nuclear de ^{31}P de sólidos con giro al ángulo mágico (^{31}P MAS RMN) que se encuentra en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Jaén.

Análisis por espectroscopia infrarroja. Los espectros IR se han obtenido en espectrofotómetros con transformada de Fourier: THERMO NICOLET IR200 (Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada) (empleando KBr como medio dispersante en las pastillas)

Análisis termogravimétrico. Los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido de los compuestos estudiados se llevaron a cabo mediante un analizador termogravimétrico SHIMADZU-TGA-50H/DSC, con un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (IRFT) NICOLET mod. 550 acoplado, en atmósfera reactiva de aire y con una rampa de

calentamiento de 20 K min⁻¹, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Medidas de difracción de rayos X en polvo. Los difractogramas de DRXP de los distintos MOFs se han registrado en un difractómetro Bruker D2-PHASER (disponible en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada) usando radiación CuK α ($\alpha = 1,5418$ Å) y un detector Lynxeye. Los datos se registraron en un rango 2 θ de 5-35° cada 0,02° y a intervalos de tiempo de 0,5 segundos.

Espectrometría ICP-Masas. Las medidas para confirmar la incorporación de los PCPs en las muestras **seda@[Zn₄O(dmcapz)₃]**, **seda@UiO-66** y **seda@[UiO-66@LiO·Bu]** se realizaron en un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo AGILENT 7500 a, con sistema de Ablación Láser Mercantek UV-213 disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Asimismo, este quipo se utilizó para confirmar la incorporación de cationes K⁺ y Ba²⁺ en las muestras **[Ni₈(BDP-X)_y]@K**, y **[Ni₈(BDP-X)_y]@Ba** respectivamente, así como la incorporación de los polioxometalatos en los compuestos **HKUST@X** y **COK-15@X**.

Reflectancia Difusa. Las medidas de los materiales **[Ni₈(BDP-X)₆]** y **[Ni₈(BDP-X)_y]@K** se realizaron en un espectrofotómetro de absorción ultravioleta, visible e infrarrojo cercano VARIAN, mod. CARY-5E, dotado con dispositivo "mantis religiosa" para el análisis de pequeñas cantidades de muestra sólida disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Medidas de las isotermas de adsorción de gases sonda. Las isotermas de adsorción de gases sonda (N₂ y CO₂), medidas con el objetivo de estudiar la porosidad permanente de los PCPs aislados, así como de determinar su superficie específica, fueron obtenidas en un equipo Micromeritics Tristar 3000 de adsorción volumétrica del Departamento de Petrología y Mineralogía de la Universidad de Granada. Los análisis de Brunauer-Emmet-Teller (BET) permitieron determinar el área superficial específica de cada una de las muestras mediante las isotermas de N₂ a 77 K. Por otro lado, en el caso de los materiales **[Ni₈(BDP-X)₆]**, **[Ni₈(BDP-X)_y]@K**, y, se midieron las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K y 298 K. Antes de llevar a cabo las medidas, las muestras se activaron mediante calentamiento

Medidas de cromatografía de gases para seguir las reacciones de degradación de agentes de guerra química. Los experimentos se llevaron a cabo empleando un Cromatógrafo de

Gases VARIAN 450-GC equipado con un detector FID y una columna Agilent de 30 m (0,53 mm de diámetro interno). Las medidas se realizaban tomando alícuotas de 0,2 μL de una suspensión que contenía 20 mg del PCP correspondiente (MOFs de Zr(IV) $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{L}_6]$ o híbridos HKUST-1@POM), 2,5 μL de una referencia interna (DMSO o DMF) y 2,5 μL del análogo de agente de guerra química DIFP o CEES.

Medidas de cromatografía de gases en fase inversa a temperatura variable. La medida de adsorción de gas fue llevada a cabo usando la técnica de cromatografía de gases en fase inversa, empleando un Cromatógrafo de Gases VARIAN 450-GC acoplado a un espectrómetro de masas. Una vez acondicionada la columna, se estudió la selectividad de adsorción de los materiales a diferentes temperaturas.

En las muestras $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@K$, se estudió la selectividad en la captura de CO_2 de mezclas de gases complejas. Se inyectaron mezclas complejas de gases (1 mL) a diferentes temperaturas (273-323 K), compuestas por: 0,33 mL de cada gas: H_2 , N_2 y CO_2 , sobre un flujo inerte (15 mL min^{-1}) de He usado como gas portador en una columna con el PCP objeto de estudio. A la salida de la columna se obtuvo la mezcla de gases resuelta que se analizó en un espectrómetro de masas (PFEIFFER VACOON) (posición de los picos: $m/z=2$ (H_2), 14 (N_2) y 44 (CO_2)). El volumen muerto de la columna se calculó usando el tiempo de retención del hidrógeno como referencia. Para el caso de los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@Ba(\text{OH})_2$ las mezclas complejas de gases que se inyectaron (1,2 mL) estaban compuestas por 0,4 mL de cada gas: H_2 , N_2 , CO_2 y SO_2 (posición de los picos: $m/z=2$ (H_2), 28 (N_2), 44 (CO_2) y 64 (SO_2)).

Para el material **UiO-66** y **$[\text{UiO-66@LiO}^+\text{Bu}]$** se estudió la selectividad de adsorción de los análogos a agentes de guerra química DIFP y DES. Se inyectó en una columna cromatográfica que contenía el PCP objeto de estudio 0,2 μL del DIFP o el DES a 1 bar de presión sobre un flujo inerte (15 mL min^{-1}) de He usado como gas portador. El tiempo de retención del compuesto se determinó usando un detector de llama por ionización (FID) configurado en el cromatógrafo de gases para tal fin. El volumen muerto de la columna se calculó usando el tiempo de retención del hidrógeno como referencia.

Curvas de ruptura. Las propiedades de separación de gases de interés industrial y medioambiental (CO_2 y SO_2) de las series $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@K$, y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@Ba(\text{OH})_2$ fueron examinadas mediante experimentos de curvas de ruptura. Las mezclas de gas se prepararon mediante controladores de flujo másico.

Se estudió la capacidad del $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$, y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@K$, en la captura de CO_2 de una mezcla de gases típica de los procesos de post-combustión. Para ello, se hizo pasar una mezcla de gases de N_2/CO_2 (flujo de $1.4 \text{ mL min}^{-1} \text{ CO}_2$ y de 8.6 mL min^{-1} de N_2), en el rango de 273-323 K, utilizando como lechos de las columnas cromatográficas los compuestos $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_6]$, y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@K$. La composición relativa de la mezcla de gases a la salida de cada columna, fue monitorizada en un espectrómetro de masas (PFEIFFER VACOON) (posición de los picos: $m/z=44$ (CO_2), 28 (N_2)).

Por otro lado, se estudió la captura de SO_2 en los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]@Ba(\text{OH})_2$ mediante una mezcla de gases N_2/SO_2 (flujo de $19,5 \text{ mL min}^{-1}$ de N_2 y $0,5 \text{ mL min}^{-1} \text{ SO}_2$) a 303 K. Asimismo, se midió la curva de ruptura de una mezcla compleja $\text{N}_2/\text{SO}_2/\text{CO}_2$ (flujo de $16,7 \text{ mL min}^{-1}$ de N_2 , $0,5 \text{ mL min}^{-1} \text{ SO}_2$ y de $2,8 \text{ mL min}^{-1} \text{ CO}_2$) a 303 K para el material $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$.

Las masas secas de las especies utilizadas en cada una de las columnas son: $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, 0,7256 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, 0,567 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$, 0,604 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@K$, 0,572 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$, 0,573 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$, 0,523 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$, 0,3865 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@Ba(\text{OH})_2$ 0,343 g, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ 0,417 g, UiO-66 0,5415 g, $[\text{UiO-66}@LiO^tBu]$ 0,8712 g.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Las imágenes de los materiales $\text{HKUST}@X$ y $\text{COK-15}@X$ se obtuvieron utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM) LIBRA 120 PLUS de Carl Zeiss SMT del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Las imágenes de alta resolución se obtuvieron utilizando un filamento LaB6 como fuente de electrones, y operando con un voltaje de entre 80 y 120 KV. Asimismo, el análisis químico puntual de las muestras se llevó a cabo mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X mediante un detector XEDS_Oxford INCA 350.

Microscopía Electrónica de Barrido a Presión Variables (VP-SEM). Las imágenes de las muestras *seda control*, $\text{seda}@[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$, $\text{seda}@UiO-66$, $\text{seda}@[\text{UiO-66}@LiO^tBu]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_{6-y}]@Ba(\text{OH})_2$ se obtuvieron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Presión Variable, de Alta Resolución (FESEM) Zeiss SUPRA40VP situado en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Asimismo, el análisis químico puntual de las muestras se llevó a cabo mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X mediante un detector de gran superficie X-Max 50mm.

A3. Introducción de defectos en PCPs para la captura de CO₂ y SO₂.

A3.1 Materiales

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis de los ligandos H₂BDP_X (X = H, NH₂ y OH) y de los compuestos [Ni₈(BDP_X)₆], [Ni₈(BDP_X)_y]@K, y [Ni₈(BDP_X)_y]@Ba(OH)₂ están disponibles comercialmente y, no necesitan tratamiento previo.

A3.2 Síntesis de los ligandos

[1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno] (H₂BDP). El primer intermedio, 1,4-bis(1-dimetilamino-3-dimetilmonio-prop-1-en-2-il)benzeno bis(perclorato), se sintetizó de acuerdo con el método publicado anteriormente por Arnold y sus colaboradores.¹ P.f. 673 K. IR (KBr) 2936(w), 1582(vs), 1489(w), 1452(w), 1393(m), 1287(m), 1211(m), 1078(vs), 975(m), 761(w), 622(m), 586(w) cm⁻¹. ¹H RMN (DMSO-*d*₆): 2,45 (s, 3H), 3,36 (s, 3H), 7,39 (s, 2H), 7,73 (s, 2H). 134.3 Anal. calc. para C₂₀H₃₂Cl₂N₄O₈ (Pm = 527.40 g mol⁻¹) C, 45,55; H 6,12; N, 10,62; encontrado C, 44,95; H, 6,10; N, 10,48.

Posteriormente, se preparó una disolución del intermedio bis(perclorato) (470 mg, 0,89 mmol) en EtOH (60 mL) bajo agitación fuerte, y se añadió gota a gota hidracina monohidratada al 98% (95 µL, 1,96 mmol) durante 2 min. Tras estar a reflujo durante 2 h, el sólido de color amarillo se filtró, se lavó con metanol (10mL x 2) y se secó a vacío a temperatura ambiente para obtener finalmente el ligando H₂BDP puro en forma de polvo cristalino (172 mg, rendimiento 92%). IR (KBr) 3144(br), 1583(w), 1527(w), 1263(w), 1236(w), 1159(s), 1037(w), 965(w), 951(s), 866(s), 824(s), 719(w), 657(w), 627(w) cm⁻¹. ¹H RMN (DMSO-*d*₆): 7,58 (s, 2H), 8,05 (s, 2H), 12,5 (br s, 1H). Anal. calc. para C₁₂H₁₀N₄ (Pm = 210,2 g mol⁻¹): C, 68,56; H, 4,79; N, 26,65; encontrado C, 67,98; H, 4,83; N, 26,26.

2-amino[1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno] (H₂BDP-NH₂). 1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno (1 g, 4,76 mmol) fue adicionado en pequeñas porciones a ácido sulfúrico concentrado (10 mL) al mismo tiempo que, la temperatura de reacción se controlaba con un baño de hielo. A continuación, se le adicionó ácido nítrico al 70% (0,255 mL, 5,71 mmol) manteniendo la mezcla de reacción fría. Posteriormente, el baño de hielo se retiró y la disolución se dejó agitando a temperatura ambiente durante 1 h. Luego, se le adicionaron 5 g de hielo y se observó como aparecía un precipitado que se filtró y se lavó con 10 mL de agua (2 x 5 mL). El precipitado final fue neutralizado con una

disolución acuosa de NaHCO_3 , resultando un precipitado que se filtró y se lavó con 10 mL de agua (2 x 5 mL), obteniendo como producto un sólido amarillo puro, el 2-nitro[1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benceno ($\text{H}_2\text{BDP_NO}_2$) (1,03 g, rendimiento del 85%). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 7,63 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,79 (s, 2H), 7,89 (dd, $J = 8,2, 1,8$ Hz, 1H), 8,08 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H); 8,23 (s, 2H). IR: 3164(br), 1580(s), 1522(vs), 1350(vs), 1256(w), 1175(w), 1151(w), 1041(s), 976(w), 947(s), 894(w), 865(w), 815(s), 741(w), 664(w) cm^{-1} . Anal. Calc. para $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2$ ($\text{Pm} = 255,2$ g mol^{-1}): C, 56,47; H, 3,55; N, 27,44; encontrado: C, 55,7; H, 3,26; N, 26,37.

A continuación, a una suspensión de $\text{H}_2\text{BDP_NO}_2$ (0,3 g, 1,176 mmol) en DMF (5 mL), se le adicionó formato de amonio (0,370g, 5,8 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue calentada hasta los 393 K y se le añadió Pd/C (5%, 30 mg) en pequeñas porciones. La mezcla final se mantuvo bajo agitación a 373 K durante 2 h. Una vez que la mezcla se volvió clara, se filtró, se lavó con una pequeña cantidad de DMF y el filtrado se diluyó con hielo picado (5 g). El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua (2 x 5 mL) resultando como producto un polvo de color blanco puro $\text{H}_2\text{BDP_NH}_2$ (250 mg, rendimiento 94%). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 4,77 (s, 2H), 6,84 (dd, $J = 7,8, 1,7$ Hz, 1H), 6,97 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H), 7,15 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,86 (br s, 4H), 12,88 (br s, 2H). IR: 3420(s), 3338(s), 3111(br), 1621(s), 1575(s), 1522(w), 1334(w), 1290(w), 1169(vs), 1042(s), 988(w), 961(s), 946(w), 880(w), 864(s), 805(vs), 721(w), 660(w), 627(w) cm^{-1} . Anal. Calc. para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5$ ($\text{Pm} = 225,2$ g mol^{-1}): C, 63,99; H, 4,92; N, 31,09; encontrado: C, 63,31; H, 5,42; N, 31,30.

2-hidroxo[1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benceno] ($\text{H}_2\text{BDP_OH}$). 1 g (4,4 mmol) de $\text{H}_2\text{BDP_NH}_2$ fue disuelto en 5 mL de ácido sulfúrico. La mezcla se agitó hasta la formación de una pasta espesa. A esto, se le adicionaron 3 g de hielo picado mientras la mezcla se mantuvo fría con un baño de hielo. En un vaso de precipitado a parte, se disolvió NaNO_2 (0,4 g, 5,2 mmol) en 4 mL de agua. Esta disolución se enfrió y se adicionó gota a gota, bajo agitación, a la disolución ácida de la amina. En un matraz separado, se calentó una disolución de H_2SO_4 (3 mL) y agua (3 mL) a 383 K y se le añadió gota a gota la disolución de sal de diazonio. Una vez terminada la adición, la disolución se dejó hervir durante 30 min. Posteriormente, se enfrió con un baño de hielo y el precipitado formado se filtró y, se suspendió en una disolución de NaHCO_3 en agua agitando durante 2 h a 353 K. El precipitado amarillento formado se filtró, se lavó con agua (2 x 5 mL) y se secó a vacío (0,763 g, rendimiento 76%). $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 7,04 (m, 2H), 7,51 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 8,04 (br s, 4H), 9,67 (s, 1H), 12,83 (br s, 2H). IR: 3525(s), 3387(br), 3182(br), 1621(w), 1588(s), 1563(w), 1534(w), 1440(s), 1346(w), 1274(w), 1254(w), 1216(w), 1160(vs), 1106(w), 1036(s), 959(s), 948(s), 888(w), 865(w), 834(w), 817(s), 736(w), 670(w) cm^{-1} . Anal. Calc. para $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ ($\text{Pm} = 226,2$ g mol^{-1}): C, 63,71; H, 4,46; N, 24,76; encontrado: C, 62,41; H, 5,11; N, 24,50.

A3.3 Síntesis y funcionalización de losPCPs.

Procedimiento general para la preparación de $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$. A una disolución del ligando correspondiente (0,3 mmol) en 16 mL de DMF se le adicionó una disolución de $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,4 mmol) en 4 mL de H_2O . La mezcla resultante de color verde (su intensidad depende del ligando) se puso a reflujo durante 6 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtró el precipitado obtenido y se lavó con EtOH y éter.

Anal. calc. para $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{11}] [\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, (Pm = 2699,01 g mol⁻¹) C, 46,72; H, 5,26; N, 18,6; encontrado C, 46,65; H, 5,10; N, 18,20.

Anal. calc. para $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_5] [\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ (Pm = 2003,1 g mol⁻¹) C, 43,39; H, 3,8; N, 21,04; encontrado: C, 44,08; H, 4,86; N, 20,88.

Anal. calc. para $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] [\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$ (Pm = 2099,07 g mol⁻¹) C, 43,16; H, 4,10; N, 17,78; C, 43,21; H, 4,61; N, 16,92.

Funcionalización post-sintética con KOH. En primer lugar, los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$ se activaron a 423 K durante y 10⁻¹ Pa durante 16 h. A continuación, 0,055 mmol de cada material se suspendieron en una disolución de KOH 0,35 M en EtOH absoluto (5,5 mL para los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y 18 mL para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$). Las suspensiones resultantes se agitaron a temperatura ambiente y bajo atmósfera de Ar durante 16 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtraron los precipitados obtenidos y se lavaron con abundante EtOH.

Anal. calc. para $\text{K}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4)_{5,5}] [\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@K$ (Pm = 1876,1 g mol⁻¹) C, 42,80; H, 4,09; N, 15,25; encontrado C, 42,70; H, 4,16; N, 15,71.

Residuo de TGA calc. para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@K$ ($\text{NiO})_8(\text{K}_2\text{O})_{0,5}$: 34,3%; encontrado: 32,1%.

Composición ICP-MS para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@K$, Ni, 404,30 ppm; K, 40,02 ppm

Anal. calc. para $\text{K}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_{5,5}] [\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$ (Pm = 1958,6 g mol⁻¹) C, 41,84; H, 4,07; N, 18,64; encontrado C, 41,62; H, 4,41; N, 19,12.

Residuo de TGA calc. para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$ ($\text{NiO})_8(\text{K}_2\text{O})_{0,5}$: 34,4%; encontrado: 33,8%.

Composición ICP-MS para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$, Ni, 330,30 ppm; K, 30,30 ppm

Anal. calc. para $\text{K}_3[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_5] [\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$ (Pm = 1907,1 g mol⁻¹) C, 37,29; H, 3,28 N, 14,03; encontrado C, 37,57; H, 3,56; N, 14,13.

Residuo de TGA calc. para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$ (NiO)₈(K₂O)_{1,5}: 38%; encontrado: 37,2%.

Composición ICP-MS para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$, Ni, 260,70 ppm; K, 64,89 ppm

Funcionalización post-sintética con Ba(NO₃)₂. Los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@K$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@K$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@K$ (0,055 mmoles) se suspendieron en 12 ml de una solución acuosa 0,1 M de la Ba(NO₃). Las suspensiones resultantes se agitaron a temperatura ambiente 72 h. Transcurrido el tiempo de reacción, los sólidos obtenidos se lavaron con 50 mL de agua durante 4 h con el fin de eliminar los iones absorbidos eventualmente. Finalmente, se filtraron los materiales resultantes y se lavaron con abundante H₂O y EtOH.

Anal. calc. para $\text{Ba}_{0,5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4)_{5,5}](\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5) [\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ (Pm = 2161,9 g mol⁻¹) C, 39,9; H, 3,63; N, 14,22; encontrado C, 40,05; H, 3,90; N, 14,32.

Residuo de TGA calc. para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ (NiO)₈(BaO)_{1,5}: 28,18%; encontrado: 28,26%.

Composición ICP-MS para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$, Ni, 5,75 ppm; Ba, 2,82 ppm

Anal. calc. para $\text{Ba}_{0,5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_{5,5}](\text{Ba}(\text{OH})_2)_{1,5}(\text{H}_2\text{O}) [\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ (Pm = 2257,5 g mol⁻¹) C, 38,20; H, 3,41; N, 17,02; encontrado C, 38,11; H, 3,83; N, 17,02.

Residuo de TGA calc. para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$ (NiO)₈(K₂O)_{1,5}: 39,95%; encontrado: 40,15%.

Composición ICP-MS para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]@Ba(\text{OH})_2$, Ni, 6,11 ppm; Ba, 3,29 ppm

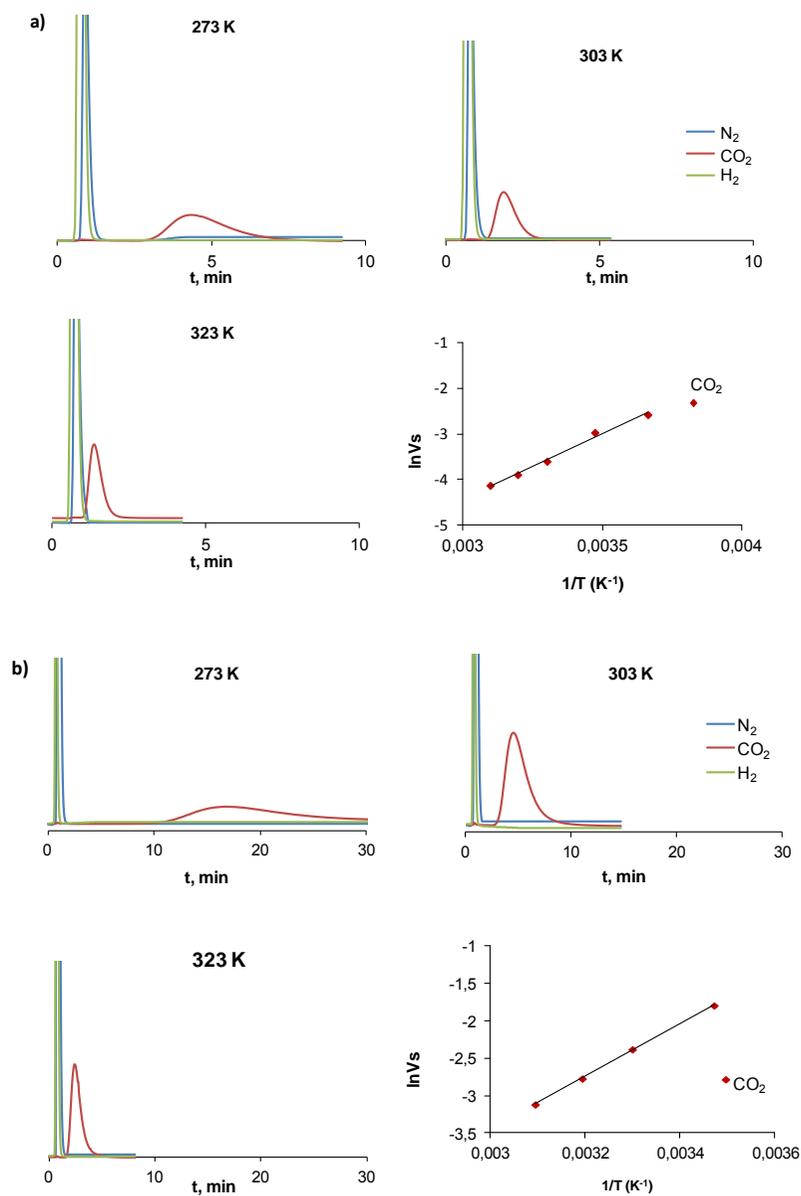
Anal. calc. para $\text{Ba}_{1,5}[\text{Ni}_8(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O})_5](\text{Ba}(\text{OH})_2)_{0,5}(\text{H}_2\text{O}) [\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@Ba(\text{OH})_2$ (Pm = 2094 g mol⁻¹) C, 36,73; H, 2,48; N, 13,81; encontrado C, 36,88; H, 3,05; N, 13,46.

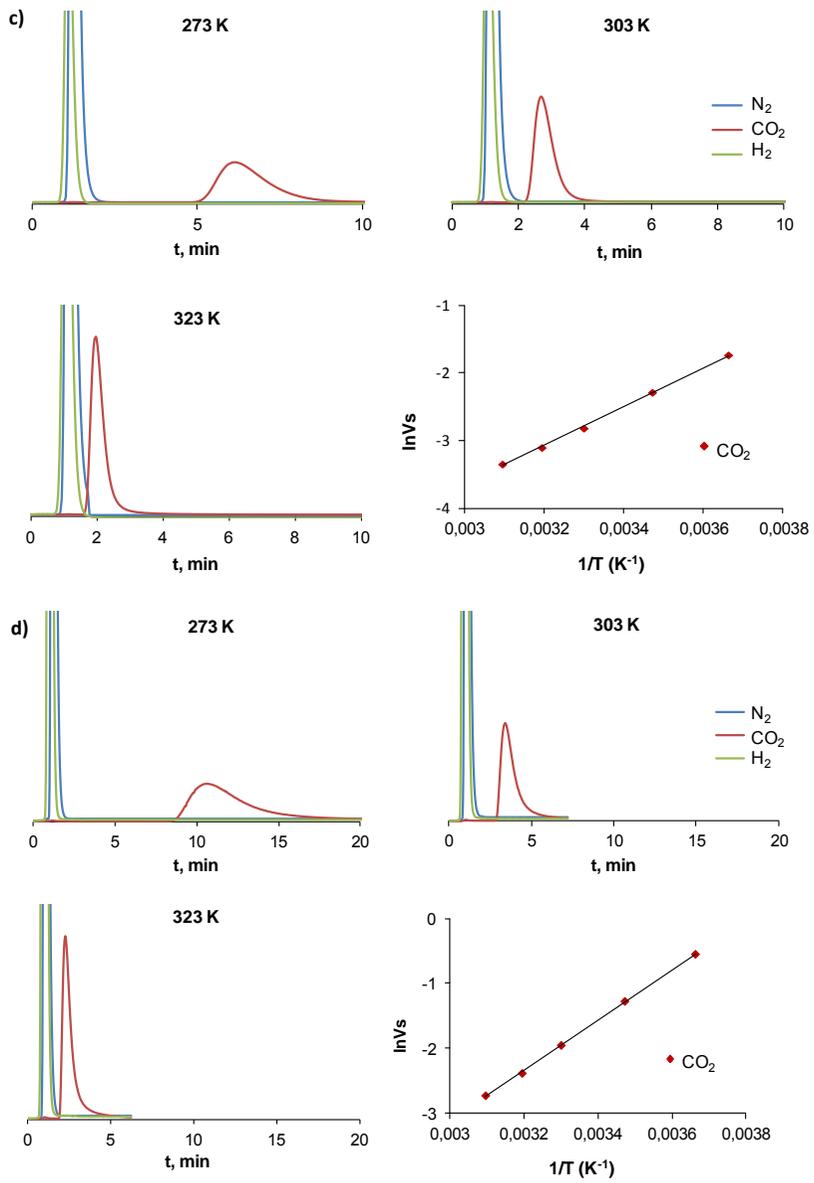
Residuo de TGA calc. para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@Ba(\text{OH})_2$ (NiO)₈(K₂O)₂: 44,5%; encontrado: 43,83%.

Composición ICP-MS para $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]@Ba(\text{OH})_2$, Ni, 6,90 ppm; K, 4,10 ppm

A3.4 Resultados adicionales para los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP}_X)_y]@K$

Cromatogramas de mezclas $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$ y gráficas $\ln V_s$ vs $1/T$.





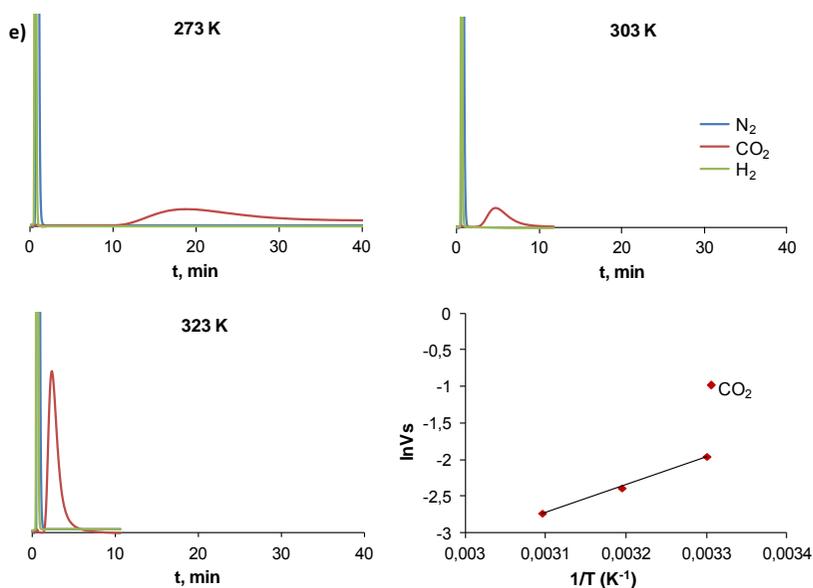
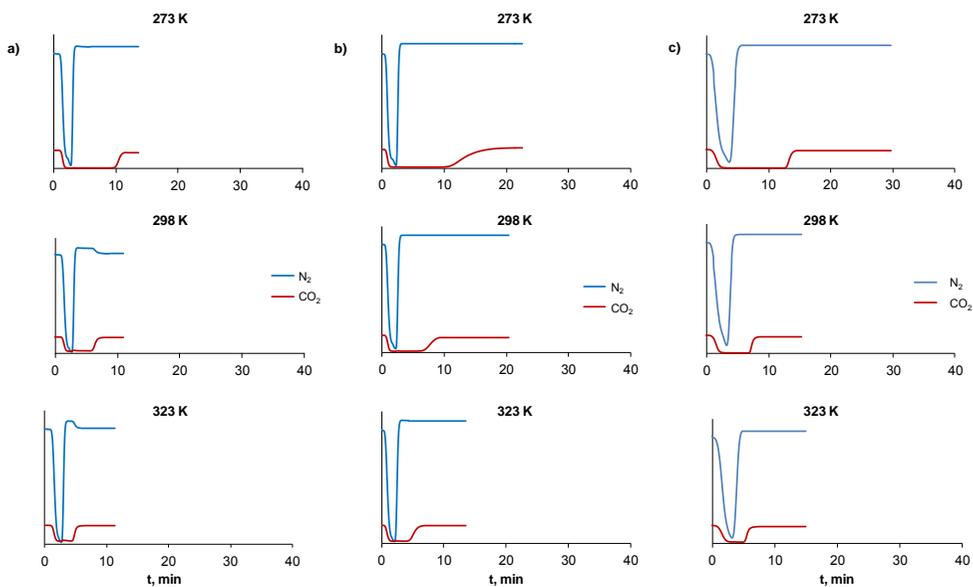


Figura A3.1. . Cromatogramas obtenidos para a) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, b) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$, c) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, d) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y e) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$ a partir de una mezcla equimolecular de H_2 , N_2 y CO_2 . En las gráficas se representa el volumen de retención frente a la inversa de la temperatura.

Curvas de ruptura N_2/CO_2 .



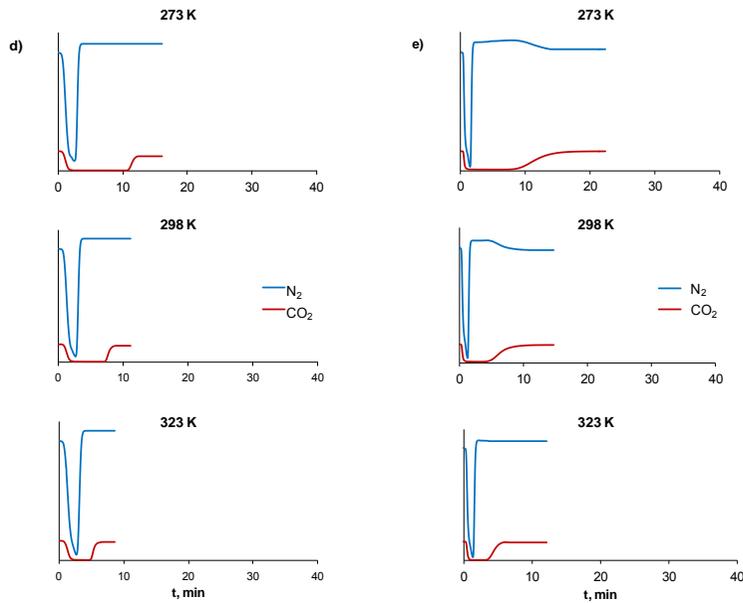
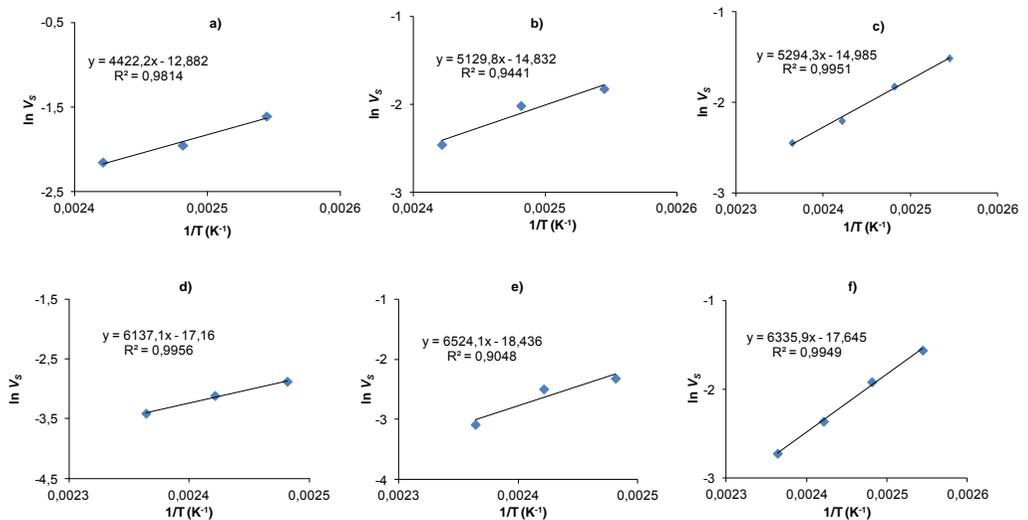


Figura A3.2. Curvas de ruptura para las especies a) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, b) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$, c) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, d) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y e) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$ frente a una mezcla 86:14 de N_2/CO_2 medidas a 273, 298 y 323 K.

A3.5 Resultados adicionales para los materiales $[\text{Ni}_8(\text{BDP_X})_y]\text{@Ba}(\text{OH})_2$

Gráficas $\ln V_s$ vs $1/T$



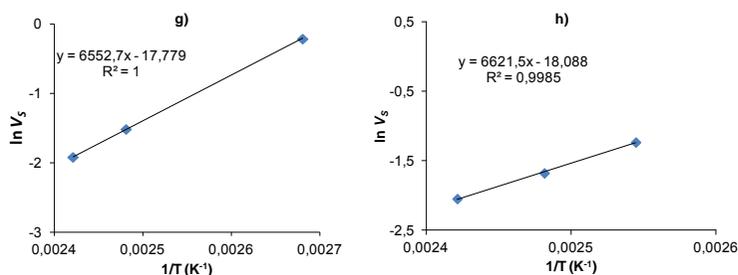


Figura A3.3. Variación del volumen de retención V_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) del SO_2 como una función de la temperatura de adsorción (373-423 K) para el a) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, b) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, c) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$, e) $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ f) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@K}$, g) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$, h) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@Ba(OH)}_2$, i) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@Ba(OH)}_2$.

Curvas de ruptura N_2/SO_2 .

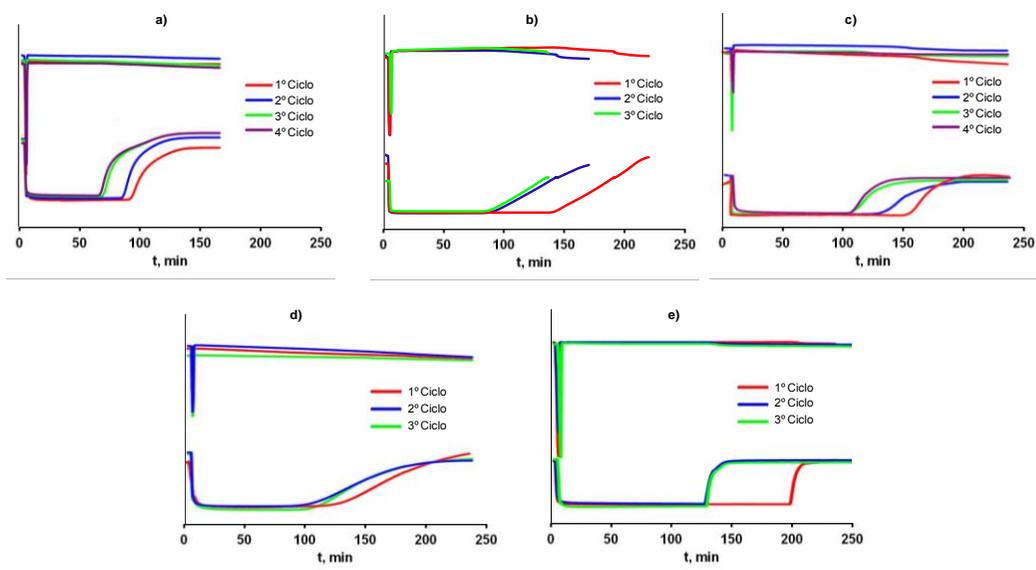


Figura A3.4. Curvas de ruptura para las especies a) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_6]$, b) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{@K}$, c) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_OH})_5]\text{Ba(OH)}_2$, d) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_6]$ y e) $[\text{Ni}_8(\text{BDP_NH}_2)_{5,5}]\text{@K}$ frente a una mezcla 97,5:2,5 de N_2/SO_2 medidas a 303 K.

Cálculos teóricos DFT

El estudio teórico de los sistemas $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@K}$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}]\text{@Ba(OH)}_2$ se llevó a cabo por el grupo de la profesora Sofía Calero, de la

Universidad Pablo Olavide. Para ello, se utilizó la teoría del funcional de la densidad mediante el programa VASP. Los cálculos se realizaron utilizando potenciales PAW y con una energía de corte de 500 eV.² Debido al gran tamaño de las celdillas unidad únicamente se utilizó el punto gamma. No se realizaron restricciones de simetría y por tanto, se permitió variar las coordenadas atómicas y los parámetros de celda.

Los cálculos se realizaron con un celda cúbica primitiva que contenía 166 átomos para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_6]$, y 306 átomos para $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}@\text{K}]$ y $[\text{Ni}_8(\text{BDP})_{5,5}@\text{Ba}(\text{OH})_2]$. La celda cúbica inicial tiene un parámetro de celda $a = 25,3802 \text{ \AA}$. Debido a la presencia de defectos locales, las celdas optimizadas se obtienen a partir de una estructura cúbica ideal. Cabe señalar que el estudio de los cálculos teóricos se ha centrado en las interacciones locales entre la matriz porosa y la molécula de SO_2 .

A4. PCPs para la degradación de agentes de guerra química.

A4.1 Materiales.

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis de los compuestos **UiO-66**, [**UiO-66@AcO**], [**UiO-66@LiO⁺Bu**], [**UiO-66@LiOEt**], [**UiO-66@AcO_LiO⁺Bu**], [**UiO-66@SO₄H**], [**Zn₄O(dmcapz)₃**], **UiO-66_xNH₂**, **UiO-67**, **UiO-67_0,25(NH₂)₂**, **PIZOF**, [**UiO-66_xNH₂@LiO⁺Bu**], [**UiO-67@LiO⁺Bu**], [**UiO-67_0,25(NH₂)₂@LiO⁺Bu**] y [**PIZOF@LiO⁺Bu**] están disponibles comercialmente y, no necesitan tratamiento previo.

A4.2 Síntesis y funcionalización de los PCPs.

Procedimiento general para la preparación de [Zn₄O(dmcapz)₃]. A una disolución del ligando H₂dmcpz (30 mmol) en 200 mL de etanol (96%) se le añadió 8,3 mL de trietilamina (60 mmol) y luego se adicionó a una disolución de nitrato de zinc tetrahidratado (30 mmol) en el mismo disolvente (200 mL). La mezcla resultante, se puso a reflujo agitando durante 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, el precipitado formado se filtró y se lavó con EtOH y éter.

Anal. calc. para [**Zn₄O(C₆H₆N₂O₂)₃·(CH₃CH₂OH)₃**] (Pm = 830.14 g mol⁻¹) C, 34.72; H, 4.37; N, 10.12; encontrado C, 34.91; H, 6.26; N, 11.63.

Procedimiento general para la preparación de UiO-66. El PCP se obtuvo de acuerdo con el procedimiento descrito en bibliografía.³ A una suspensión del ligando H₂bdc (11,1 mmol) en 37,5 mL de DMF se le adicionó ZrCl₄ (5,5 mmol) y HCl concentrado (11,1mmol). La mezcla resultante de color blanco se introdujo en un autoclave y se calentó a 493 K durante 16 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtró el precipitado obtenido y se lavó con DMF.

Anal. calc. para [**Zr₆O₄(OH)₄(C₈H₄O₄)₆(H₂O)₅(C₃H₇NO)₆ UiO-66**, (Pm = 2184 g mol⁻¹) C, 36,27; H, 3,66; N, 3,84; encontrado C, 35,75; H, 3,11; N, 3,29.

Procedimiento general para la preparación de [UiO-66@AcO] El material se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía.⁴ A una suspensión que contenía 0,73 mmol del ligando H₂bdc, 0,73 mmol de ZrCl₄ y 38 mL de DMF se le adicionó 2,1 mL de ácido acético. La mezcla resultante de color blanco se introdujo en un autoclave y se calentó a 393 K durante 24 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtró el precipitado obtenido y se lavó con DMF.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}] [\text{UiO-66@AcO}]$, (Pm = 2294 g mol⁻¹) C, 36,62; H, 4,44; N, 6,10; encontrado C, 36,79; H, 4,10; N, 6,48.

Procedimiento general para la preparación de UiO-67 y PIZOF. A una disolución que contiene 0,3 mmol del ligando (H₂bpdC o H₂cped) en 10 mL de DMF se adiciona una suspensión de ZrCl₄ (0,15 mmol) en 4 mL de DMF y 0,2 mL de TFA. La mezcla resultante se calienta en un vial a 393 K durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el enfriamiento se lleva a cabo con una rampa de temperatura de 5 K/h. Cuando el reactor alcanza la temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtra y se lava con DMF y THF.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_8)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \text{UiO-67}$ (Pm= 2166 g mol⁻¹): C, 46,54; H, 2,67; encontrado: C, 45,65; H, 3,17

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{24}\text{O}_4\text{H}_{12})_6(\text{H}_2\text{O})_5] \text{PIZOF}$ (Pm= 2946 g mol⁻¹): C, 58,66; H, 2,92; encontrado: C, 59,45; H, 2,87.

Procedimiento general para la preparación de UiO-67_0,25(NH₂)₂. A una disolución que contiene 0,225 mmol del ligando H₂bpdC y 0,075 mmol de H₂bpdC-NH₂ en 10 mL de DMF se adiciona una suspensión de ZrCl₄ (0,15 mmol) en 4 mL de DMF y 0,2 mL de TFA. La mezcla resultante se calienta en un vial a 393 K durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el enfriamiento se lleva a cabo con una rampa de temperatura de 5 K/h. Cuando el reactor alcanza la temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtra y se lava con DMF y THF.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_{10})_{2,6}(\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,9}(\text{H}_2\text{O})_3] \text{UiO-67}_0,25(\text{NH}_2)_2$ (Pm= 1600 g mol⁻¹): C, 34,44; H, 2,75; N, 1,73 encontrado: C, 36,7; H, 2,92 N, 1,57

Procedimiento general para la preparación de UiO-66_xNH₂. A una disolución que contiene 10 mL de DMF y 0,3 mmol de los ligandos H₂bdc y H₂bdc-NH₂ (en relación 1/4, 1/2, 3/4 y 0/1) para dar los materiales **UiO-66_0,25NH₂**, **UiO-66_0,50NH₂**, **UiO-66_0,75NH₂** y **UiO-66_1NH₂** respectivamente) se adiciona una disolución de ZrCl₄ (0,15 mmol) en 4 mL de DMF y 0,2 mL de TFA. La mezcla resultante se calienta en un vial a 393 K durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el enfriamiento se lleva a cabo con una rampa de temperatura de 5 K/h. Cuando el reactor alcanza la temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtra y se lava con DMF y THF.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cl}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{2,3}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_{0,7}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{0,25}] \text{UiO-66}_0,25\text{NH}_2$ (Pm= 1438 g mol⁻¹): C, 20,52; H, 0,88; N, 1,73; encontrado: C, 18,82; H, 1,53 N, 1,01

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{1,8}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_{2,2}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \text{UiO-66}_0,5\text{NH}_2$ (Pm= 1681 g mol⁻¹): C, 22,72; H, 2,52; N, 1,85; encontrado: C, 21,99; H, 2,23 N, 1,64

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,8}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_{3,2}(\text{H}_2\text{O})_7] \text{UiO-66}_0,75\text{NH}_2$ (Pm= 1541 g mol⁻¹): C, 23,27; H, 2,27; N, 2,71; encontrado: C, 21,99; H, 2,23 N, 1,64

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_4 \text{Cl}_4 (\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N})_4(\text{H}_2\text{O})_3] \text{UiO-66}_0,75\text{NH}_2$ (Pm= 1582 g mol⁻¹): C, 24,15; H, 1,90; N, 3,52; encontrado: C, 21,22; H, 1,81 N, 3,05.

Funcionalización post-sintética con KHSO₄ en el [UiO66@AcO]. En primer lugar, el PCP se activó a 573 K durante 12 horas. A continuación, se añaden 7,5 mL de una disolución acusa 0,1 M de KHSO₄. La suspensión resultante se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Finalmente, la suspensión se separó por filtración y se lavó con agua.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{O}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5(\text{SO}_4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{UiO-66@SO}_4\text{H}]$ (Pm= 1962 g mol⁻¹): C, 29,36; H, 2,36; S, 3,26; Anal. Found: C, 29,60; H, 2,60; S, 3,6

Funcionalización post-sintética con LiOEt y en el UiO-66 En primer lugar, el PCP se activó a 573 K durante 12 horas. A continuación, se añaden 5,4 mL de THF anhidro y 0,6 mL de una solución 1 M de LiOEt en THF a 100 mg de UiO-66. La suspensión resultante se agitó durante 16 horas bajo una atmósfera de Ar a 353 K. Finalmente, la suspensión se separó por filtración y se lavó con THF.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,25}] [\text{UiO-66@LiOEt}]$ (Pm= 1942,25 g mol⁻¹): C, 30,85; H, 2,80; N, 0,19; encontrado: C, 30,32; H, 2,70; N, 0,20.

Funcionalización post-sintética con LiO^tBu en los materiales UiO-66, [UiO66@AcO], UiO-67, UiO-67_0,25(NH₂)₂, UiO-66_xNH₂ y PIZOF. Cada PCP se activó a 573 K durante 12 horas. A continuación, se añaden 10 mL de una solución 1 M de LiO^tBu en THF a 100 mg de cada material. Las suspensiones resultantes se agitaron durante 16 horas bajo una atmósfera de Ar a 353 K. Finalmente, cada PCP se separó por filtración y se lavó con THF.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}] [\text{UiO-66@LiO}^t\text{Bu}]$. (Pm= 2004 g mol⁻¹): C, 29,46; H, 3,32. encontrado: C, 28,12; H, 3,60.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_8(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{21}(\text{LiOC}_4\text{H}_9)_{0,3}] [\text{UiO66@AcO_LiO}^t\text{Bu}]$ (Pm= 1726 g mol⁻¹): C, 23,1; H, 3,5; encontrado: C, 21,98; H, 3,70.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_{24}\text{O}_4\text{H}_{12})_5(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{LiOC}_2\text{H}_5)] [\text{PIZOF@LiO}^t\text{Bu}]$. (Pm= 2467 g mol⁻¹): C, 46,9; H, 3,6; encontrado: C, 45,5; H, 2,9

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_8)_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,3}] [\text{UiO-67@LiO}^t\text{Bu}]$ (Pm= 2145 g mol⁻¹): C, 47,30; H, 2,58; encontrado: C, 44,9,32; H, 2,75;

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_{10})_{2,6}(\text{C}_{14}\text{O}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0,9}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,3}(\text{ZrO}_2)_{10}] [\text{UiO-67_0,25}(\text{NH}_2)_2@LiO^t\text{Bu}]$ (Pm= 1942,25 g mol⁻¹): C, 16,32; H, 3,79; N, 0,7; encontrado: C, 12,04; H, 4,3; N, 0,71.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6\text{Cl}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{2,3}(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{0,7}(\text{ZrO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,3}] [\text{UiO-66_0,25}(\text{NH}_2)_2@LiO^t\text{Bu}]$ (Pm= 1465 g mol⁻¹): C, 17,27; H, 1,47; N, 0,67; encontrado: C, 17,81; H, 1,82; N, 0,86.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6\text{Cl}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{1,76}(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{2,24}(\text{ZrO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_7(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,3}] [\text{UiO-66_0,5}(\text{NH}_2)_2@LiO^t\text{Bu}]$ (Pm= 1735 g mol⁻¹): C, 17,27; H, 1,47; N, 0,67; encontrado: C, 17,81; H, 1,82; N, 0,86.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6\text{Cl}_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0,8}(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{3,2}(\text{ZrO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_{15}(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,3}] [\text{UiO-66_0,75}(\text{NH}_2)_2@LiO^t\text{Bu}]$ (Pm= 2036 g mol⁻¹): C, 16,61; H, 2,18; N, 1,86; encontrado: C, 16,44; H, 2,33; N, 1,56.

$[\text{Zr}_6\text{O}_6\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_4(\text{ZrO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_{65}(\text{LiOC}_2\text{H}_5)_{0,3}] [\text{UiO-66_1}(\text{NH}_2)_2@LiO^t\text{Bu}]$ (Pm= 3049,2 g mol⁻¹): C, 11,20; H, 4,32; N, 1,57; encontrado: C, 11,22; H, 4,52; N, 1,19.

Anal. calc. para $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{LiOC}_2\text{H}_5)] [\text{UiO-66@LiOEt}]$ (Pm= 1942,25 g mol⁻¹): C, 55,0; H, 3,5 encontrado: C, 30,32; H, 2,70; N, 0,20.

A4.3 Resultados adicionales

Tablas de superficie BET

Figura A4.1 a) Superficies de BET (N_2 , 77K) de los materiales originales y o funcionalizados de manera pre-sintética; b) Superficies de BET (N_2 , 77K) de los materiales tratados de manera post-sintética; c) Superficies de BET (N_2 , 77K) de los composites MOF@seda.

a)		b)		c)	
PCP	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	PCP	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	PCP	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$
UiO-67	1950	[UiO-67@LiO'Bu]	550	seda@Zn ₄ O(dmcapz) ₃	690
UiO-67_0,25(NH ₂) ₂	1820	[UiO-66@SO ₄ H]	540	[seda@UiO-66]	480
PIZOF	1600	[UiO-66@AcO_LiO'Bu]	530	seda@[UiO-66@LiO'Bu]	130
[UiO-66@AcO]	1430	[UiO-66@LiOEt]	480	seda control	4
Zn ₄ O(dmcapz) ₃	1110	[PIZOF@LiO'Bu]	470		
UiO-66	990	[UiO-66@LiO'Bu]	400		
UiO-66_0,25NH ₂	940	[UiO-66_0,25NH ₂ @LiO'Bu]	220		
UiO-66_0,50NH ₂	900	[UiO-66_0,50NH ₂ @LiO'Bu]	190		
UiO-66_0,75NH ₂	880	[UiO-67_0,25(NH ₂) ₂ @LiO'Bu]	100		
UiO-66_1NH ₂	820	[UiO-66_0,75NH ₂ @LiO'Bu]	40		
		[UiO-66_1NH ₂ @LiO'Bu]	50		

Gráfica de los perfiles de degradación de DIFP

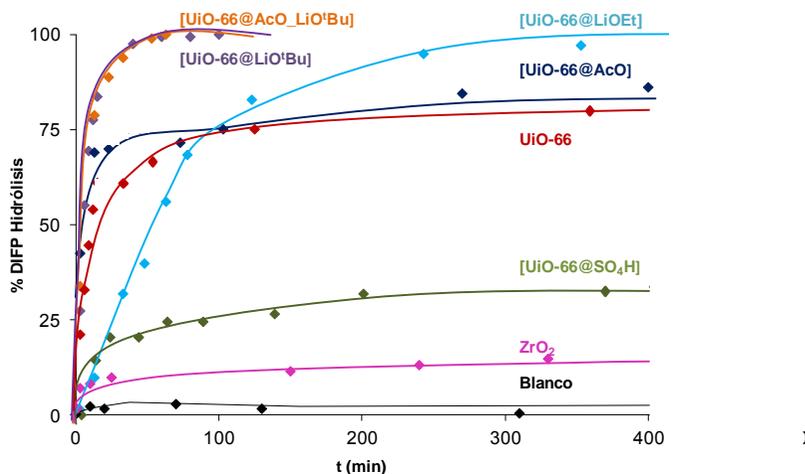


Figura A4.2 Perfiles de la degradación hidrolítica del DIFP utilizando como catalizador los materiales UiO-66, [UiO-66@AcO], [UiO-66@SO₄H], [UiO-66@AcO_LiO'Bu], [UiO-66@LiO'Bu], [UiO-66@LiOEt] y ZrO₂;

^1H RMN de los materiales UiO-66_xNH₂

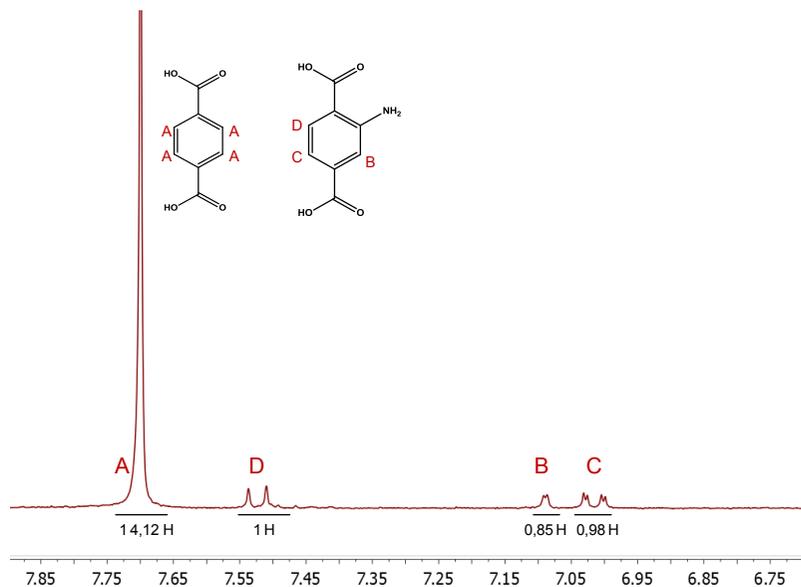


Figura A4.3. Espectro ^1H RMN de UiO-66_{0,25}NH₂ previamente disuelto en una disolución NaOH 1M en D₂O.

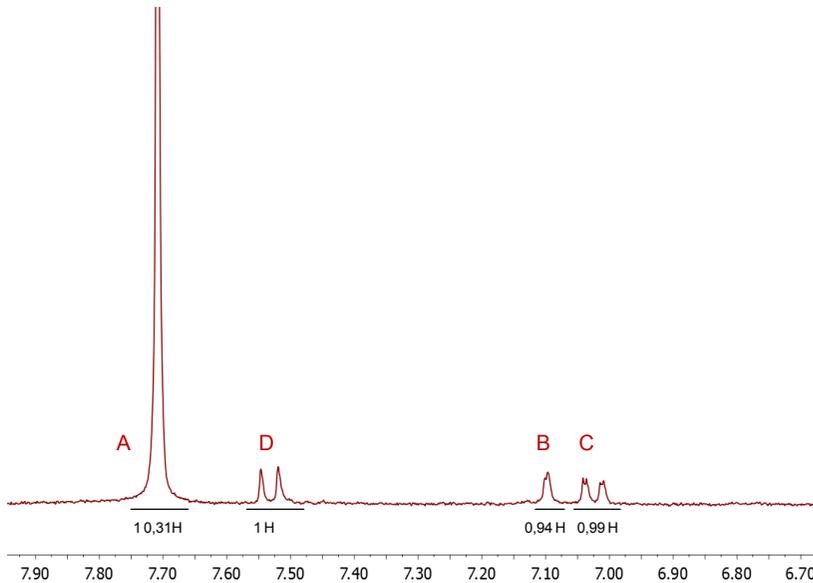


Figura A4.4. Espectro ^1H RMN de UiO-66_{0,27}NH₂ previamente disuelto en una disolución NaOH 1M en D₂O.

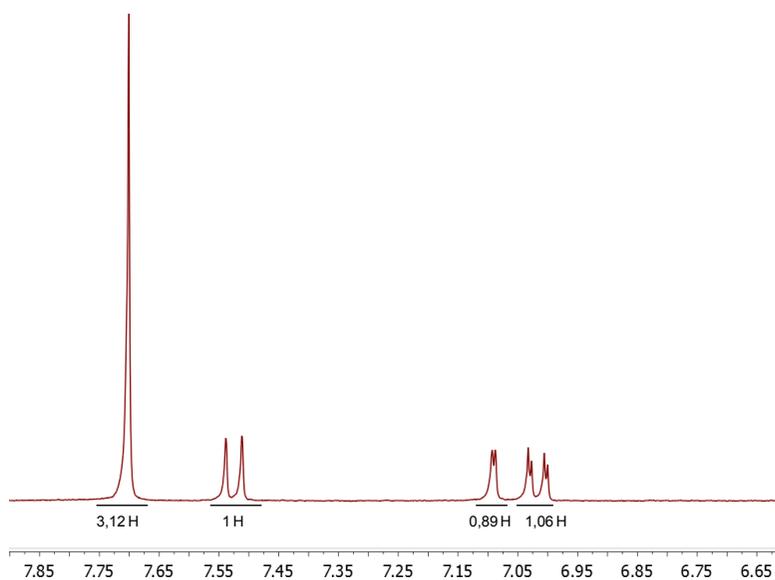


Figura A4.5. Espectro ^1H RMN de UiO-66_0,5NH₂ previamente disuelto en una disolución NaOH 1M en D₂O.

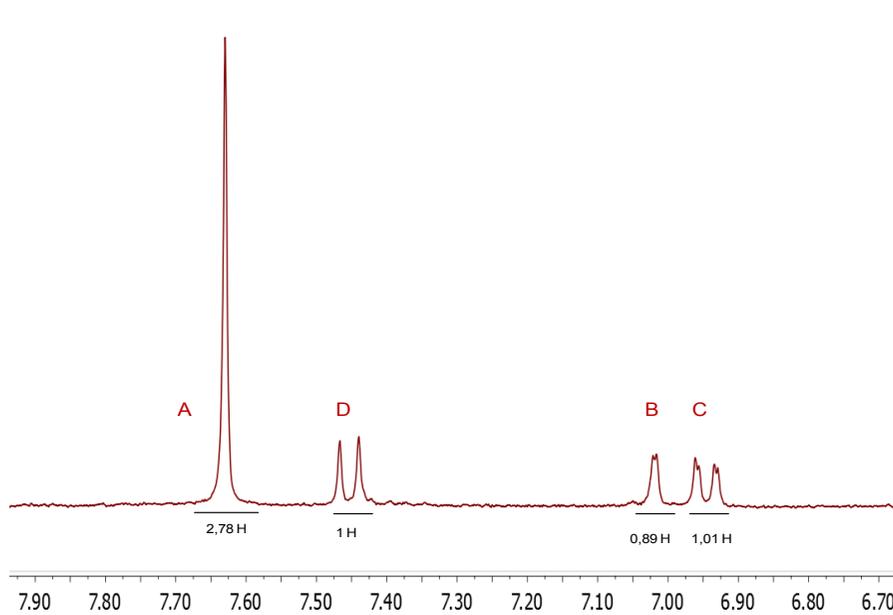


Figura A4.6. Espectro ^1H RMN de UiO-66_0,6NH₂ previamente disuelto en una disolución NaOH 1M en D₂O.

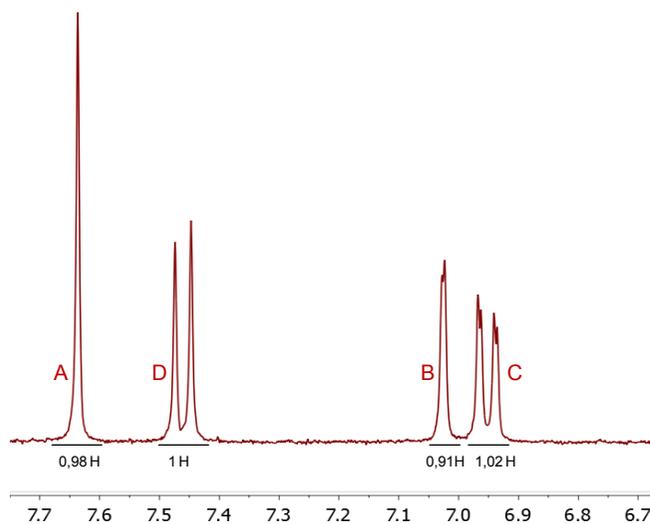


Figura A4.7. Espectro ^1H RMN de UiO-66_0,75NH₂ previamente disuelto en una disolución NaOH 1M en D₂O.

A5. Síntesis y actividad catalítica de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@$ polioxometalato.

A5.1 Materiales

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis de los compuestos $[\text{X}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Cu}$ y Co), **HKUST-1**, **HKUST-1@X**, **COK-15@X** y **COK-15@X-2** ($\text{X} = \text{Na}, \text{Mn}, \text{Cu}$ y Co) están disponibles comercialmente y, no necesitan tratamiento previo.

A5.2 Síntesis de los polioxometalatos $[\text{X}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Cu}$ y Co).

Procedimiento general para la preparación $[\text{X}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X} = \text{Mn}, \text{Cu}$ y Co).
Una disolución acuosa (4 mL) que contiene 0,5 mmol del polioxometalato comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ se calienta a 333 K. A continuación se añaden 0,6 mmol de MnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y la disolución resultante se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Transcurridas 48 h se observa la aparición de los cristales de los polioxometalatos $[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ó $[\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ respectivamente.

A5.3 Síntesis de los materiales **HKUST-1**, **HKUST-1@X**, **COK-15@X** y **COK-15@X-2** ($\text{X} = \text{Na}, \text{Mn}, \text{Cu}$ y Co).

Procedimiento general para la preparación de HKUST-1. Se obtuvo de acuerdo con el procedimiento descrito en bibliografía.⁵ Para ello, se llevó a cabo una síntesis solvotermal. En una síntesis típica se disolvieron 3,6 mmol de $\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 12 mL de agua destilada y se mezclaron con 2,0 mmol de ácido trimésico que había sido disuelto previamente en 12 mL de etanol. La disolución resultante se introdujo en una autoclave y se calentó a 393 K durante 12 horas en un horno. De esta forma, se obtuvo un sólido pulverulento de color azul claro que se filtró, se lavó con agua y se secó con etanol.

Anal. calc. para $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ **HKUST-1** ($\text{Pm} = 945 \text{ g mol}^{-1}$): C, 22,8; H, 4,6; encontrado: C, 21,86; H, 4,64.

Procedimiento general para la preparación de HKUST-1@X ($\text{X} = \text{Na}, \text{Mn}, \text{Cu}$ y Co). Se preparó una solución acuosa que contenía 5,17 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10 mL de H_2O y 0,28 mmol del polioxometalato comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o de alguno de los POMs sintetizados

previamente ($[\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o $[\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). A continuación, se añadió una disolución de 2,77 mmol de ácido trimésico que había sido disuelto previamente en 13,3 mL de etanol. Las mezclas resultantes se agitaron a temperatura ambiente durante 24 h. Los productos obtenidos se lavaron con una mezcla de etanol/agua y se secaron en un horno a 60°C durante 48 h.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{1,1}(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **HKUST-1@Na**, ($P_m = 6374,8 \text{ g mol}^{-1}$): C, 13,55; H, 1,75; encontrado: C, 13,85; H, 1,86.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{1,2}(\text{H}_2\text{O})_{58}$ **HKUST-1@Mn**, ($P_m = 7171,8 \text{ g mol}^{-1}$): C, 12,04; H, 2,20; encontrado: C, 12,96; H, 2,19.

Composición ICP-MS para **HKUST-1@Mn**, Cu, 45,83 ppm; W, 34,66 ppm; Mn, 0,193 ppm.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{58}$ **HKUST-1@Cu**, ($P_m = 5942,8 \text{ g mol}^{-1}$): C, 14,53; H, 2,55; encontrado: C, 14,55; H, 1,82.

Composición ICP-MS para **HKUST-1@Cu**, Cu, 70,45 ppm; W, 42,51 ppm.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **HKUST-1@Co** ($P_m = 5614 \text{ g mol}^{-1}$): C, 15,39; H, 2,06; encontrado: C, 16,05; H, 1,93.

Composición ICP-MS para **HKUST-1@Cu**, Cu, 74,76 ppm; W, 46,04 ppm; Co, 0,201 ppm

Procedimiento general para la preparación de COK-15@X (X = Na, Mn, Cu y Co). Se preparó una solución acuosa que contenía 1,44 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10 mL de H_2O y 0,082 mmol del polioxometalato comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o de alguno de los POMs sintetizados previamente ($\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o $[\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). A continuación, se añadió una disolución de 0,86 mmol de ácido trimésico que había sido disuelto previamente en 10 mL de etanol. Las mezclas resultantes se agitaron durante 1 minuto, se congelaron con nitrógeno líquido y se liofilizaron durante 18 horas. Los productos obtenidos se lavaron con una mezcla de etanol/agua y se secaron en un horno a 60°C durante 48 h.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **COK-15@Na** ($P_m = 6469 \text{ g mol}^{-1}$): C, 28,38; H, 2,25; encontrado: C, 28,45; H, 2,96.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{40}$ **COK-15@Mn** ($P_m = 6469 \text{ g mol}^{-1}$): C, 24,85; H, 1,86; encontrado: C, 25,69; H, 1,92.

Composición ICP-MS para **COK-15@Mn**, Cu, 87,60 ppm; W, 2,80 ppm; Mn, 0,02 ppm

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{43}$ COK-15@Cu (Pm = 5847 g mol⁻¹): C, 27,80; H, 2,81; encontrado: C, 28,35; H, 3,02.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,5}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_9(\text{H}_2\text{O})_{43}$ COK-15@Co (Pm = 6600,25 g mol⁻¹): C, 27,81; H, 2,18; encontrado: C, 28,20; H, 3,01.

Composición ICP-MS para COK-15@Mn, Cu, 106,90 ppm; W, 2,80 ppm; Co, 0,01 ppm

Procedimiento general para la preparación de COK-15@X-2 (X = Na, Mn, Cu y Co). Se preparó una solución acuosa que contenía 4,98 mmol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 12 mL de H_2O y 0,3 mmol del polioxometalato comercial $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ o $[\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. A continuación, se añadió una disolución de 3,33 mmol de ácido trimésico y 0,3 mmol de CTAB previamente disueltos en 16 mL de etanol. Las mezclas resultantes se agitaron 30 min y durante 5 días se mantuvieron sin agitación a temperatura ambiente. Los productos obtenidos se filtraron, y finalmente se realizaron extracciones Soxhlet con etanol durante 48 horas para eliminar el CTAB y obtener los productos deseados.

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,7}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{45}$ COK-15@Na-2 (Pm = 5467 g mol⁻¹): C, 17,48; N, 0,13; H, 2,46; encontrado: C, 18,67; N, 0,11; H, 2,68.

Composición ICP-MS para COK-15@Na-2, Cu, 31 ppm; W, 18,67 ppm;

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,7}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{45}$ COK-15@Mn-2 (Pm = 5752,5 g mol⁻¹): C, 18,98; N, 0,24; H, 2,89; encontrado: C, 19,04; N, 0,19; H, 3,14.

Composición ICP-MS para COK-15@Mn-2, Cu, 37,5 ppm; W, 16,5 ppm; Mn, 0,07 ppm

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{40}$ COK-15@Cu-2 (Pm = 5981,8 g mol⁻¹): C, 18,25; N, 0,23; H, 2,64; encontrado: C, 18,41; N, 0,21; H, 2,68.

Composición ICP-MS para COK-15@Cu-2, Cu, 41,25 ppm; W, 21,26 ppm;

Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4([\text{Co}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}]\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,8}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})(\text{H}_2\text{O})_{45}$ COK-15@Co-2. (Pm = 6067 g mol⁻¹): C, 18; N, 0,23; H, 2,77; encontrado: C, 19,52; N, 0,22; H, 3,21.

Composición ICP-MS para COK-15@Co-2, Cu, 27,27 ppm; W, 7,23 ppm; Mn, 0,06 ppm

Procedimiento general para la preparación de HKUST@Mn-2. Se preparo una disolución 0,4Mm de $\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ en DMF. A continuación, la disolución resultante se mezcló con otra disolución 21Mm de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y 10 Mm del ligando H_2btc en $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$. La mezcla se pulverizó en el equipo Mini Spray Dryer B-290 y se lavó con abundante EtOH.

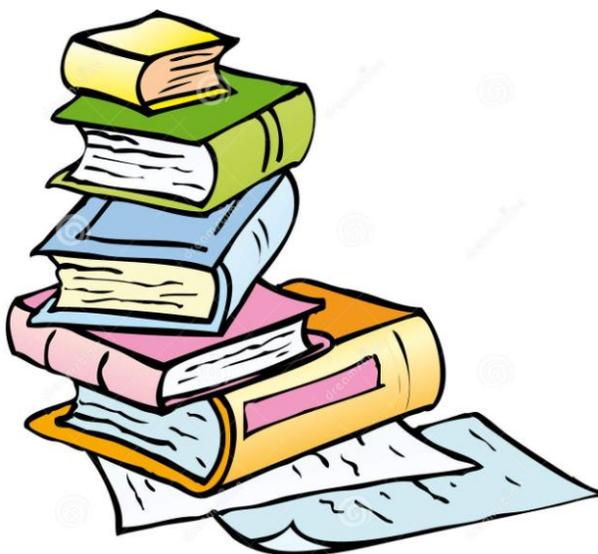
Anal. calc. para $(\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2)_4((\text{Mn}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{7,5})\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})_4$
HKUST@Mn-2. (Pm = 10237 g mol⁻¹): C, 17,36; N, 0,54; H, 2,36; encontrado: C, 17,16; N, 0,60; H, 2,29.

Referencias bibliográficas

- (1) Arnold Z. Chem. Commun. 1985, 30, 2783.
- (2) Kresse, G. Phys. Rev. B 1999, 59, 1758–1775.
- (3) Barcia, P. S.; Guimaraes, D.; Mendes, P. a P.; Silva, J. a C.; Guillerm, V.; Chevreau, H.; Serre, C.; Rodrigues, A. E. Microporous Mesoporous Mater. 2011, 139, 67–73.
- (4) Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10525–10532.
- (5) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. Microporous Mesoporous Mater. 2004, 73, 81–88.

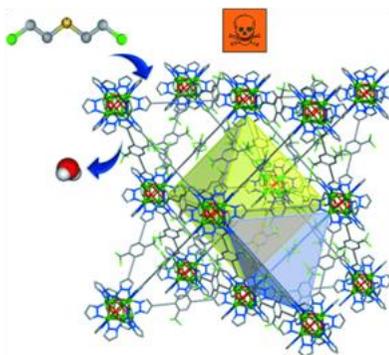
Anexo B

LISTA DE PUBLICACIONES RELACIONADA CON ESTA
TESIS DOCTORAL



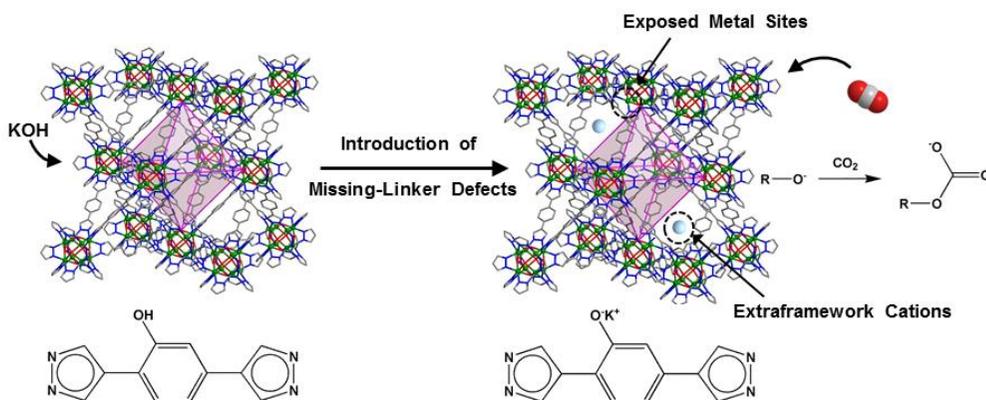
Highly Hydrophobic Isorecticular Porous Metal–Organic Frameworks for the Capture of Harmful Volatile Organic Compounds

N. M. Padial, E. Quartapelle Procopio, C. Montoro, **E. López**, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkowska, S. Kaskel, E. Barea, J. A. R. Navarro. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 8290–8294.



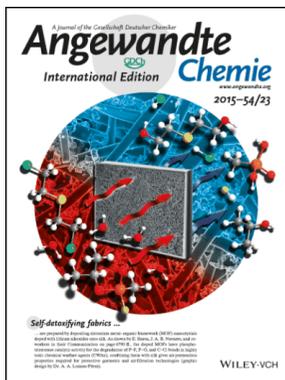
Improved CO₂ capture from flue gas by basic sites, charge gradients and missing linker defects on nickel fcu MOFs

Elena López-Maya, Carmen Montoro, Valentina Colombo, Elisa Barea, J. A. R. Navarro. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 6130-6135



Textile-metal-organic framework composites as self-detoxifying filters for chemical warfare agents

Elena López-Maya, Carmen Montoro, L. Marleny Rodríguez-Albelo, Salvador D. Aznar Cervantes, A. Abel Lozano-Pérez, Jose Luis Cenís, Elisa Barea, J. A. R. Navarro *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 6790–6794.



Defect Engineered Pores in Metal Organic Frameworks for sulfur dioxide adsorption

L. Marleny Rodríguez-Albelo, Elena López-Maya, Said Hamad, A. Rabdel Ruiz-Salvador, Sofía Calero, and Jorge A. R. Navarro. *Emviado*

