



POLÍMEROS DE COORDINACIÓN POROSOS AVANZADOS CON APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES



Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Carmen Montoro Cano
D.L.: GR 94-2014
ISBN: 978-84-9028-705-7

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN
POROSOS AVANZADOS CON
APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES**

**Programa Oficial de
Doctorado en Química**

CARMEN MONTORO CANO

Granada, 2013

La doctoranda Carmen Montoro Cano 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, que han sido citados cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 23 de Abril 2013

La Doctoranda

Fdo.: Carmen Montoro Cano

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

AGRADECIMIENTOS

Hace ya más de tres años, decidí dar un cambio a mi vida y apostar por el mundo de la investigación. A pesar de que fuera una elección difícil, la acogí con muchas ganas e ilusión, convirtiéndose en una etapa muy fructífera en mi vida, sobre todo, por las personas que se han cruzado en mi camino y que, ahora, en los momentos difíciles, se hacen más presentes.

Esta decisión no hubiese sido posible sin la oportunidad que me brindaron mis directores de Tesis, el Catedrático Jorge Rodríguez Navarro y la Prof. Elisa Barea, de poder formar parte de su grupo de investigación. Cuando volví a Granada en busca de nuevos proyectos, ellos en todo momento confiaron en mí, me han apoyado y han sido muy comprensivos. Muchas gracias por vuestros sabios consejos y por haberme permitido realizar las estancias en el extranjero que tan gratificantes han sido para mí.

Mi agradecimiento es también para el Prof. Stefan Kaskel y para el Prof. Jeffrey Long, de las Universidades de Dresde (Alemania) y Berkeley (California), por haberme acogido en sus departamentos como una más del "Grupo". Extiendo mi gratitud a mis compañeros de estancia, Irena, Nicole, Nasser, Zoey, Eric, Danna... Gracias por vuestro tiempo y dedicación, además de haber hecho que mi paso por allí fuese más agradable y enriquecedor.

Muchas gracias al Prof. Enrique Oltra, a su doctoranda Natalia Muñoz del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada y al Prof. Norberto Masciocchi, Dr. Simona Galli, Dr. Angelo Maspero y Dra. Valentina Colombo de la Università dell'Insubria, por todo su trabajo, sin ellos esta Tesis no se habría podido llevar a cabo.

Asimismo, agradezco a mis compañeras de laboratorio Fátima, Elsa, Sara, y Elena, su incansable disposición, su ayuda, su amistad y sobre todo su ánimo. Ana, Chiqui, Laura, Elsa, Silvia, Cala, Noelia, Fernando, Víctor..., las nuevas

adquisiciones María y Quique, muchas gracias a todos por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

Quiero agradecer también al resto de compañeros del departamento de Química Inorgánica su amabilidad y, en especial a los Catedráticos Javier López y María Domingo, por introducirme en el mundo de la Cromatografía de gases. Por supuesto no debo de olvidar a Antonio de la Torre y a M^a Carmen, por su trabajo eficiente, por estar siempre ahí y porque sin ellos el día a día del departamento sería diferente.

Agradezco la colaboración de los Técnicos del Centro de Investigación Científica de la Universidad de Granada. En especial, gracias a Alí Haidour Benamin, M^a Esther Honorato Gutiérrez, a Alfredo Molina Quesada, a Miguel Ángel Salas Peregrín y a Salvador Lara por su amabilidad y su trabajo. Asimismo, extiendo mi agradecimiento al departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, por la disponibilidad de su instrumentación.

Gracias a mis padres Antonio y M^a Carmen por confiar y apoyar cada una de las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida. Gracias a mis hermanas Rocío y María por su alegría y por hacer que cada día sea especial. A Eusebio por su eterna paciencia y comprensión. Por quererme tal y como soy.

Finalmente, agradezco al 7^o Programa Marco de la Unión Europea (Proyecto NanoMOF), al programa COINCIDENTE del Ministerio de Defensa, al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos CTQ-2008-00037/PPQ y CTQ-2011-22787/PPQ.), a la Junta de Andalucía (proyecto P09-FQM-4981 y grupo FQM-195), a la Universidad de Granada, a la beca DAAD su financiación a lo largo de estos años.

A mi familia

INDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	9
1. GENERALIDADES DE LOS MATERIALES POROSOS	15
1.1. Introducción	17
1.2. Tipos de materiales porosos	20
1.3. PCPs: una nueva clase de materiales porosos	25
1.3.1. Diseño y síntesis de PCPs	27
1.3.2. Tipos de estructuras	30
1.3.3. Propiedades de los PCPs	34
1.3.4. Aplicaciones	35
<i>Separación y purificación de gases</i>	36
<i>Almacenamiento de gases</i>	40
<i>Catálisis heterogénea</i>	41
<i>Captura de iones radioactivos</i>	42
1.4. Técnicas de caracterización	44
1.4.1. Caracterización de las propiedades estructurales	44
1.4.2. Caracterización de las propiedades térmicas, químicas y mecánicas	45
1.4.3. Caracterización textural de la superficie	48
1.5. El proceso de adsorción	49
1.5.1. Importancia de la adsorción	49
1.5.2. Definiciones genéricas	50
1.5.3. Fisisorción y quimisorción	51
1.5.4. Isotermas de adsorción	52
1.5.5. Interpretación de las isotermas de adsorción	54
<i>Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i>	55
<i>Ecuación de Dubinin-Radushkevich</i>	56
1.5.6. Métodos para la determinación de las entalpías de adsorción	58
<i>Métodos isostéricos</i>	59
<i>Métodos cromatográficos</i>	60

1.6. Nuestra investigación: aplicaciones	66
1.6.1. Diseño del tamaño y de la forma del poro	68
1.6.2. Diseño de la funcionalidad de los poros	69
<i>Coordinación de los centros metálicos insaturados</i>	70
<i>Coordinación química de los ligandos orgánicos</i>	71
1.7. Objetivos	74
1.8. Referencias bibliográficas	76
2. MOFs PARA LA PROTECCIÓN: PURIFICACIÓN DEL AIRE	81
2.1. Introducción	83
2.1.1. Protección frente a Compuestos Orgánicos Volátiles	86
2.1.2. Protección frente a agentes de guerra química	87
<i>Tipos de agentes de guerra química</i>	89
2.1.3. Materiales actuales para la protección	92
2.2. Síntesis de una estructura robusta e hidrofóbica análoga a la del MOF-5	99
2.2.1. Discusión de resultados	101
<i>Síntesis y caracterización estructural</i>	101
<i>Ensayos de estabilidad térmica</i>	103
<i>Ensayos de estabilidad mecánica</i>	104
<i>Ensayos de estabilidad química</i>	106
<i>Propiedades de adsorción</i>	108
2.3. Serie isorecticular superhidrofóbica de MOFs	110
2.3.1. Discusión de resultados	114
<i>Síntesis y caracterización estructural</i>	114
<i>Ensayos de estabilidad térmica</i>	121
<i>Ensayos de estabilidad mecánica</i>	125
<i>Ensayos de estabilidad química</i>	127
<i>Propiedades de adsorción</i>	128
2.4. Aplicación de MOFs en captura de COVs	134
2.4.1. Discusión de resultados	135
<i>Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa</i>	135

<i>Medidas de la cinética de adsorción de COVs</i>	138
<i>Experimentos de adsorción dinámica. Curvas de ruptura</i>	142
2.5. Conclusiones	144
2.6. Referencias bibliográficas	149
3. PCPs PARA LA SEPARACIÓN DE GASES DE INTERÉS INDUSTRIAL Y MEDIOAMBIENTAL	153
3.1. Introducción	155
3.1.1. Captura de CO ₂ en puntos estacionarios	157
3.1.2. Regeneración del material adsorbente	161
3.1.3. Materiales actuales para la captura de CO ₂	163
3.2. Impacto de la funcionalización de los espaciadores orgánicos para la captura de CO ₂	170
3.2.1. Discusión de resultados	172
<i>Síntesis y caracterización estructural</i>	172
<i>Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR)</i>	177
<i>Ensayos de estabilidad térmica</i>	179
<i>Propiedades de adsorción</i>	185
3.3. Funcionalización de los centros metálicos de un PCP con aminas bifuncionales	195
3.3.1. Discusión de resultados	196
<i>Síntesis y caracterización estructural</i>	196
<i>Funcionalización de los centros metálicos</i>	199
<i>Ensayos de estabilidad térmica</i>	201
<i>Ensayos de estabilidad mecánica</i>	202
<i>Propiedades de adsorción</i>	205
3.4. Conclusiones	219
3.5. Referencias bibliográficas	223
CONCLUSIONES	227
CONCLUSIONS	231
ANEXO A- Detalles experimentales	237
ANEXO B- Lista de publicaciones relacionadas con esta tesis	265

RESUMEN

La importancia de las aplicaciones de los materiales porosos clásicos tales como, zeolitas, carbones activos, alúminas, etc., ha hecho que este tipo de materiales sea el centro de atención de numerosos laboratorios de investigación, tanto de la industria como académicos, con el fin de desarrollar nuevos compuestos porosos capaces de mejorar las propiedades de los anteriormente mencionados. Fruto de este esfuerzo, 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. La principal ventaja de este nuevo tipo de materiales con respecto a los materiales clásicos, como carbones activos o zeolitas, reside, entre otras cosas, en su capacidad de diseño racional. Este hecho puede ser atribuido a varias razones: *i)* normalmente, la síntesis de los MOFs se lleva a cabo en condiciones suaves, lo que implica que los procedimientos sintéticos sean fácilmente controlables; *ii)* existen infinitas combinaciones de iones metálicos y ligandos orgánicos; *iii)* una combinación de un ligando orgánico rígido y de una unidad de construcción inorgánica con la geometría adecuada da lugar a un esqueleto estructural específico; *iv)* las estructuras y las propiedades de los MOFs se pueden modular sin necesidad de cambiar la conectividad y la topología de la red, mediante el diseño pre-sintético de los ligandos y la modificación post-sintética de los centros metálicos o de los ligandos. La aplicación de estos principios, permite la optimización del tamaño y de la funcionalización de los poros de los MOFs, lo que permite desarrollar materiales para aplicaciones específicas como, por ejemplo, el almacenamiento, separación y purificación de gases, catálisis heterogénea selectiva, liberación controlada de fármacos, etc.

No obstante, estos sistemas también presentan algunas desventajas como son su baja estabilidad térmica, química y mecánica relacionada con la naturaleza, generalmente, lábil de los enlaces de coordinación metal-ligando y, una baja escalabilidad debido al alto coste de síntesis. Como consecuencia, antes de establecer la posible aplicación práctica de un MOF sintetizado, es necesario llevar a cabo un estudio profundo sobre la estabilidad del sistema.

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral, fruto del esfuerzo y de la colaboración de varios grupos de investigación complementarios, trata de la síntesis y caracterización de polímeros de coordinación porosos (PCPs) avanzados, útiles en aplicaciones medioambientales. En concreto, se han estudiado los siguientes aspectos: *i)* uso de PCPs para la separación y captura de CO₂ de mezclas complejas procedentes de procesos de combustión industrial; y *ii)* empleo de PCPs altamente hidrofóbicos para la captura de compuestos orgánicos volátiles nocivos (modelos de agentes de guerra química). Debe destacarse que, se ha realizado un especial esfuerzo por obtener sólidos de alta estabilidad térmica, mecánica y química, con el objetivo de que pudieran ser útiles en aplicaciones en condiciones reales. Todos los compuestos presentados en este trabajo han sido sintetizados en nuestro laboratorio o en colaboración con el grupo del Profesor Norberto Masciocchi de la Universidad de Insubria (Como, Italia). La caracterización estructural y térmica de los PCPs aislados también se ha hecho en colaboración con el citado grupo. La caracterización de las propiedades químicas, mecánicas y texturales de los MOFs estudiados ha sido realizada íntegramente por nuestro grupo de investigación de la Universidad de Granada. En especial, debe destacarse que la evaluación de las características texturales de los PCPs sintetizados se ha llevado a cabo utilizando numerosas técnicas de adsorción avanzadas, tales como: medidas de isothermas de adsorción de gases sonda (N₂ a -196 °C o CO₂ a -78, 0, 25 y 50 °C), medida de las isothermas de adsorción de agua -realizadas gracias a la estancia de tres meses que realicé en el grupo del Profesor Stefan Kaskel de la Universidad de Dresde (Alemania)-, medidas de cromatografía de gas inversa a temperatura variable, medidas en continuo de curvas de ruptura de mezclas de gases y medidas de la cinética de adsorción de compuestos orgánicos volátiles.

En concreto, como se mencionó anteriormente, nuestra investigación se ha centrado en dos aplicaciones de los PCPs de gran impacto social: *i*) purificación de aire (Capítulo 2); *ii*) separación de gases de interés industrial y medioambiental (Capítulo 3).

La protección personal y medioambiental contra emisiones fortuitas o deliberadas de compuestos químicos tóxicos a la atmósfera es sin duda, una gran preocupación social. Particularmente, la protección frente a compuestos extremadamente tóxicos como los agentes de guerra química (por ejemplo: el gas nervioso Sarín o el gas vesicante Mostaza) son de un gran interés. En este sentido, la disponibilidad de nuevos materiales capaces de detectar, capturar o descomponer este tipo de agentes tóxicos es un objetivo muy importante. En este contexto, en el capítulo 2, se presentan una serie de PCPs con cavidades de naturaleza hidrofóbica de los que se estudia su potencial aplicación en la captura de compuestos orgánicos volátiles (COVs) con el objetivo de desarrollar nuevos adsorbentes que pudieran implementarse en sistemas avanzados de purificación de aire (membranas, filtros de máscaras de gas y tejidos protectores).

En los apartados 2.2 y 2.3, se muestra, respectivamente, la preparación y caracterización del sistema $[Zn_4O(4\text{-carboxi-3,5-dimetilpirazol})_3]$ ($[Zn_4O(\text{dmcapz})_3]$) que posee una estructura análoga a la del MOF-5 y de la serie isorreticular de MOFs de fórmula general $[Ni_8(OH)_4(OH_2)_2(L)]$ (H_2L1 = ácido 1*H*-pirazol-4-carboxílico; H_2L2 = ácido 4-(1*H*-pirazol-4-il)benzoico, H_2L3 = 4,4'-benceno-1,4-diilbis(1*H*-pirazol); H_2L4 = 4,4'-buta-1,3-diino-1,4-diilbis(1*H*-pirazol), H_2L5 = 4,4'-(benceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), H_2L5-CH_3 = 4,4'-(2,5-dimetilbenceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), H_2L5-CF_3 = 4,4'-(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil]diitino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol)) para la que se han diseñado una serie de ligandos espaciadores lineales de longitud creciente basados en el heterociclo pirazolato y con diferentes funcionalizaciones (presencia de grupos carboxilato, anillos benceno, dimetilbenceno, bis(trifluorometil)benceno, but-1,3-diino). El uso de este tipo de ligandos espaciadores nos ha permitido demostrar, por una parte, la posibilidad de construir de una serie isorreticular de materiales porosos con cavidades de tamaño creciente y diferente polaridad, y, por otra, que los enlaces M-

N(pirazolato) dan lugar a una alta estabilidad de los MOFs resultantes frente a la hidrólisis.

Debido a la robustez de los enlaces M–N(pirazolato) no ha sido posible obtener cristales de tamaño suficiente para resolver las estructuras de los PCPs aislados mediante cristalografía de rayos X en monocristal por lo que, ha sido necesario el empleo de métodos de difracción de rayos X en polvo (colaboración con el grupo del Profesor Masciocchi). Debe destacarse que los PCPs obtenidos se caracterizan por poseer porosidad permanente y una elevada superficie específica (hasta 2200 m²/g en [Ni₈(OH)₄(OH₂)₂(L5-CF₃)₆] (L5-CF₃ = 4,4'-(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil)diitetino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol))). Asimismo, tienen una alta estabilidad térmica (> 300°C) y química (estables en disolventes orgánicos comunes a reflujo, en agua y en disoluciones ligeramente ácidas o básicas), así como una elevada hidrofobicidad. Algunos de ellos presentan también una elevada estabilidad mecánica cuando son sometidos a presiones superiores a 0.2 GPa -[Ni₈(L4)₆] (L4 = 4,4'-buta-1,3-diino-1,4-diilbis(1*H*-pirazol)) es estable incluso cuando es sometido a una presión de 0.4 GPa lo que permite el moldeado de estos materiales sin necesidad de añadir otros aglutinantes. De acuerdo con estas características, se ha estudiado el posible uso de estos sistemas en procesos de purificación de aire simulando condiciones ambientales reales en las que la humedad siempre va a estar presente y va a ser un fuerte competidor del adsorbato de interés durante el proceso de adsorción. En concreto, se ha estudiado la eficiencia de estos sistemas en la captura de compuestos orgánicos volátiles tóxicos entre los que se incluyen análogos de agentes de guerra química -dietilsulfuro (DES, modelo del gas Mostaza) y diisopropilfluorofosfato (DIFP, modelo del gas Sarín)-. Asimismo, con objeto de validar la bondad de los resultados, estos se han comparado frente a materiales estándar, tales como el MOF [Cu₃(btc)₂], con centros de coordinación insaturados, así como con el carbón activo de alta hidrofobicidad Blücher-101408, implementado en los sistema de filtrado Saratoga® de última generación. Los resultados obtenidos muestran que la especie [Zn₄O(dmcapz)₃] es la más adecuada para la captura de simulantes del gas nervioso Sarín (DIFP) mientras que el material altamente hidrofóbico

$[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ (L5-CF₃ = 4,4'-(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil)diitino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol)) es el compuesto que presenta un mejor comportamiento frente a la captura eficiente y selectiva del modelo de gas Mostaza (DES). Debe destacarse que los resultados mencionados se han obtenido trabajando en condiciones operativas extremas (80 % de humedad relativa).

Otro de los problemas que preocupan a la sociedad actual, es el cambio climático, causado, especialmente, por la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero. Una de las principales medidas que se plantean para remediar este problema es la captura de CO₂ procedente de las emisiones de plantas industriales. En este sentido, el capítulo 3 presenta dos estrategias diferentes para optimizar las propiedades adsorbentes de los PCPs frente a la captura de este gas. La primera de ellas se basa en la funcionalización pre-sintética de los PCPs mediante la elección adecuada de grupos funcionales activos de los ligandos orgánicos que sean capaces de interactuar con el CO₂. La segunda estrategia consiste en la funcionalización post-sintética de matrices porosas con centros de coordinación insaturados para aumentar la capacidad y la selectividad de adsorción de CO₂.

La primera de las estrategias, presentada en el apartado 3.2, trata sobre el estudio del efecto de la introducción de grupos funcionales polares adecuados en el espaciador orgánico 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (H₂BDP), con la consiguiente obtención de dos series de MOFs isoestructurales [MBDP_X] (M= Zn²⁺ y Ni²⁺; X= -H, -NO₂, -NH₂, -OH), para su aplicación en la captura de CO₂ de mezclas de gases complejas. Todos los materiales se han caracterizado combinando diversas técnicas, para asegurar la presencia del grupo funcional deseado en el espaciador orgánico y para confirmar la naturaleza isorecticular y la estabilidad de las redes sintetizadas. Los resultados obtenidos muestran que la funcionalización no mejora la selectividad de adsorción en la resolución de mezclas complejas de gases de polares (CO₂/C₂H₂). Sin embargo, esta estrategia si es adecuada para la resolución de mezclas de gases que contienen moléculas con polaridades diferentes (N₂/CO₂; CH₄/CO₂). Así, se ha demostrado que la capacidad de

adsorción del CO₂ se ve claramente incrementada por la introducción de grupos NH₂ en los espaciadores orgánicos de las matrices porosas.

La segunda de las estrategias, presentada en el apartado 3.3, detalla el estudio llevado a cabo sobre la funcionalización de los centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas del sistema [Cu₃(btc)₂] con diferentes aminas bifuncionales (etano-1,2-diamina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina) con el objetivo de incrementar la interacción del sistema con moléculas de CO₂. Todos los materiales funcionalizados se han caracterizado utilizando diversas técnicas y los resultados se han comparado con los del PCP original. Los experimentos llevados a cabo sobre cada una de las muestras, para comprobar si el efecto de la funcionalización mejora la capacidad de adsorción de CO₂, ponen de manifiesto que la especie funcionalizada con la 3-(aminometil)piridina es la que proporciona mejores resultados. Esto se debe, probablemente, a una interacción cooperativa de las moléculas de CO₂ con los grupos amino y los centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas. Asimismo, en este caso, la interacción con el H₂O disminuye con respecto al [Cu₃(btc)₂] original como consecuencia del bloqueo de la mayoría de las posiciones de coordinación insaturadas. Por tanto, vuelve a ponerse de manifiesto que, la funcionalización mejora la interacción con el CO₂ sin que lleve asociado un incremento en la interacción con el adsorbato altamente competitivo, H₂O. Finalmente, hay que indicar que el proceso de adsorción de CO₂ en estos compuestos es completamente reversible por lo que, los adsorbentes pueden ser regenerados fácilmente con un coste energético muy bajo, simplemente calentándolos a 80 °C durante 1 hora en un flujo continuo de aire.

Resumiendo, el estudio de las propiedades adsorbentes mediante medidas de isothermas de adsorción, medidas de cromatografía de gas inversa y de curvas de ruptura, nos ha permitido demostrar en esta Tesis Doctoral que, es posible modular las propiedades adsorbentes de MOFs consiguiendo mejorar, en algunos casos, las propiedades de otros materiales porosos convencionales. Este hecho abre una puerta hacia la investigación de nuevos polímeros de coordinación porosos avanzados que sustituyan a los materiales

clásicos en sus aplicaciones convencionales, disminuyendo así los costes y, en definitiva, mejorando los procesos.

SUMMARY

The importance of the applications of classical porous materials, such as zeolites, activated carbons and alumina, etc., attracts the attention of many industrial and academic research laboratories in order to develop novel materials with improved properties. The result of this effort was the development, in the 90's, of a new class of compounds known as Porous Coordination Polymers (PCPs, also called MOFs: Metal Organic Frameworks). MOFs are characterized by frameworks built from metal ions interconnected by organic linkers, giving rise to an ordered structure of channels and cavities accessible to guest molecules. The main advantage of this new class of materials, with respect to the classical ones (activated carbons or zeolites), lies on their rational design. This can be attributed to several reasons: *i)* the synthesis of MOFs is usually carried out in mild conditions, which means that the synthetic conditions are easily controlled; *ii)* there are infinite combinations of organic ligands and metal fragments; *iii)* a certain combination of a rigid organic ligand and a metal fragment with the appropriate coordination geometry always produces a specific framework; *iv)* within a narrow definition of MOFs, using the reticular synthesis approach, researchers can tune the structures and properties of MOFs without changing the connectivity or topology through the pre-synthetic or post-synthetic design of ligands and/or metal centres. The application of these principles let us optimize the pore structure, the functional groups and other MOFs properties for specific applications, such as gas storage, separation and purification, heterogeneous catalysis, drug delivery, etc.

However, these materials have also some disadvantages like a low thermal, chemical and mechanical stability, related to the quite labile Metal–Ligand coordination bond and the low scalability due to the high cost of the synthesis. So, before establishing the possible practical application of the synthesized MOF, it is necessary to carry out a deep study about the stability of the system.

The work presented in this PhD Thesis, as a result of the effort and collaboration of some complementary research groups, is based on the synthesis and characterization of advanced porous coordination polymers (PCPs), for practical environmental applications. Specifically, we have studied the following aspects: *i*) use of PCPs for the separation and capture of CO₂ from complex gas mixtures from industrial combustion processes, and *ii*) the use of highly hydrophobic PCPs to capture harmful volatile organic compounds (models of chemical warfare agents). It should be noted that a great effort has been made in order to get solids with a high thermal, mechanical and chemical stability, useful for applications in real conditions. All the compounds presented in this work have been synthesized in our laboratories or in collaboration with the group of Professor Norberto Masciocchi from the University of Insubria (Como, Italy). The structural and thermal characterization of the isolated PCPs has also been performed in collaboration with this group. The chemical, mechanical and textural characterization of the isolated MOFs has been completely accomplished by our research group at the University of Granada. In particular, it should be pointed out that the evaluation of the textural properties of the PCPs was carried out using numerous advanced adsorption techniques, such as solid-gas adsorption experiments involving different probe gases (N₂ or CO₂ at 77 to 195 K, 273, 298, 323 K), water adsorption isotherm measurements -thanks to the three-month stay that I made in the group of Professor Stefan Kaskel, University of Dresden (Germany)-, pulse gas chromatography at variable temperature and measurement of the breakthrough curves and kinetics of adsorption of volatile organic compounds.

In particular, as mentioned above, our research was focused on two applications of great social interest: *i*) air purification (Chapter 2); *ii*) separation of gases of industrial and environmental interest (Chapter 3).

Personal and environmental protection against fortuitous or deliberate emissions of harmful chemical compounds into the atmosphere is certainly of major social concern. Particularly, protection against readily accessible chemical warfare agents (such as, Sarin nerve gas and Mustard vesicant gas) is definitely necessary. In this regard, the availability of high performance materials for sensing, capturing, or decomposing chemical warfare agents is of

undoubted interest. In this context, in chapter 2, we present a series of PCPs with hydrophobic cavities for potential applications in the capture of volatile organic compounds (VOCs) in order to develop new adsorbents that may be implemented in advanced air purification systems (membranes, filters gas masks and protective tissues).

In sections 2.2 and 2.3, we show the preparation and characterization of $[\text{Zn}_4\text{O}(4\text{-carboxy-3,5-dimethylpyrazol})_3]$ ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$), an analogue of MOF-5, and the isorecticular series of MOFs $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L})]$ (shortened as $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$) ($\text{H}_2\text{L1} = 1H\text{-pyrazole-4-carboxylic acid}$; $\text{H}_2\text{L2} = 4\text{-(1}H\text{-pyrazole-4-yl)benzoic acid}$; $\text{H}_2\text{L3} = 4,4'\text{-benzene-1,4-diylbis(1}H\text{-pyrazole)}$, $\text{H}_2\text{L4} = 4,4'\text{-buta-1,3-diyne-1,4-diylbis(1}H\text{-pyrazole)}$; $\text{H}_2\text{L5} = 4,4'\text{-(benzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diylbis(1}H\text{-pyrazole)}$; $\text{H}_2\text{L5-CH}_3 = 4,4'\text{-(2,5-dimethylbenzene-1,4-diyl)diethyne-2,1-diylbis(1}H\text{-pyrazole)}$, $\text{H}_2\text{L5-CF}_3 = 4,4'\text{-}[\{2,5\text{-bis(trifluoromethyl)benzene-1,4-diyl}]\text{diethyne-2,1-diyl}\}\text{bis(1}H\text{-pyrazole)}$), for which we have previously designed a series of linear organic linkers with increasing length based on the pyrazolate heterocycle and containing different functionalizations (carboxylate groups, benzene rings, dimethylbenzene, bis (trifluoromethyl) benzene, but-1,3-diyne). The use of this kind of organic linkers allowed us to show: *i*) the possibility of building an isorecticular series of porous materials with cavities of increasing size and different polarity, and, *ii*) the use of M–N(pyrazolate) bonds gives rise to MOFs with high stability against hydrolysis.

Due to the robustness of the M–N(pyrazolate) bonds, it has not been possible to obtain crystals of the proper size to solve the structures of the isolated PCPS by single crystal X-ray crystallography. For this reason, it has been necessary to extensively use X-ray powder diffraction (in collaboration with the group of Professor Masciocchi) in order to perform the structural characterization of the new PCPs. It should be noted that the PCPs presented in this Thesis possess permanent porosity and high specific surface areas (up to $2200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ ($\text{L5-CF}_3 = 4,4'\text{-}[\{2,5\text{-bis(trifluoromethyl)benzene-1,4-diyl}]\text{diethyne-2,1-diyl}\}\text{bis(1}H\text{-pyrazole)}$)). Moreover, they also have high thermal and chemical stability ($> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ and stable in common organic solvents under reflux, in water and in slightly acidic or basic solutions), and high hydrophobicity. Some of them also exhibit high

mechanical stability after the application of pressures up to 0.2 GPa [$\text{Ni}_8(\text{L4})_6$] ($\text{H}_2\text{L4} = 4,4'$ -buta-1,3-diyne-1,4-diylbis(*1H*-pyrazole)) is stable up to 0.4 GPa. This interesting property allows the modelling of these materials without the necessity of adding other binders. According to these features, we have studied the potential use of these systems in air purification processes simulating real environmental conditions, where moisture will always be present as a strong competitor of the adsorbate of interest during the adsorption process. Specifically, we have studied the efficiency of these systems in the capture of harmful volatile organic compounds like analogues of chemical warfare agents - diethylsulfide (DES, Mustard gas model) and diisopropylfluorophosphate (DIFP, Sarin gas model)-. Furthermore, in order to assess the significance of the results, they were compared against standard materials such as $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$, a MOF with coordinative unsaturated metal sites, as well as the activated carbon Blücher-101408 employed in the state-of-the-art Saratoga® filtering systems. The results show that the $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ species is best suited for the capture of the nerve agent Sarin gas analogue (DIFP), while the most hydrophobic material $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)]$ ($\text{L5-CF}_3 = 4,4'$ -{[2,5-bis(trifluoromethyl)benzene-1,4-diyl]diethyne-2,1-diyl}bis(*1H*-pyrazole)) shows the best performance for the selective capture of diethylsulfide (DES). It should be highlighted that the above results have been obtained under extreme conditions (80% relative humidity).

Another issue of concern to the society is climate change, caused in particular by greenhouse gases emissions. In order to tackle this problem, the removal of CO_2 from flue gas before emission into the atmosphere has been proposed. In this regard, chapter 3 presents two different strategies to optimize the adsorptive properties of PCPs versus the capture of CO_2 . The first one is based on the pre-synthetic functionalisation of PCPs by the appropriate choice of active functional groups in organic ligands that are capable of interacting with CO_2 . The second strategy consists in the post-synthetic functionalisation of the coordinatively unsaturated open metal sites to increase the capacity and selectivity for CO_2 adsorption.

The first strategy, presented in section 3.2, deals with the study of the effect of the introduction of suitable polar functional groups in the organic ligand

1,4-bis(1*H*-pyrazol-4-yl)benzene (H₂BDP), to obtain two series of isostructural pyrazolate-based frameworks [MBDP_X] (M = Ni²⁺, Zn²⁺, X = -H, -NO₂, -NH₂, -OH), for CO₂ capture from complex gas mixtures. All [MBDP_X] materials have been characterized combining different techniques to prove the presence of the functional groups in the organic spacers, the isorecticular nature of the series and their stability. The results show that functionalisation does not improve the adsorption selectivity of the resulting porous matrixes towards gas mixtures of polar gases (i.e. CO₂/C₂H₂). However, this strategy is suitable for the resolution of gas mixtures containing molecules with highly differentiated polarities (i.e., N₂/CO₂ or CH₄/CO₂). Thus, it has been shown that CO₂ adsorption selectivity is clearly increased in the case of the -NH₂ substituent.

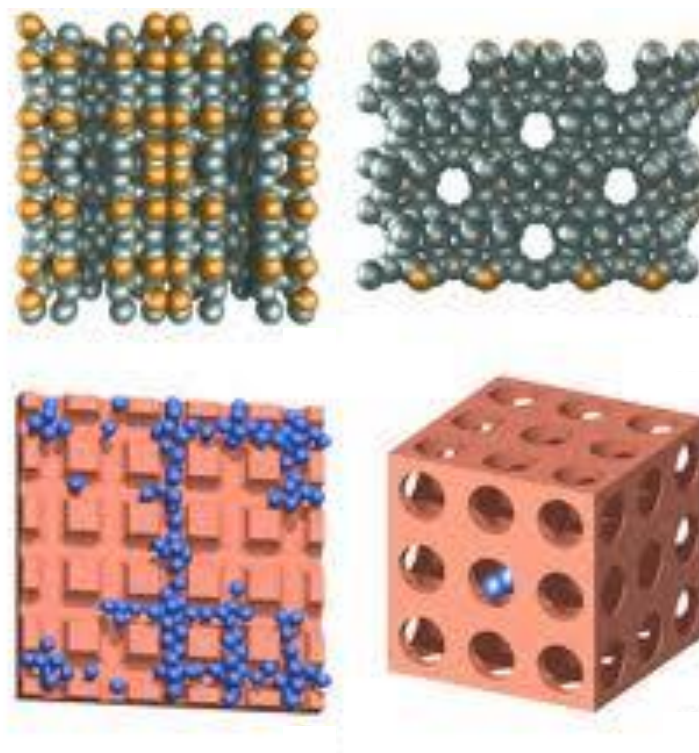
The second strategy (section 3.3) deals with the study of the effect of the functionalisation of the open metal sites in [Cu₃(btc)₂] with different bifunctional amines (ethane-1,2-diamine, 3-(aminomethyl)pyridine y 4-(aminomethyl)pyridine) in order to increase the interaction of such system with CO₂ molecules. All of the functionalized materials have been characterized using a set of techniques and the results were compared with those of the original PCP. Interestingly, the results show that the PCP functionalized with 3-(aminomethyl)pyridine shows to the best performance. This is, probably, related to CO₂ fixation by cooperative Lewis acid–base interactions with amine and an adjacent unsaturated open metal site. Also in this case, the interaction of the porous matrix with H₂O decreases with respect to [Cu₃(btc)₂] as a consequence of the blockage of open metal sites. Therefore, once again, it has been demonstrated that the PCPs' frameworks can be functionalized to improve their interaction with CO₂ without an increase in the interaction with the highly competitive adsorbate, H₂O. Finally, it should be noted that the CO₂ adsorption process on these compounds is fully reversible so that, the adsorbents can be easily regenerated at a low energy cost, simply by heating at 80 °C for 1 hour in a continuous air flow.

Summarizing, in this PhD Thesis, the investigation of the adsorptive properties of PCPs by adsorption isotherms measurements and pulse gas chromatography and breakthrough curves studies allow us to demonstrate that it is possible to modulate the adsorptive properties of MOFs overcoming, in

some cases, the properties of other conventional porous materials. This fact paves the way for the research of new advanced porous coordination polymers to replace traditional materials in conventional applications, thereby reducing costs and improving processes.

Capítulo 1

Generalidades de los materiales porosos



1.1. Introducción

En los últimos 50 años, se ha despertado un gran interés por la investigación sobre materiales porosos de naturaleza inorgánica (zeolitas, carbones activos, sílices mesoporosas, etc.) debido a sus potenciales aplicaciones en disciplinas tan variadas, tales como: agricultura, química, medicina, ciencia de materiales, ingeniería del petróleo, etc. (Figura 1.1). En general, este tipo de materiales se utilizan en diversos procesos industriales como: adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, catalizadores o soportes catalíticos, tamices moleculares para la separación de compuestos, aerogeles, espumas, etc.¹ Debe destacarse que en la propia naturaleza, existen materiales porosos cuya morfología y propiedades son interesantes desde el punto de vista fisiológico o biológico como son: la piel, el cabello, los huesos, los pulmones, el coral, las esponjas marinas, etc.



Figura 1.1. Representación de algunas de las aplicaciones de los sólidos porosos.

CAPÍTULO 1

A pesar de que los sólidos porosos poseen una variada composición química, todos ellos tienen en común que están formados por una matriz sólida en cuyo interior se encuentran una serie de poros o huecos, generalmente interconectados, lo que da lugar a una red que permite la difusión de diversas moléculas a través de su estructura. Este hecho hace que, presenten una alta relación superficie/masa y que, por tanto, en este tipo de compuestos, predominen las propiedades superficiales que los diferencian de los sólidos densos.

El tamaño de poro en compuestos porosos viene dado por la anchura de poro. Cuando la geometría del poro está bien definida esta anchura se asigna a la distancia entre dos paredes opuestas. En caso contrario, el tamaño de poro efectivo se considera la dimensión más pequeña. Sin embargo, la forma de los poros suele ser irregular por lo que, normalmente, no se habla de una medida precisa de dichos poros sino de una distribución del tamaño de los mismos.

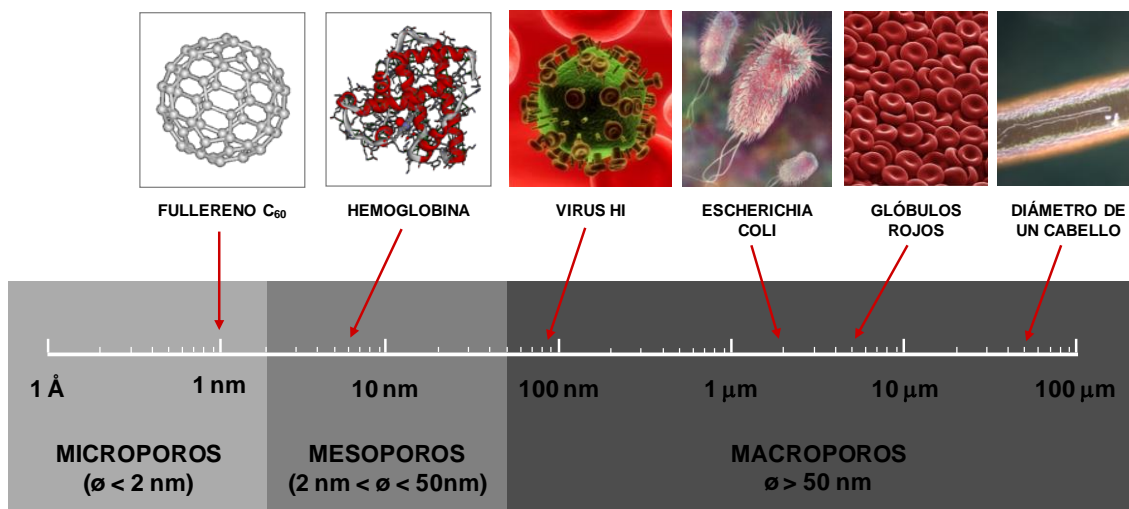


Figura 1.2. Escala de comparación de tamaños.

Una clasificación de los poros, según la distribución de su tamaño, fue propuesta originalmente por Dubinin² y, posteriormente, adoptada oficialmente por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)³. Según esta clasificación, los materiales porosos pueden ser clasificados en tres grupos (Figura 1.2):⁴

GENERALIDADES DE LOS MATERIALES POROSOS

- Microporos: el diámetro del poro es inferior a 2 nm. Una clasificación más precisa distingue dos tipos de microporos: estrechos o ultramicroporos (hasta 0.7 nm) y anchos o supermicroporos (de 0.7 a 2 nm). Siendo las zeolitas el ejemplo más importante de materiales que contienen poros de esta dimensión.
- Mesoporos: poros con anchuras comprendidas entre 2.0 y 50 nm. Por ejemplo, aerogeles, arcillas apiladas y materiales mesoporosos M41S.
- Macroporos: se trata de poros con diámetros superiores a 50 nm. Como por ejemplo vidrios y espumas

Muchas de las propiedades físicas de estos materiales, como son la densidad, la conductividad térmica y la resistencia mecánica, dependen de su porosidad y de la estructura del poro puesto que, ambos factores van a tener mucha influencia en la reactividad química y en las interacciones físicas de estos sólidos con gases y líquidos. Especialmente, para aplicaciones industriales, el control de la porosidad resulta de gran importancia⁵ en el diseño de catalizadores, de adsorbentes industriales, de membranas, de materiales estructurales y de cerámicas. Por todo esto, este tipo de materiales, ha atraído desde siempre la atención de los investigadores hacia la búsqueda de espacios nanométricos y el estudio de los fenómenos que tienen lugar en su interior.

1.2. Tipos de materiales porosos

Uno de los primeros registros históricos que se tiene de un material poroso se observó sobre un papiro en Tebas (Grecia) y data del 1550 a.C.. En él, se describe el uso del carbón vegetal para tratamientos medicinales. Unos 3.000 años después, en 1756, se descubrió un nuevo material poroso en minerales naturales, la zeolita. De hecho, se puede decir que, hasta mediados de los 90 se conocían básicamente dos tipos de materiales porosos, ambos de naturaleza inorgánica: las zeolitas y los carbones.

Los carbones activos constituyen unos de los materiales carbonosos más versátiles debido, a su alta superficie específica (entendida ésta como la superficie de la interfase sólido-gas que ofrece el material a un determinado adsorbato), a su distribución polimodal de tamaño de poro, a su estructura porosa en forma de rendija y a su capacidad de presentar diferentes tipos de funcionalizaciones químicas en su superficie.⁶ Se trata de un material en el que se ha generado, por medio de diferentes tratamientos, un sistema poroso altamente desarrollado. Generalmente, el residuo carbonoso, producto de un proceso de pirólisis, se somete a una reacción con gases oxidantes (como CO_2 o aire), con vapor de agua, o con agentes químicos (como el H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH , etc.), con objeto de crear/aumentar su porosidad.⁶ Un control adecuado de los procesos de carbonización y de activación permite obtener una gran variedad de carbones activos con diferentes distribuciones de tamaño de poro y diferentes capacidades de adsorción, características que van a determinar las potenciales aplicaciones prácticas del material. Actualmente, el principal reto se centra en desarrollar carbones activos con una porosidad altamente selectiva para aplicaciones específicas, más que en conseguir una elevada capacidad de adsorción en dichos materiales.

En general, las principales aplicaciones de los carbones activos se deben a su elevada área superficial lo que permite que exista una elevada superficie de contacto sólido-fluido.⁶ Algunas de las principales aplicaciones de los carbones activos relacionadas con adsorbatos en fase gas/vapor son las

siguientes: la recuperación de disolventes, el control de las emisiones de vapores de gasolina, el control de gases industriales, la separación de gases, la eliminación de olores en depuradoras de aguas residuales o el soporte de catalizadores. También está ampliamente extendido su uso en fase líquida. En este sentido, las principales aplicaciones están relacionadas con el tratamiento de aguas (potables y residuales), la decoloración de edulcorantes, los procesos en la industria alimentaria y la purificación de productos químicos y farmacéuticos.

Debido a las múltiples aplicaciones que pueden tener los carbones activos, estos se pueden encontrar moldeados en diferentes formatos: stick, granos, pequeños trozos e incluso en forma de esponja, dependiendo del tipo de aplicación para la que sean necesarios (Figura 1.3).



Figura 1.3. Diferentes formas en las que se puede encontrar los carbones activos. (Fuente: <http://articulos.aquamillfactory.com/?p=619>)

Otro tipo de materiales inorgánicos porosos son los aluminosilicatos y los aluminofosfatos y, dentro de los aluminosilicatos, las zeolitas son, sin duda, los compuestos más estudiados.

CAPÍTULO 1

Las zeolitas son aluminosilicatos cuyo esqueleto está basado en tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que comparten todos los vértices dando lugar a estructuras tridimensionales porosas donde las cavidades nanométricas (con diámetros en el rango de los microporos) se interconectan a través de canales (Figura 1.4). La carga del esqueleto estructural aniónico se compensa con la presencia de cationes huésped que ocupan las cavidades de las zeolitas. Asimismo, suelen existir moléculas de agua de hidratación incluidas en dichas cavidades. Las zeolitas se hallan en aquellas regiones del mundo donde la actividad volcánica prehistórica ocurrió cerca del agua o, donde el agua ha estado presente por milenios desde las erupciones. En 1756, el mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt descubrió que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados parecían hervir, por lo que se les denominó zeolitas “piedra hirviente” (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra).⁵

Actualmente, se conocen 48 zeolitas naturales, y otras muchas más que han sido sintetizadas en el laboratorio. La primera vez que se sintetizó una zeolita en el laboratorio fue en la primera mitad del siglo XX.⁷

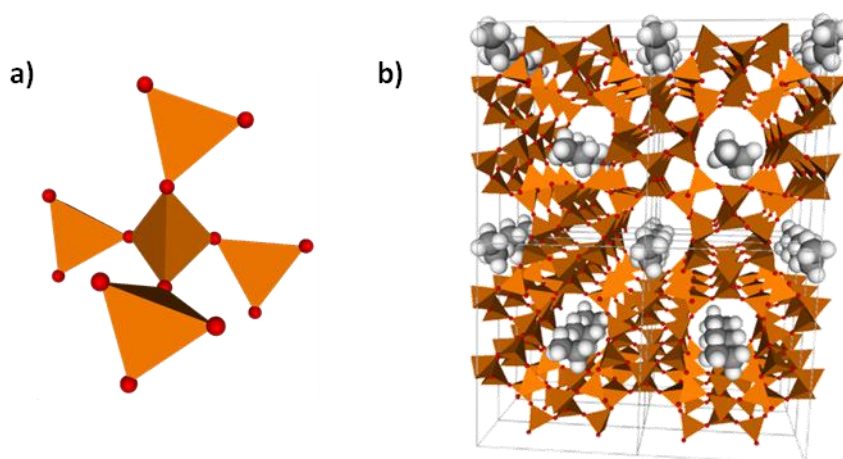


Figura 1.4. (a) Unidades de construcción tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ de las zeolitas; (b) Estructura de la zeolita sintética ZSM5 en cuyos poros se encuentran alojadas moléculas de etano.

Estos materiales microporosos cristalinos tridimensionales, de fórmula general $\text{M}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, son bastante robustos debido a su estabilidad térmica y química. En la Tabla 1.1, se muestran algunas

propiedades importantes de las zeolitas relacionadas con su tamaño de poro y su superficie específica. La porosidad que muestran estos materiales se debe a que la red permanece intacta una vez que se eliminan las moléculas de agua incluidas en las cavidades. Esta propiedad permitió que las zeolitas fueran explotadas por primera vez como tamices moleculares en separación de gases y, posteriormente, en procesos catalíticos y de intercambio iónico.

Tabla 1.1. Características generales de las zeolitas.

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Superficie interna	500 – 1000 m ² g ⁻¹
Estabilidad térmica	Desde 200 °C hasta 1000 °C

Sin embargo, la limitación del tamaño de poro de las zeolitas, reduce el uso de tamices moleculares del tipo zeolítico en aplicaciones con moléculas relativamente grandes. En este sentido, las sílices mesoporosas, con tamaños de poros mayores que las zeolitas, tienen aplicaciones como tamices moleculares mesoporosos porque permiten la difusión de moléculas más grandes como, por ejemplo, las deseables en el crackeo de fluidos catalíticos, y en conversiones químicas de medios condensados. No obstante, estos materiales porosos se caracterizan por su naturaleza amorfa, lo que implica una menor reproducibilidad en su síntesis, y exhiben una acidez más débil y una peor estabilidad térmica y química que las zeolitas convencionales.

Debe destacarse que, los carbones activos y las zeolitas han sido usados durante, aproximadamente, 3600 y 250 años, respectivamente. Ambos materiales generan un enorme impacto económico y social a nivel mundial. De hecho, se estima que, actualmente, una gran parte de la economía mundial (aprox. 350.000 millones de dólares) se basa en el uso de zeolitas microporosas en el crackeo del petróleo, en procesos de intercambio iónico para el ablandamiento del agua y en procesos de purificación y separación de gases.

CAPÍTULO 1

Sin embargo, estos materiales porosos inorgánicos clásicos poseen una serie de limitaciones, inherentes a la rigidez del esqueleto poroso y a la dificultad en la funcionalización de la superficie de sus poros.⁸ Por este motivo, en los últimos años, han aparecido numerosas investigaciones centradas en buscar nuevos materiales con propiedades que mejoren a las de los materiales ya existentes y, que permitan posibilidades tecnológicas sólo soñadas en la ciencia ficción.

1.3. PCPs: una nueva clase de materiales porosos

En vista de las limitaciones que presentan los materiales porosos inorgánicos clásicos (zeolitas y carbones activos) y, fruto del esfuerzo de numerosas investigaciones y del estudio de una gran variedad de tipos estructurales de polímeros de coordinación, en la década de los noventa, surgieron las redes metalorgánicas abiertas (Figura 1.5).⁹ Las redes metalorgánicas abiertas (MOFs, que proviene del inglés “open metalorganic frameworks”) o polímeros de coordinación porosos (PCPs) son un nuevo tipo de materiales porosos sintéticos, cristalinos basados en iones metálicos que se enlazan a espaciadores orgánicos de tal forma que se genere una red abierta accesible a moléculas huésped.^a Por tanto, estos materiales se caracterizan por presentar porosidad intrínseca. Esta característica, aunque no inédita en la química de la coordinación,¹⁰ supuso un punto de inflexión en la síntesis de nuevos polímeros de coordinación porosos capaces de mimetizar las propiedades de las zeolitas.¹¹

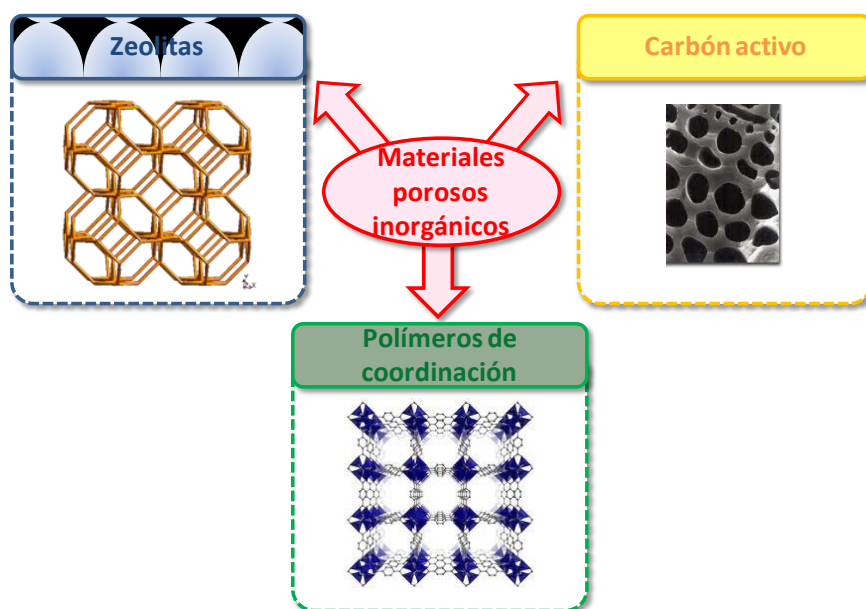


Figura 1.5. Ejemplos de materiales porosos.

^a En esta Tesis Doctoral, se utilizarán indistintamente los términos “red metalorgánica abierta” (MOF) y “polímero de coordinación poroso” (PCP).

En los últimos años, este campo de investigación ha experimentado una apreciable evolución desde su etapa inicial, centrada en la descripción de la síntesis y en la caracterización estructural y textural de este tipo de sólidos porosos, hacia un nuevo periodo en el que se busca la formación de materiales avanzados con aplicaciones¹² en campos diversos, tales como en procesos de separación y purificación de gases,¹³ catálisis heterogénea,¹⁴ aplicaciones biomédicas¹⁵ y nanomateriales.¹⁶ Por ejemplo, en 1990, los trabajos de Hoskins y Robson significaron un nuevo capítulo en el estudio de los MOFs al presentar un polímero de coordinación poroso, $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN})_4)]^{n+}$ ($\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN} = 4,4',4'',4'''$ -tetracianotetrafenilmetano), capaz de intercambiar aniones.¹⁷ Por otro lado, las propiedades catalíticas del polímero de coordinación bidimensional $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ (4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina) fueron estudiados por Fujita y sus colaboradores en 1994.¹⁸ En 1995, Yaghi¹⁹ y Moore²⁰ demostraron la adsorción de moléculas huésped en polímeros de coordinación, $[\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2/3\text{NC}_5\text{H}_5]$ y $[\text{Ag}(1,3,5\text{-tris}(3\text{-etinilbenzonitrilo})\text{benceno})(\text{CF}_3\text{SO}_3)] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Posteriormente, en 1997, el interés del profesor Susumu Kitagawa por este campo, hizo que, mediante técnicas de adsorción, consiguiera demostrar la porosidad permanente en ciertos compuestos de coordinación.²¹ En consecuencia, surgieron este nuevo tipo de materiales porosos, llamados polímeros de coordinación porosos (PCPs) o redes metalorgánicas abiertas (MOFs).²² Siguiendo la tradición de la ciencia de las zeolitas, algunos investigadores han nombrado a estos materiales según el acrónimo del laboratorio donde han sido sintetizados, como por ejemplo la serie MILs (Materiales del Instituto de Lavoisier), HKUST (Universidad de Ciencias y Tecnología de Hong Kong), TUD (Universidad Técnica de Dresde), etc.

Los MOFs poseen algunas características que mejoran las de los materiales microporosos convencionales (ej. zeolitas y carbones activos)²³ como por ejemplo:

- estructuras porosas flexibles y bien ordenadas que muestran comportamientos dinámicos en respuesta a moléculas huésped;

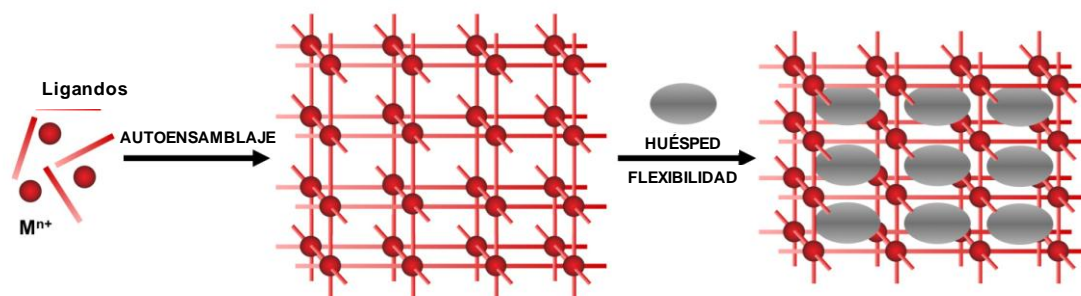
- son sistemas de fácil diseño (uso de diferentes iones, ligandos, carácter funcionalizable de las superficies de los canales), lo que permite modular sus propiedades de reconocimiento molecular y de catálisis selectiva;
- cristalinidad y monodispersión de tamaños de poro;
- un esqueleto estructural que, gracias a la presencia de iones metálicos, es responsable de propiedades físicas como magnetismo, conductividad y características ópticas;
- elevada porosidad (hasta el 90% de volumen libre) y enormes áreas superficiales. Por ejemplo, se ha publicado el caso del MOF-177 [$Zn_4O(1,3,5\text{-bencenotribenzoato})_2$] cuya superficie específica alcanza los $5640\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y del MIL-101 [$Cr_2(\text{benceno-1,4-dicarboxilato})_3$] superior a $5900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.²⁵

Estos sistemas también poseen algunas desventajas, en comparación con las zeolitas y carbones activos, como son una baja estabilidad térmica, química y mecánica, en muchos casos relacionada con la naturaleza débil del enlace M–L, y una baja escalabilidad debido al alto coste de síntesis. A pesar de ello, la enorme serie de características inusuales de los PCPs ha suscitado el interés de un gran número de investigadores, tanto del mundo académico²⁶ como industrial, hacia la búsqueda de materiales de este tipo mejorados y con potenciales aplicaciones prácticas.²⁷ Numerosas revisiones bibliográficas recogen el rápido desarrollo de las investigaciones llevadas a cabo en este campo. Las más conocidas son las de S. Kitagawa²⁸, O. M. Yaghi²⁹ y G. Férey^{26b}, que muestran la diversidad estructural y la elevada variedad de propiedades que pueden presentar los PCPs.

1.3.1 Diseño y síntesis de PCPs

A diferencia de otros materiales porosos sintéticos como, por ejemplo, las zeolitas,³⁰ que, en general, se preparan empleando moléculas plantilla o agentes directores de estructura, los poros y cavidades de los MOFs, están determinados en gran medida por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, de los fragmentos metálicos y de

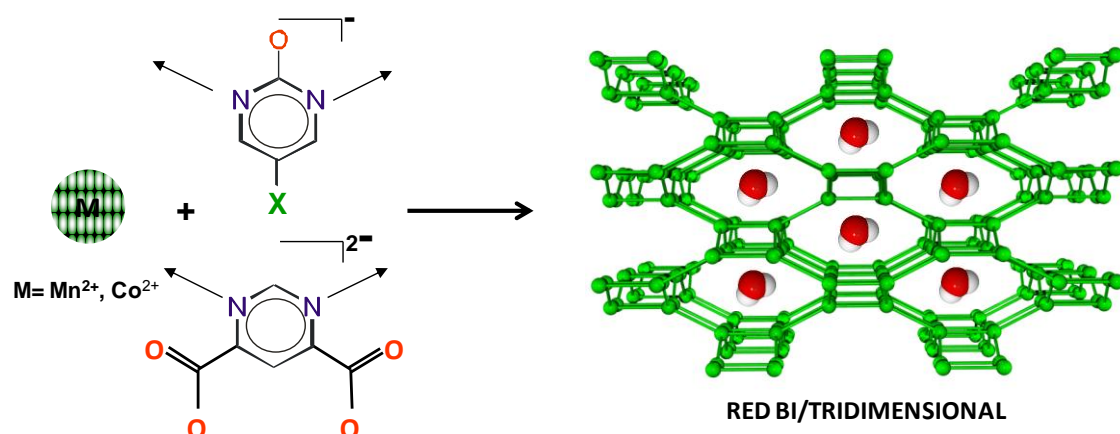
los ligandos orgánicos y en una menor medida por el efecto estabilizador del disolvente atrapado en la estructura porosa resultante (Esquema 1.1).



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

Generalmente, la estrategia de síntesis de PCPs consiste en hacer reaccionar iones metálicos de la primera o de la segunda serie de transición o de la serie de los lantánidos con ligandos orgánicos espaciadores. En cuanto a la metodología de reacción, se emplean tanto métodos convencionales (combinación directa de los iones metálicos y de los ligandos orgánicos en el disolvente adecuado), como no convencionales (métodos solvotermales, síntesis mediada por microondas, reacciones en estado sólido inducidas por temperatura o presión).

Es interesante destacar que en muchos casos, se pueden llegar a reproducir estructuras de sólidos porosos clásicos. Así, con ligandos de tipo pirimidina se ha puesto de manifiesto que los puentes M–pirimidina–M, de forma análoga a los puentes M–imidazolato–M, son capaces de reproducir el ángulo de enlace Si–O–Si de las zeolitas dando lugar a una amplia variedad de estructuras zeotípicas también conocidas como ZIFs.³¹ En el Esquema 1.2, se muestra un ejemplo de cómo se formaría la red estructural a partir de un ion metálico y de un ligando de tipo pirimidina y de cómo se alojarían en los huecos las moléculas del disolvente utilizado en la reacción de síntesis.²⁶



Esquema 1.2. Síntesis de PCPs zeomiméticos con ligandos pirimidínicos.

A la hora de sintetizar un nuevo MOF, la combinación de diversos factores, tales como la concentración de la disolución, el pH, la polaridad y tamaño de las moléculas del disolvente o la temperatura va a influir en la cristalinidad del material resultante, en el rendimiento de la reacción e, incluso, en la formación de una determinada fase.

Por otra parte, la posibilidad de llevar a cabo la funcionalización de los ligandos espaciadores permite la inclusión de nuevos grupos funcionales que decoran las paredes de los poros de los MOFs, lo que resulta en una mejora de las propiedades de dichos materiales. Por ejemplo, se puede aumentar la selectividad de la matriz porosa respecto a la adsorción de ciertos gases gracias a la presencia de determinados grupos químicos en el entorno de poro. Esto se puede lograr por medio de modificaciones de las estructuras a través de reacciones químicas llevadas a cabo de forma post-sintética, es decir, los ligandos son modificados después de que el MOF ha sido sintetizado sin alterar la estructura del armazón.³² Alternativamente, mediante métodos pre-sintéticos, se ha demostrado que se pueden obtener series de MOFs isoreticulares utilizando ligandos con la misma longitud pero que incorporen distintos grupos funcionales. Esta vía, permite incorporar funcionalidades que de otra manera no se pueden incluir de manera independiente, ya sea por efectos estéricos o de otra naturaleza.

1.3.2 Tipos de estructuras

Gracias a la posibilidad que ofrece la química reticular,³³ de poder diseñar las paredes de las cavidades de los PCPs, se puede generar una amplia variedad de estructuras porosas con determinadas características topológicas.³⁴ Se estima que actualmente la base de Datos de Cambridge recoge más de 30.000 estructuras de PCPs.

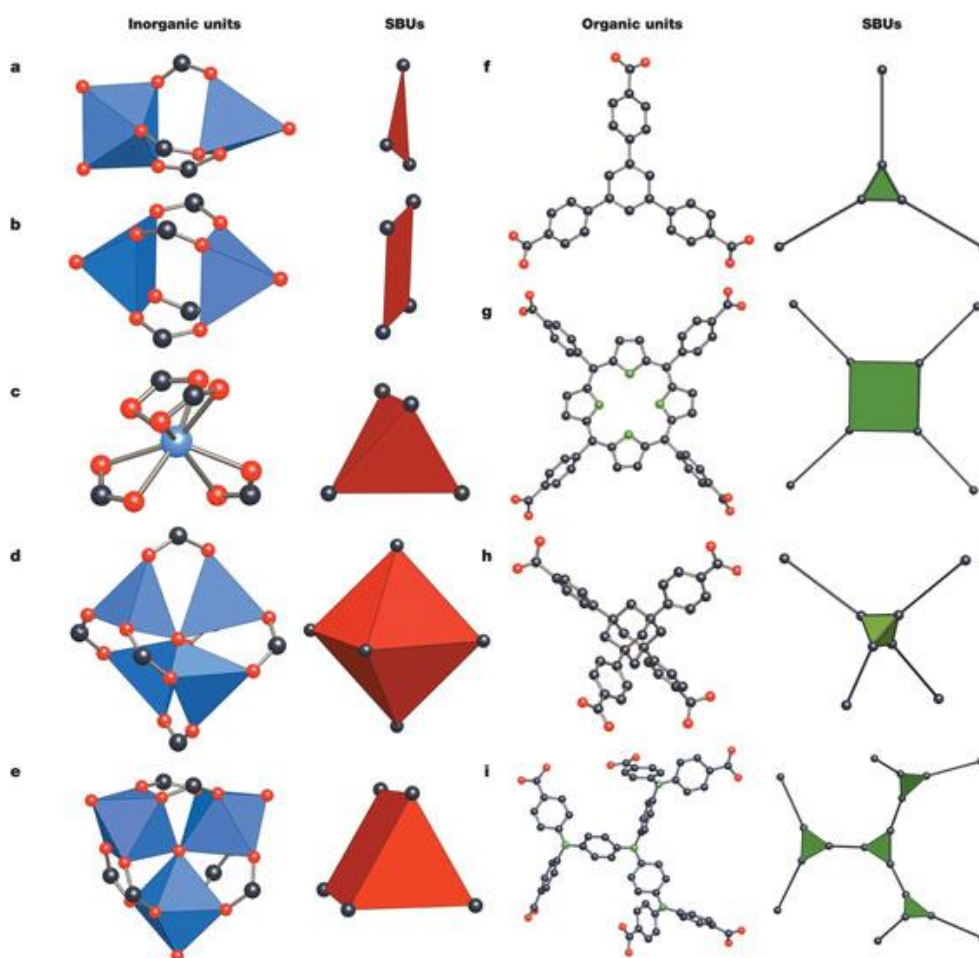


Figura 1.6. Ejemplos de SBUs para MOFs con ligandos de tipo carboxilato. **Oxígeno**, **Nitrógeno**, **Carbono**.

Con el fin de ayudar a la predicción de una estructura, se ha introducido el concepto de unidades de construcción secundarias (SBUs del inglés *Secondary Building Units*), adoptado del análisis de la estructura de zeolitas y que define las entidades estructurales.³⁵ Las SBUs son figuras geométricas

simples que representan no sólo los metales que conforman el agregado 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. A modo de ejemplo ilustrativo, en la Figura 1.6, se muestran algunos SBUs.

El control estructural en los MOFs está basado en el hecho de que bajo ciertas condiciones de síntesis y, mediante la unión de estas SBUs a través de las moléculas orgánicas, se pueden generar redes con distintas características estructurales y topológicas, dependiendo de la geometría y del grado de conectividad de la SBU y del ligando orgánico. En la Figura 1.7, se muestran algunos ejemplos de las estructuras de MOFs más representativas.

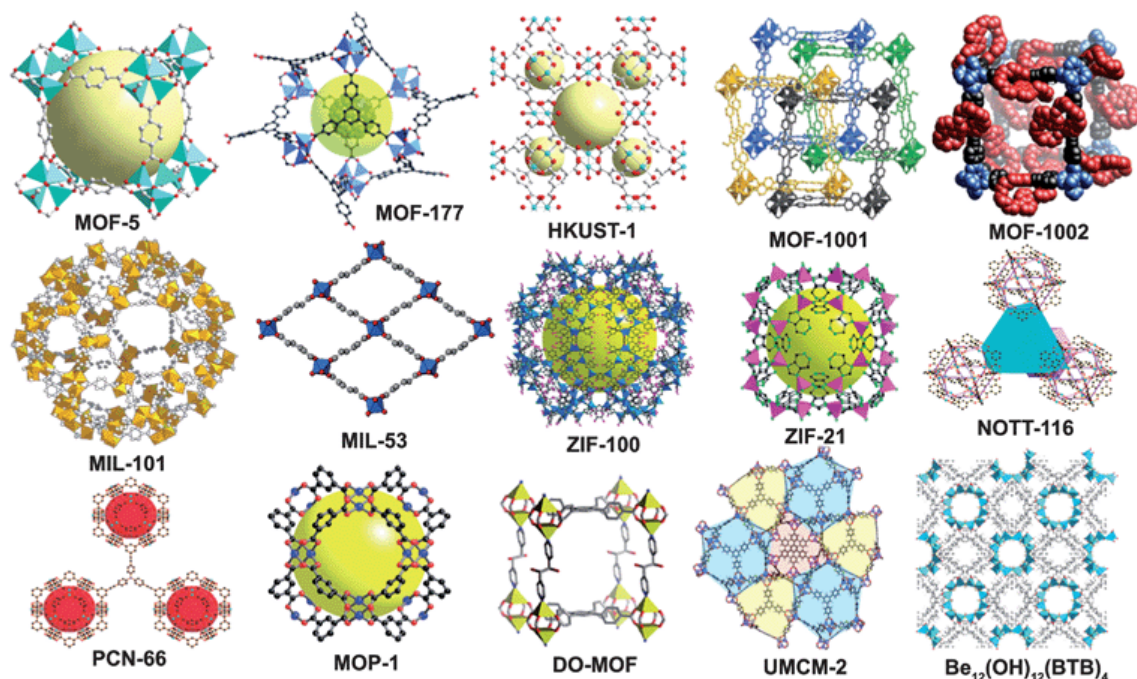


Figura 1.7. Estructuras tridimensionales de algunos MOFs representativos (MOF-5,³⁶ MOF-177,^{29a} MIL-101,²⁵ MIL-53,³⁷ HKUST-1,³⁸ MOF-1001, 1002,³⁹ ZIF-100,⁴⁰ ZIF-21,^{31a} NOTT-116,⁴¹ PCN-66,⁴² MOP-1,⁴³ DO-MOF,⁴⁴ UMCM-2,⁴⁵ Be₁₂(OH)₁₂(BTB)⁴⁶).

Cabe destacar que, en principio, las modificaciones del tamaño de los espaciadores orgánicos no influyen en las características de la SBU, con lo que un mismo tipo de red puede generarse con ligandos que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud. En

este sentido, Yaghi introdujo en 2002, el concepto de diseño reticular sobre una serie de ligandos carboxilatos.^{29a,47} Cuando esto es posible se crea una serie llamada “isorreticular” (IRMOFs),^{36,47a} que tiene la ventaja de generar estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro y, consecuentemente, en la superficie específica y en las propiedades de adsorción. Sin embargo, en algunas ocasiones, el aumento en la longitud de los ligandos se traduce en la aparición de redes interpenetradas.⁴⁸ Esto significa que una o más redes aparecen ocupando el espacio vacío generado por la red original, lo que da lugar a tamaños de poro más pequeños (Figura 1.8).

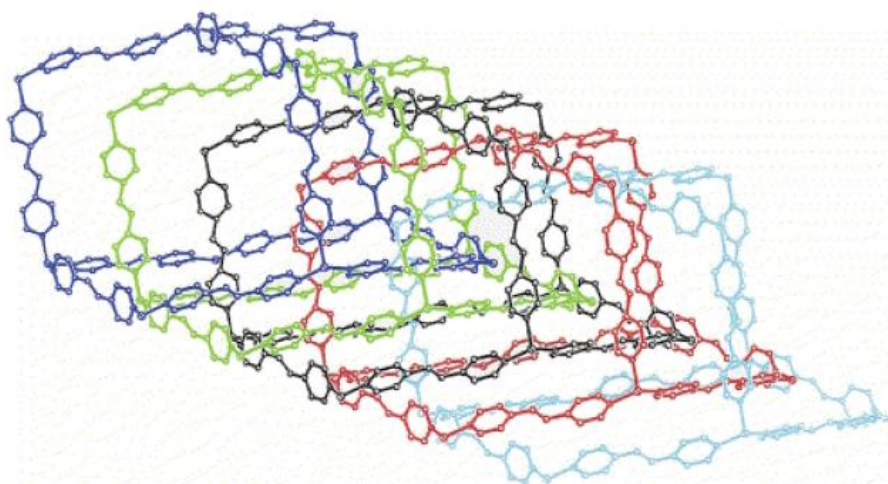


Figura 1.8. Ejemplo de redes interpenetradas en $\text{Cu}(\text{13})_2\text{BF}_4$ (13 = 1,2-*trans*-bipiridileno).⁴⁹

Así, una correcta elección de los espaciadores orgánicos y de las condiciones de síntesis es de crucial importancia en el diseño de las estructuras de los MOFs y en su estabilidad. De hecho, en un primer momento, los ligandos con grupos carboxílicos fueron los más ampliamente usados en la síntesis de MOFs.⁵⁰ Entre otras cosas, esto podría atribuirse a que cada átomo de O-donor es capaz de enlazarse con uno, dos e incluso tres iones metálicos, dando lugar a la formación de una gran variedad de estructuras y propiedades. Además, estos ligandos presentan la ventaja de estar disponibles comercialmente y de poderse sintetizar fácilmente. Sin embargo, estos ligandos originan MOFs químicamente inestables debido a su elevada sensibilidad a la hidrólisis. Por este motivo, hoy en día, existe la tendencia de sustituir los

ligandos carboxilato por ligandos nitrogenados que tengan una demanda estereoquímica parecida, como por ejemplo como por ejemplo los ligandos tetrazol, triazol o pirazol (Figura 1.9a). Uno de los pioneros en trabajar con este tipo ligandos para la síntesis de redes abiertas fue el grupo del profesor J. Long.⁵¹ En el caso de ligandos de tipo pirazol, sus bases conjugadas, los pirazolatos (obtenidos tras la desprotonación del N–H), son capaces de coordinarse a los iones metálicos generando una serie de motivos de coordinación, de estructura predefinida, que determinará la estructura final de la red. En la Figura 1.9b, se demuestra cómo los sistemas de carboxilato y pirazolato son capaces de dar lugar a motivos estructurales muy similares. Además, el carácter más básico de los ligandos pirazolato, va a hacer que los enlaces de coordinación M–N sean más robustos que los enlaces M–O y, por consiguiente, los materiales resultantes se espera que sean más estables tanto térmica como químicamente, que los sistemas preparados con ligandos carboxilato.

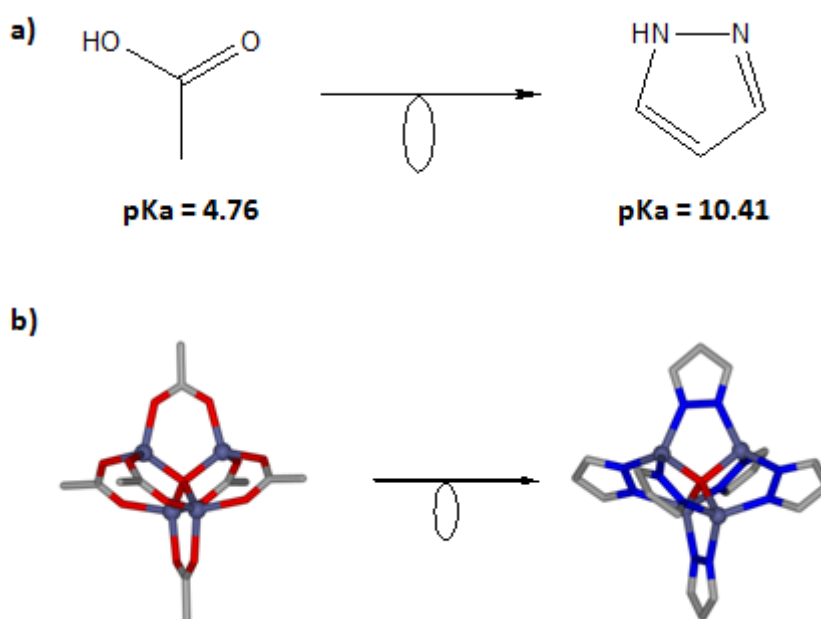


Figura 1.9. (a) Comparación de las propiedades ácido-base de los grupos carboxilato frente a grupos pirazolato; (b) Representación de los motivos estructurales que originan los ligandos tipo carboxilato y tipo pirazolato

En definitiva, para controlar la formación de determinadas estructuras es necesario entender y clasificar las posibles redes que pueden formarse. Esto ha generado una ingente cantidad de trabajos centrados en la enumeración y racionalización de redes,⁵² especialmente tridimensionales, en base a la geometría de sus componentes básicos de construcción.

1.3.3 Propiedades de los PCPs

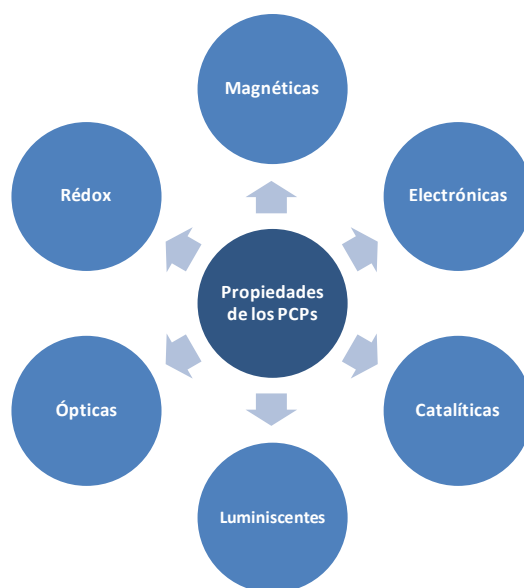


Figura 1.10. Ejemplo de algunas propiedades de los PCPs.

El hecho de poder combinar una alta variedad de iones metálicos y de espaciadores orgánicos funcionalizables hace que, los PCPs sintetizados, sean capaces de incorporar una gran diversidad de propiedades intrínsecas de sus constituyentes (Figura 1.10): estereoquímicas, electrónicas, magnéticas, redox, ópticas-luminiscentes, catalíticas, flexibilidad, etc.⁵³ Estas propiedades intrínsecas van a influir directamente en la capacidad de producir MOFs para aplicaciones específicas: imanes, conductores, tamices moleculares altamente selectivos, sensores, catalizadores, etc.⁵⁴ Por ejemplo, un MOF podrá tener aplicación como sensor cuando sus propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas se vean alteradas debido a interacciones de la matriz porosa con moléculas huésped. Este hecho, se ha demostrado en MOFs que contienen lantánidos luminiscentes⁵⁵ o metales de transición paramagnéticos.⁵⁶

Por otra parte, respecto a su capacidad como materiales conductores, existen algunos tipos de MOFs que presentan conductividad iónica⁵⁷ a través de moléculas como imidazoles o clústeres de moléculas de agua que están presentes en los poros y otros, que poseen conductividad eléctrica, debido a la presencia de ligandos que son activos en procesos redox.⁵⁸ Otra manera de incorporar propiedades de conducción y de movilidad eléctrica consiste en el apilamiento de moléculas aromáticas con alta densidad de electrones.⁵⁹ En cualquier caso, la conductividad eléctrica, es una propiedad relativamente poco estudiada en MOFs.

1.3.4 Aplicaciones

Según lo explicado anteriormente, gracias a la capacidad de diseño racional de los polímeros de coordinación porosos, se pueden crear una gran diversidad de estructuras para aplicaciones específicas (Figura 1.11). Una de las aplicaciones de mayor interés, es el uso de MOFs como intermediarios en la generación de energías limpias. En este sentido, los MOFs pueden participar en procesos de captura y liberación controlada de gases^{19,21d} como hidrógeno, metano y dióxido de carbono o bien, en procesos de separación y purificación de gases.^{29b,60}

Existen, además, otro tipo de aplicaciones de MOFs que, cada vez están ganando una mayor importancia en este campo de investigación como son: la liberación controlada de fármacos,⁶¹ la catálisis heterogénea selectiva,^{26e,27c,62} el intercambio iónico, los sensores,⁶³ el ordenamiento magnético,⁶⁴ los nanoreactores,⁶⁵ etc. Respecto al intercambio iónico y, a diferencia de las zeolitas en las que sólo es posible el intercambio de cationes, en el caso de los MOFs, se pueden llevar a cabo procesos de intercambio catiónico o aniónico dependiendo de la carga del esqueleto estructural.

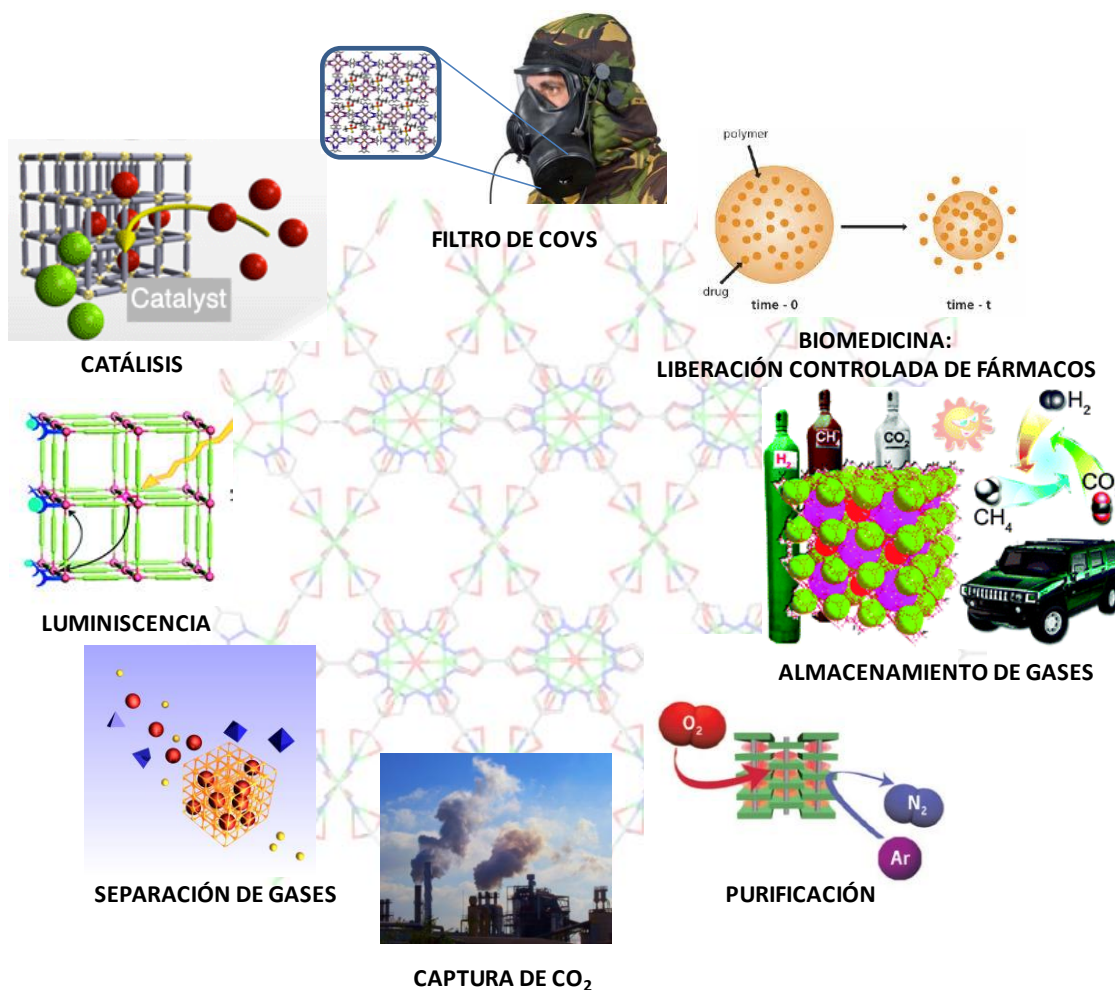


Figura 1.11. Principales aplicaciones de los PCPs.

Sin embargo, a pesar de que se han descrito un elevado número de posibles aplicaciones de los MOFs, hasta el momento ninguna de ellas se ha llevado a la práctica a escala industrial. Sin embargo, algunas de estas aplicaciones se han probado a escala piloto con el fin de lograr mejoras en los costes variables sin ningún gasto de capital fijo.⁸ Por ejemplo, el estudio a escala piloto del almacenamiento de H₂ en el MOF-177.⁶⁶ A continuación, se resume el papel que estos MOFs desempeñan en algunas de las aplicaciones anteriormente mencionadas.

Separación y purificación de gases

Uno de los posibles campos de aplicación de los MOFs es en procesos de separación y/o purificación de gases. Un proceso de separación consiste en

transformar una mezcla de sustancias en dos o más productos que difieren entre sí por su composición.⁶⁷ Los procesos de separación de gases mediante adsorción se pueden dividir en dos tipos de acuerdo con la definición de Keller:⁶⁸ separación y purificación. El primer proceso consiste en la adsorción de una fracción significativa, más del 10% en peso, de uno de los componentes del flujo de gases, mientras que el segundo tiene lugar cuando se adsorbe menos del 10% en peso (normalmente, menos del 2% en peso) de uno de los componentes de la mezcla. Por tanto, en procesos de separación de gases, la mezcla gaseosa consiste en componentes con una concentración del mismo orden de magnitud. Generalmente, estas mezclas se separan mediante destilación o ciclos de adsorción por cambio de presión y/o de temperatura (PSA y/o TSA del inglés *Pressure y/o Thermal Swing adsorption*). Algunos ejemplos de mezclas de gases cuya separación es de interés industrial son: nitrógeno/oxígeno del aire, nitrógeno/metano, separaciones de gases nobles (Kr, Xe...), separaciones de isómeros de alcanos en la industria del petróleo, separación de isómeros de xilenos y⁶⁹ separación de CO₂ de gases de combustión.^{26b,70}

Por otra parte, la eliminación de impurezas, en concentraciones en el rango de las ppm, tales como, compuestos gaseosos azufrados, aminas, fosfinas, alcoholes o agua⁸ también es de extraordinario interés, por ejemplo, en la industria electrónica. Así, en el caso del Kriptón, las impurezas que presenta deben de encontrarse por debajo de: O₂ < 2 ppm vol⁻¹, H₂O < 3 ppm vol⁻¹, CO + CO₂ < 1 ppm vol⁻¹, C_xH_y < 1 ppm vol⁻¹, N₂ < 15 ppm vol⁻¹, Xe + Ar < 10 ppm vol⁻¹, H₂ < 2 ppm vol⁻¹. Para esta aplicación, las estructuras de MOFs con sitios metálicos expuestos, es decir, centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas, son adecuadas puesto que favorecen la adsorción química (calor de adsorción > 30 kJ mol⁻¹) de las moléculas de las impurezas mencionadas anteriormente, que son capaces de coordinarse a dichos centros metálicos.

En materiales porosos, la separación/purificación de mezclas de gases puede llevarse a cabo gracias a efectos estéricos, cinéticos o de equilibrio. Los efectos estéricos se refieren a las propiedades como tamices moleculares de

CAPÍTULO 1

los materiales que poseen una apertura de tamaño de poro uniforme. En este caso, sólo determinados tamaños y formas de moléculas pueden difundir a través de estos poros y el resto son excluidos. El ejemplo más representativo de adsorbentes que tienen estas propiedades de tamices moleculares son las zeolitas. Por ejemplo, el uso de la zeolita 3 Å y 5 Å para el secado y separación de parafinas normales, de isoparafinas e hidrocarburos cíclicos.⁷¹ La selectividad cinética es posible cuando los componentes de la mezcla gaseosa muestran una gran diferencia entre sus cinéticas de adsorción/desorción, de modo que, ciertos componentes entran en los poros y son adsorbidos más rápidamente que otros. Este tipo de adsorción ocurre si el proceso de difusión se obstaculiza estéricamente a través de los poros, cuando el diámetro de la ventana de poro es comparable al diámetro cinético del adsorbato. La separación de N₂ del aire mediante PSA usando zeolitas tiene lugar mediante este mecanismo de adsorción. Asimismo, otras separaciones de interés industrial que se realizan gracias a este mecanismo son las siguientes: la separación de mezclas de CH₄/CO₂ utilizando carbón activo, la separación de propano/propileno usando AlPO₄-14 y la purificación del gas natural mediante la separación de N₂ de CH₄ con la zeolita 4 Å.^{67b} La separación debida a efectos del equilibrio está basada en las interacciones adsorbente-adsorbato. En este caso, el tamaño de poro del adsorbente permite la difusión de todos los componentes de la mezcla. Como consecuencia de las propiedades del adsorbato y de la superficie del adsorbente, se van a producir interacciones de distinta fortaleza y naturaleza de las que va a depender la calidad del proceso de separación. Con el objetivo de seleccionar un adsorbente adecuado para separar eficientemente una mezcla de gases determinada, deben tenerse en cuenta una serie de propiedades físico-químicas del adsorbato que se desea adsorber: polarizabilidad, susceptibilidad magnética, naturaleza ácido/base, propiedades coordinativas, momento dipolar permanente, momento cuadrupolar, etc. Para aquellos adsorbatos no polares pero con una alta polarizabilidad, los adsorbentes hidrofóbicos con una elevada superficie serán buenos candidatos. Por ejemplo, en el caso de moléculas orgánicas altamente polarizables, como el benceno, los MOFs con cavidades hidrofóbicas grandes, decoradas con espaciadores aromáticos largos, son candidatos ideales como

adsorbentes puesto que, pueden interactuar con los adsorbatos a través de interacciones de apilamiento.⁷² Los adsorbentes con superficies altamente polares tienen una gran afinidad por moléculas con un elevado momento dipolar. Este es el caso del agua, que interactúan fuertemente con MOFs con poros hidrofílicos funcionalizados con grupos carboxilo o hidroxilo.⁷³ Si la molécula que se desea adsorber tiene un momento cuadrupolar elevado (acetileno), serán adecuados adsorbentes con superficies con gradientes eléctricos elevados. Además, la posibilidad de formación de interacciones supramoleculares o de enlaces de coordinación entre el adsorbato y el adsorbente, también contribuye a la eficiencia y a la selectividad de muchos procesos de separación/purificación. En este sentido, la presencia, en los ligandos orgánicos de los MOFs, de grupos hidroxilo, amino, carboxilo o amida constituyen sitios que favorecerán las interacciones atractivas por enlaces de hidrógeno durante los procesos de reconocimiento, además de sitios adicionales de coordinación para los iones metálicos. Los MOFs con superficies funcionalizadas con átomos de oxígeno o de nitrógeno básicos, son buenos candidatos para la eliminación selectiva de moléculas que pueden dar lugar a enlaces de hidrógeno tales como, C_2H_2 , en detrimento de otras moléculas como las del CO_2 , que tienen parámetros de equilibrio de adsorción, propiedades físico-químicas, tamaño y forma similares.⁷⁴ Asimismo, estos grupos funcionales pueden actuar como sitios de interacción catalítica en las paredes del poro.⁷⁵ Por otro lado, la presencia en las estructuras de los MOFs de sitios de coordinación insaturados ó centros metálicos expuestos (OMS-“Open Metal Sites”) hace que, estos materiales sean adecuados en procesos de adsorción selectiva, deshidratación y descomposición catalítica de trazas de gases debido a la naturaleza de estos centros que, interactúan químicamente de forma selectiva con dichas moléculas de gas. En este caso, el mecanismo de eliminación o descomposición de estas moléculas implica su coordinación a estos centros de coordinación insaturados.

Un caso particular en la separación de mezclas, es el uso de MOFs como membranas ya que, para conseguir una buena separación utilizando membranas, es necesario que el material que la compone presente un tamaño

de poro uniforme. El hecho de que este tipo de materiales cubra un rango de tamaños de poro mucho más amplio que las zeolitas hace que el potencial uso de los PCPs en este campo sea muy prometedor. Durante los últimos años, han sido sintetizadas las primeras membranas basadas en MOFs,⁷⁶ demostrándose no sólo que es posible incorporar estos materiales en soportes porosos, sino también obtener una excelente capacidad de separación.

Almacenamiento de gases

Los MOFs ostentan actualmente el record en cuanto a superficie específica que puede ser alcanzada por un compuesto cristalino. Estos altos valores hacen que estén siendo extensamente estudiados para su uso en el almacenamiento de gases con fines energéticos, como H₂ o CH₄ (Figura 1.12), electrónicos, como Kr, de seguridad como acetileno⁷⁴ o medioambientales como CO₂ (Figura 1.13)⁷⁷.

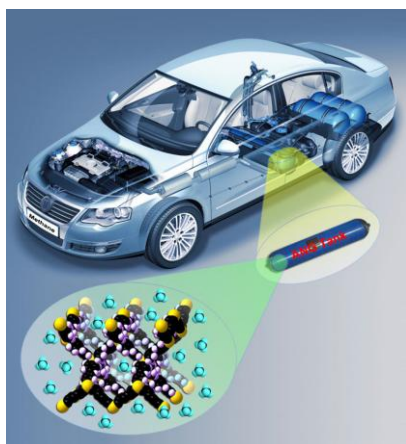


Figura 1.12. Almacenamiento de CH₄ para aplicaciones móviles.

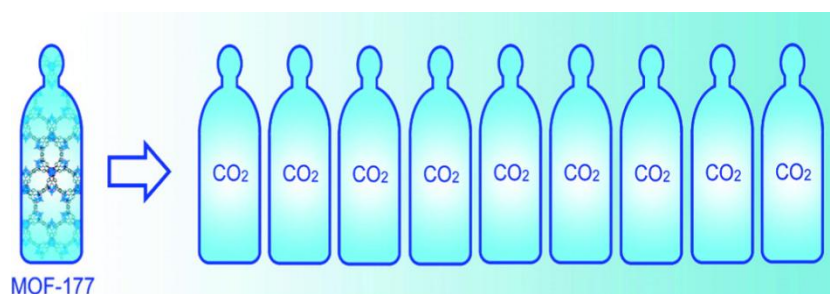


Figura 1.13. La capacidad de adsorción de CO₂ del MOF-177 en una bala a 35 bar (33.5 mmol g⁻¹) equivale a 9 veces la cantidad de CO₂ almacenado en una bala sin adsorbente.

No obstante, la capacidad de almacenamiento volumétrico de un gas va a depender no solo del tipo, de la temperatura y de la presión del gas en cuestión, sino además del tipo de MOF usado. En este sentido, algunas revisiones bibliográficas han demostrado que cambiando el ligando en materiales isoreticulares, se consigue aumentar su capacidad de adsorción de determinados gases, tales como metano e hidrógeno.^{47a,78}

El mecanismo para aumentar la capacidad de almacenamiento de un gas en un cilindro lleno de MOF en comparación con un cilindro vacío, se puede entender fácilmente, al considerar los principios subyacentes. El llenado de un cilindro de gas convencional se produce simplemente por aplicación de efectos físicos, dependiendo de las características de pVT del gas en cuestión. Teniendo en cuenta el llenado de un cilindro de gas que contiene el MOF, al efecto anterior mencionado se suma un efecto adicional de adsorción del gas dentro del MOF. Como estas redes están libres de volumen muerto, no se produce una pérdida notable de la capacidad de almacenamiento. Resumiendo, el llenado mediante pVT más la adsorción debida a la presencia del MOF en el cilindro, contribuyen a mejorar la capacidad de almacenamiento volumétrica. Este beneficio sólo puede ocurrir si el gas en condiciones normales se encuentra en fase gaseosa y no en fase líquida.

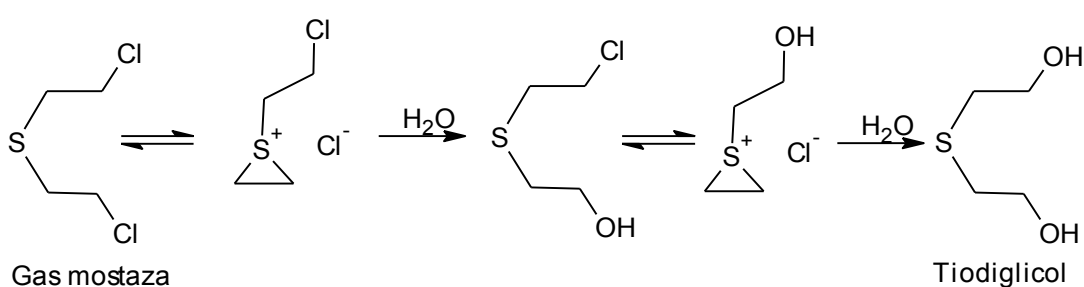
Actualmente, el mayor problema que se ha encontrado para poder utilizar los MOFs para el almacenaje de hidrógeno, radica en el hecho de que la interacción de las moléculas de hidrógeno con el esqueleto de los MOFs es muy débil (bajos calores de adsorción del orden de -3.8 y -4.5 KJ mol⁻¹ para el MOF-5 y el HKUST-1, respectivamente).^{26b} Este hecho limita la aplicabilidad de estos materiales para el almacenaje de hidrógeno a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, que es el objetivo final para el uso de hidrógeno como alternativa energética.

Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es una de las claves de muchos procesos industriales de enorme importancia económica, como por ejemplo el *crackeo* del petróleo. Una de las ventajas de utilizar MOFs como catalizadores

heterogéneos es su gran porosidad, que permite el paso de reactivos a través de los poros, incrementando el número de centros activos accesibles.⁷⁹ Sin embargo, ciertos MOFs no poseen una porosidad suficiente como para permitir el paso de las especies reactivas y, en este caso, la actividad catalítica tiene lugar en la superficie externa del material. Sin embargo, la naturaleza híbrida de los MOFs permite la incorporación de centros activos,⁸⁰ la funcionalización de los ligandos orgánicos,⁸¹ o bien, la combinación de las ventajas de ambos componentes para incrementar la actividad catalítica, lo que no se puede conseguir en un medio homogéneo.

El MOF HKUST-1 se presenta como un catalizador prometedor debido a su naturaleza altamente cristalina caracterizada por una elevada área superficial, un gran tamaño de poro y, sobre todo, por la presencia de centros metálicos insaturados. Por ejemplo, este MOF se ha utilizado como catalizador heterogéneo en la acetalización de aldehído con metanol,⁸² en la síntesis de quinolina,⁸³ en el reordenamiento de óxido α -pineno,⁸⁴ en la adición de trimetilsililazida a compuestos de carbonilo⁸⁵ y en la oxidación de compuestos bencílicos con t-butilhidroperóxido.⁸⁶ Una de las últimas aplicaciones en las que se ha utilizado este MOF como catalizador es en la degradación del agente de guerra química gas Mostaza (HD) y de su análogo el 2-cloroetilsulfuro (CEES) (Esquema 1.3).⁸⁷



Esquema 1.3. Productos de la reacción de descomposición del HD (gas Mostaza) utilizando HKUST-1 como catalizador.

Captura de iones radioactivos

La captura de iones radioactivos es un proceso que cada vez está ganando una mayor importancia en el tratamiento de aguas (tal es el caso del

desastre de Fukushima) con el fin de eliminar los niveles de residuos nucleares. Respecto al uso de MOFs en aplicaciones nucleares, por ahora se han publicado muy pocos resultados. Recientemente, Jakobsen y col. publicaron la síntesis del MOF Hf-UiO-66 ($[\text{Hf}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})]$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato)) capaz de bloquear las radiaciones emitidas por iones radioactivos.⁸⁸ Asimismo, Nalaparaju y Jiang han estudiado mediante simulación molecular la posibilidad de intercambiar iones en rho-ZMOF.⁸⁹ En concreto, estos autores demuestran que rho-ZMOF captura cationes Pb^{2+} en su estructura puesto que estos difunden más lentamente que los iones Na^+ e interactúan con la red.

1.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización permiten establecer las propiedades físico-químicas de un material para poder determinar sus potenciales aplicaciones prácticas. A continuación, se resume el fundamento teórico de algunas de las principales técnicas experimentales que se han utilizado, en esta Tesis Doctoral, para llevar a cabo la caracterización de los PCPs sintetizados. Debe destacarse que se hará un mayor hincapié en las técnicas de adsorción utilizadas para el estudio de las propiedades texturales de los MOFs aislados.

1.4.1 Caracterización de las propiedades estructurales

El conocimiento de la estructura de un material es fundamental a la hora de poder racionalizar sus propiedades físico-químicas tales como estabilidad, inercia, magnetismo, óptica, adsorción, catálisis, etc., así como para poder establecer sus potenciales aplicaciones prácticas. Además, la determinación de la estructura molecular de estos compuestos puede ser empleada para modificar las propiedades mencionadas anteriormente y para sintetizar materiales más eficientes.

Por tanto, una vez aislado un determinado compuesto, el paso siguiente es el de caracterizar de la forma más precisa posible su estructura así como definir la pureza de la fase cristalina. Para ello se emplean las técnicas de difracción de rayos X tanto en monocristal como en polvo. Estas técnicas, están fundamentadas en la Ley de Bragg (ecuación [1.1]), que establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda λ de la radiación de los rayos X incidentes y las distancias interplanares de los planos cristalinos d_{hkl} .

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad [1.1]$$

Debe destacarse que en el caso concreto del estudio de la estructura cristalina de MOFs, debe tenerse en cuenta que, en muchas ocasiones, debido a la complejidad estructural de los polímeros que se generan no es posible

aislar monocristales de la calidad y el tamaño adecuados para ser estudiados mediante difracción de RX en monocristal. Como se discutió en el apartado 1.3.2 y como se verá en capítulos posteriores, el uso de ligandos nitrogenados para la construcción de MOFs, como es el caso particular de esta Tesis, conduce a enlaces de coordinación M–N muy robustos que conlleva la rápida precipitación del MOF resultante en forma en forma policristalina. Como consecuencia, las técnicas de difracción de RX en polvo (DRXP) adquieren una gran importancia para el estudio de dichas fases policristalinas, no sólo para establecer la pureza de la fase obtenida en diferentes síntesis y para determinar parámetros y tipos de red, sino también para poder llevar a cabo la resolución de la estructura cristalina empleando complejos métodos computacionales de tipo *ab initio*. En esta Tesis Doctoral, la caracterización estructural de los MOFs obtenidos en forma policristalina se ha hecho en colaboración con el grupo del Prof. Norberto Masciocchi de la Universidad de Insubria (Como, Italia) experto en la materia.

1.4.2 Caracterización de las propiedades térmicas, químicas y mecánicas

Para poder establecer la potencial aplicación práctica de un determinado MOF para un uso concreto es necesario conocer su estabilidad térmica, química y mecánica. La estabilidad térmica y la flexibilidad de la red de un MOF se pueden estudiar mediante análisis térmico por termogravimetría (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X en polvo a temperatura variable (DRXP).

La termogravimetría (TGA: *Thermogravimetric Analysis*) se basa en medir la variación de la masa de un compuesto cuando se somete a un proceso de calentamiento a una velocidad programada en una atmósfera controlada. Esta técnica es especialmente útil para monitorizar procesos de deshidratación, desorción (pérdida de componentes volátiles) y descomposición en el MOF objeto de estudio.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC: *Differential Scanning Calorimetry*) se basa en la medida de la diferencia de flujo calorífico que hay que suministrar a una muestra en comparación con una referencia inerte con el

fin de mantener a ambas a la misma temperatura durante un proceso de calentamiento. Cuando la muestra experimenta una transformación física como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener a ambas a la misma temperatura. El que fluya calor a la muestra o a la referencia dependerá de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por tanto, esta técnica nos permitirá determinar a qué temperatura tienen lugar los procesos que impliquen un intercambio de calor (desolvatación, transiciones de fase, reacciones redox, descomposición, etc.) que experimenta un MOF durante un proceso de calentamiento.

Por otra parte, la termodifracción de rayos X en polvo (*Variable Temperature X-ray Powder Diffraction*) es de gran utilidad para estudiar los cambios estructurales que sufre un MOF como consecuencia de los cambios físico-químicos que experimenta cuando es sometido a un proceso de calentamiento. Para ello, se registran difractogramas de rayos X en polvo del MOF objeto de estudio durante el proceso de calentamiento y se analizan las diferencias en las posiciones de las reflexiones y en sus intensidades. A partir de estos datos, se pueden calcular coeficientes de expansión térmica, que permiten determinar la flexibilidad/rigidez de la red (expansión/contracción de la misma), o se puede identificar la formación de nuevas fases debido a procesos de cristalización o cambios de fase sólido-sólido. Dicha técnica también permite evaluar en MOFs porosos, si el proceso de activación/evacuación implica alguna transformación de fase. Además, el análisis de las transiciones de fase sólido-sólido que tengan lugar como consecuencia de la adsorción/desorción de huéspedes, es muy útil para determinar si los polímeros de coordinación exhiben un esqueleto flexible. Es interesante destacar que las redes flexibles muestran una mayor selectividad en procesos de inclusión de moléculas huésped y catálisis que las estructuras rígidas (ej. zeolitas).

Por tanto, queda demostrado que 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.

Por otra parte, los ensayos de la estabilidad química de las redes porosas en presencia de diferentes disolventes (agua, disolventes orgánicos) y bajo distintas condiciones (ej. diferente temperatura y períodos de tiempo, distinto pH, etc.) pretenden simular las condiciones habituales a las que estos compuestos van a estar sometidos en las aplicaciones reales (reacciones catalíticas, procesos de separación de gases, etc.). Por ejemplo, en el caso concreto de esta Tesis Doctoral, donde se estudian las potenciales aplicaciones medioambientales de los MOFs, se deben simular las condiciones ambientales reales a las que estarían sometidos los MOFs usados para estas aplicaciones, para poder determinar su eficiencia. Por ejemplo, en el caso concreto de esta Tesis Doctoral, donde se estudian las potenciales aplicaciones medioambientales de los MOFs, se deben simular las condiciones ambientales reales a las que estarían sometidos los MOFs usados para estas aplicaciones, para poder determinar su eficiencia. Por ejemplo, en el caso de la captura de CO₂ de los gases emitidos del proceso de combustión de una central térmica, habría que simular un flujo de gases con la siguiente composición: CO₂ (9.5-12%), H₂O (12-27%), N₂ (57-70%), O₂ (4.5-5%), SO₂ (0.03-0.06%), NO_x (0.04-0.08%), así como una temperatura de trabajo de 50-60°C. Por otra parte, si se considera el uso de los MOFs para la captura de agentes químicos tóxicos (ej. agentes de guerra química), se debe simular una atmósfera con una humedad relativa alta (80% de humedad relativa), con el objetivo de tener en cuenta unas condiciones ambientales extremas. Debe destacarse que, en todos los procesos de adsorción que se lleven a cabo en atmósfera abierta, el agua estará siempre presente y será un fuerte competidor del proceso de adsorción.

En definitiva, los ensayos de estabilidad química consisten en someter al MOF objeto de estudio a las condiciones deseadas y, a continuación, estudiar mediante difracción de RX en polvo y medidas de adsorción de gases sonda si dichas condiciones han modificado su estructura o su porosidad, respectivamente.

Por último, la evaluación de la resistencia mecánica de los MOFs permite estudiar el efecto que el estrés mecánico origina sobre la estructura tras aplicar

cierta presión a la misma. Este tipo de ensayos son muy útiles para poder determinar si el moldeado de estos materiales por presión afecta o no a su estructura y/o porosidad. De hecho, para poder utilizar los MOFs de forma práctica como adsorbentes, por ejemplo, en el filtro de una mascarilla para la purificación de aire, es necesario aglutinar el material pulverulento y lo ideal es hacerlo sin necesidad de añadir aditivos, por ejemplo, por presión. Para estos estudios, se fabricarán pastillas del MOF objeto de estudio compactando el material aplicando diferentes presiones y, posteriormente, estudiando mediante DRXP y medidas de adsorción de gases sonda si este tratamiento provoca o no el colapso parcial o total de la estructura porosa.

1.4.3 Caracterización textural de la superficie

La caracterización textural de la superficie porosa de los materiales sintetizados se lleva a cabo mediante estudios de adsorción de gases sonda, tales como N₂ (-196 °C) y CO₂ (-78 °C, 0 °C). Se trata de una de las técnicas más usadas para la caracterización de PCPs⁹⁰ y permite establecer: *i*) si los MOFs objeto de estudio poseen porosidad permanente, es decir, si el esqueleto estructural es robusto y no colapsa después del proceso de activación térmica que conlleva la eliminación de las moléculas de disolvente que se encuentran ocluidas en los poros, *ii*) si los poros presentes en la red son accesibles y *iii*) la capacidad de adsorción (tanto gravimétrica como volumétrica) que presentan los MOFs frente a los distintos gases sonda. En el siguiente punto, se analizan los fundamentos del proceso de adsorción implicado en la caracterización textural.

1.5. El proceso de adsorción

1.5.1 Importancia de la adsorción

Actualmente, muchos procesos industriales se basan en la adsorción de alguna sustancia sobre un material poroso. Así, algunos adsorbentes son usados a gran escala como desecantes, catalizadores o soportes catalíticos; otros son usados en la separación de gases, en la purificación de líquidos, en el ablandamiento de aguas, en controles de contaminantes o en equipos de protecciones respiratorias. Además, el proceso de adsorción juega un papel vital en muchas reacciones en estado sólido y en mecanismos biológicos.

Debido al enorme interés industrial de los materiales porosos es muy importante la caracterización de las propiedades de la superficie y de la textura de dichos compuestos. En particular, la adsorción de gases es uno de los procedimientos más usados para la determinación del área superficial, y de la distribución de tamaños de poro de una amplia variedad de sólidos porosos, como óxidos, carbones, zeolitas o polímeros orgánicos. Como anteriormente se ha indicado, la superficie de los sólidos porosos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades como adsorbentes.

En la Tabla 1.2, se recoge la información útil que se puede obtener a partir de medidas de las isothermas de adsorción en materiales porosos.

Tabla 1.2. Información que se puede obtener a partir de la medida de las isothermas de adsorción e indicación de la forma de obtenerla.

¿Qué información?	¿Cómo se obtiene?
Porosidad permanente	Isotermas de adsorción de gases sonda (N ₂ a -196 °C)
Superficie específica	Datos de adsorción de N ₂ a 77K. Aplicación del modelo de Langmuir o BET
Volumen de microporos	Datos de adsorción de N ₂ a 77K. Modelo de Dubinin-Radushkevich
Capacidad de adsorción (gravimétrica y volumétrica)	Isotermas de adsorción de diferentes gases
Entalpías de adsorción	Isotermas de adsorción a diferentes temperaturas. Ecuación de Clausius Clapeyron

1.5.2 Definiciones genéricas

El término adsorción, introducido por Kaiser⁹¹ en 1881, designa el fenómeno superficial que ocurre cuando moléculas de la fase fluida, ya sean gases, vapores o líquidos, sólo interaccionan con la superficie de un sólido. Es importante no confundir este fenómeno con el fenómeno de absorción (Figura 1.14). La absorción se produce cuando las moléculas de la fase gas o líquida se incorporan al volumen de la fase sólida y, por ejemplo, sufren una reacción química o se disuelven en dicho sólido. Mientras que, la adsorción puede aparecer a cualquier presión y temperatura, la absorción es un fenómeno volumétrico que puede o no ocurrir a una presión y temperatura determinada.

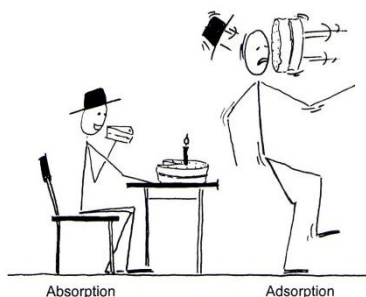
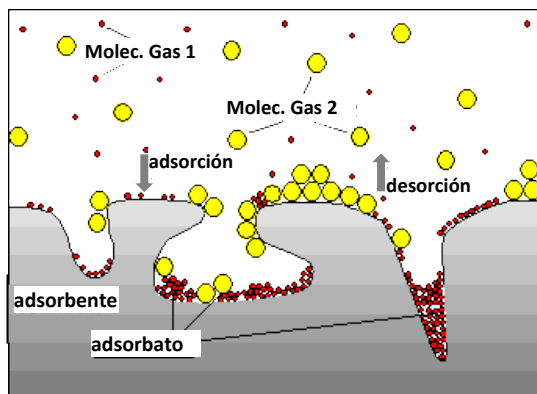


Figura 1.14. Diferencia entre el proceso de adsorción y el proceso de absorción. El pastel simboliza la molécula del gas o líquido. La persona representa el material sólido.

Cuando las moléculas adsorbidas retornan a la fase fluida se produce el fenómeno de desorción. A menudo, se puede observar, transcurrido un cierto periodo de tiempo, un equilibrio dinámico entre el número de moléculas adsorbidas y el número de moléculas desorbidas. A esta situación se le conoce como equilibrio de adsorción. En el Esquema 1.4, se representa la situación molecular de un sistema de adsorción sólido-gas. Como puede observarse, el fenómeno de adsorción se produce en la interfase del sólido (adsorbente) y del gas (adsorbato).



Esquema 1.4. Representación esquemática de un proceso de adsorción sólido-gas.

De ahora en adelante, nos referiremos siempre a procesos de adsorción sólido-gas que son los que se darán entre las redes metalorgánicas abiertas (adsorbentes) y los gases de interés medioambiental (CO_2 , compuestos orgánicos volátiles) objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

1.5.3 Fisisorción y quimisorción

La adsorción se origina gracias a fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, dando lugar a los fenómenos de fisisorción y quimisorción, respectivamente.⁹² En la Tabla 1.3, se recogen las principales características de cada uno de estos procesos.

Debe destacarse que la diferenciación entre ambos procesos no es tan simple como parece al analizar las diferencias expuestas en la tabla anterior. De hecho, existen multitud de procesos de adsorción que son situaciones intermedias.

Tabla 1.3. Diferencias entre adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
Interacciones débiles adsorbato–adsorbente, de tipo Van der Waals, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno.	Enlaces fuertes, del tipo covalente (se forma un nuevo compuesto).
Adsorción reversible, el adsorbato conserva su naturaleza química	Generalmente irreversible.
Formación de mono o multicapas.	Formación de monocapas.
Proceso exotérmico.	Generalmente es exotérmico.
Calor de adsorción relativamente bajo, $\Delta H = -(8-20)$ kJ/mol, semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.	Calor de adsorción elevado, $\Delta H = 50 - 500$ kJ/mol.
No es específica, depende muy poco de la naturaleza química del adsorbente.	Es específica.
Ejemplos: adsorción de agua sobre gel de sílice, vapores de disolventes sobre C activado, depósito de vapor de agua sobre vidrios.	Ejemplos: formación de óxido de Fe, por la reacción del O ₂ con la superficie de objetos de Fe, formación de hidruro de Pd, reacciones covalentes para inmovilizar enzimas.

1.5.4 Isotermas de adsorción de gases

La adsorción de una sustancia en la interfase se mide a través de la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido. Repitiendo el experimento a distintas presiones, se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio, a una temperatura dada. Estos datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura, constituyen la isoterma de adsorción.⁹³ La temperatura es un factor importante en el comportamiento de los poros y por eso se mantiene constante, ya que las redes de los sólidos microporosos son capaces de vibrar, y esta capacidad de vibración aumenta con el aumento de la temperatura, lo que origina cambios en el diámetro efectivo de los poros libres.

La medida de la cantidad de gas adsorbido se puede hacer volumétrica (manométrica) o gravimétricamente. En el primer caso, se determina a partir de la disminución de la presión del gas -a volumen constante- al ponerse en

contacto con el sólido y, en el segundo caso, a partir del aumento de peso del adsorbente.

Las isothermas de adsorción observadas experimentalmente pueden ser clasificadas de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC en 6 tipos diferentes I – VI.⁹⁴ Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT,^{94a,95} también llamada clasificación de Brunauer. Recientemente, se han introducido algunas subclases,^{94d} pero que no se van a considerar aquí. Un esquema de la forma de estos tipos de isothermas se muestra en la Figura 1.15.

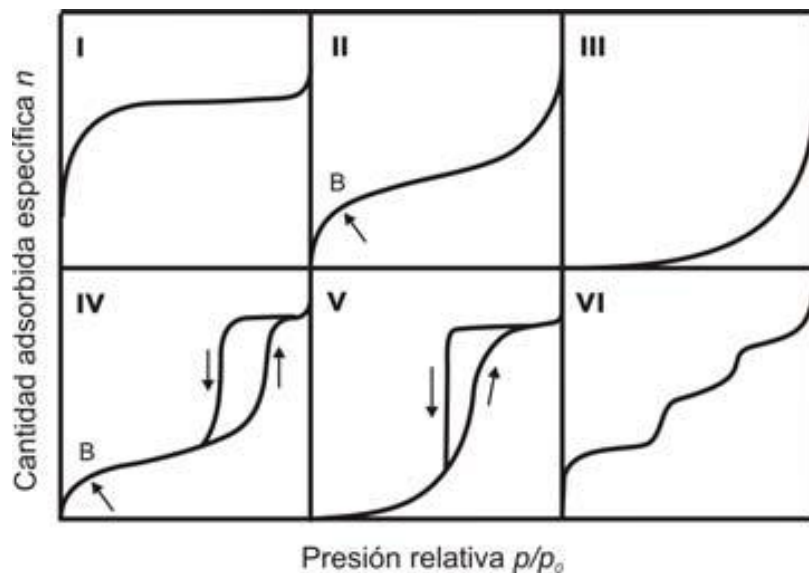


Figura 1.15. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

- Isotherma tipo I. Es característica de materiales microporosos, ya que muestra el llenado de los microporos a presiones relativas muy bajas hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. El tipo de interacciones que predominan son adsorbato-adsorbente. Es característica de la adsorción física en sólidos microporosos como carbones activos, zeolitas y MOFs.
- Isotherma tipo II. Corresponde a la adsorción típica de sólidos macroporosos, mostrando la formación a bajas presiones de una

monocapa (cerca del punto B) y la formación posterior de la multicapa, cuyo espesor aumenta con la presión. Cuando la presión alcanza la presión de saturación, la capa adsorbida se corresponde con la del líquido. Las interacciones adsorbato-adsorbente son mayores que las interacciones adsorbato-adsorbato.

- Isoterma tipo III. Característica de procesos de adsorción de sólidos no porosos donde, las interacciones adsorbato-adsorbente son más débiles que las interacciones adsorbato-adsorbato. Ejemplo de sólidos metálicos.
- Isoterma tipo IV. Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). Describe el comportamiento de adsorción de materiales mesoporosos, como sílices y alúminas, cuyo llenado se produce por condensación capilar.
- Isoterma tipo V. Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además nunca se obtienen superficies específicas ni distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua a temperaturas cercanas a la ambiente.
- Isoterma tipo VI. Describe la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, correspondiendo cada escalón al llenado de una monocapa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa ayude a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

1.5.5 Interpretación de las isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción son el reflejo de la interacción de la superficie del sólido con las moléculas de gas y suministran una información muy importante sobre la superficie específica, el volumen de poros e incluso la

distribución de los tamaños de poro. Para la determinación de estas propiedades texturales, el análisis de la isoterma se realiza generalmente ajustando la curva experimental obtenida, a una expresión matemática que representa un modelo aproximado del proceso de adsorción de moléculas sobre una superficie. Para tal fin, los modelos comúnmente empleados para el ajuste y el análisis de las isotermas de adsorción en MOFs y otros materiales microporosos son el modelo de Langmuir y el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Particularmente, para la determinación del área superficial de MOFs ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), definida como la extensión de superficie de los microporos del cristal accesible a una molécula sonda de área conocida (por lo general N_2 a -196°C), se emplea el modelo de BET (se toman los datos de la isoterma comprendidos en el intervalo de bajas presiones relativas 0.05- 0.30, que es el intervalo de linealidad de la expresión de BET), tomando el valor del área de la molécula adsorbida como 0.162 nm^2 .⁹⁶ En otros casos, cuando lo que interesa es conocer el volumen o la capacidad de adsorción de los microporos, se suele utilizar el método de Dubinin-Radushkevich con adsorción de CO_2 a 0°C . El hecho de usar CO_2 como molécula sonda para calcular el volumen de microporos en vez de N_2 , a pesar de que las moléculas de N_2 son ligeramente más pequeñas, está relacionado con la distinta temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción en ambos casos. Como se ha indicado anteriormente: las moléculas de CO_2 a 0°C poseen una energía cinética mucho mayor que las de N_2 a -196°C , y esto les permite vencer los impedimentos estéricos.^{4,95b}

Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Extendiendo la teoría clásica de adsorción de Langmuir, desde una monocapa a una adsorción ideal en multicapa y, considerando el caso límite de infinitas capas, Brunauer, Emmett y Teller enunciaron en 1938 un nuevo modelo. El fundamento físico de este modelo considera que las moléculas se adsorben sobre la superficie del sólido, no teniendo en cuenta las interacciones laterales entre moléculas de adsorbato (Figura 1.16). Al formarse una capa de moléculas sobre el adsorbente, se impide la evaporación de las capas subyacentes.

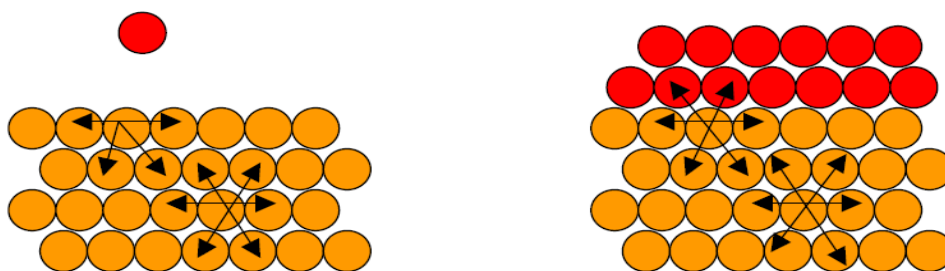


Figura 1.16. Representación de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.

La ecuación en forma lineal correspondiente a este modelo, se puede expresar como:⁹⁶

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad [1.2]$$

En esta ecuación, p indica la presión final de equilibrio a la cual se ha adsorbido sobre el sólido un volumen de gas V , p_0 la presión de saturación, V_m se refiere al volumen de gas necesario para formar una monocapa que recubre toda la superficie del adsorbente empleado y C es una constante adimensional relacionada con la energía de adsorción. Aunque este modelo fue propuesto, inicialmente, para interpretar la adsorción en sólidos no porosos, se ha generalizado su uso, con limitaciones, a la interpretación de las isothermas de tipo I, sobre todo, a las isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C para obtener el volumen de monocapa V_m y, mediante la ecuación [1.3], calcular el área superficial del sólido A_s , una vez conocida el área ocupada por una molécula de adsorbato ($a_{molécula, N_2} = 0.162 \text{ nm}^2$, n_A en el número de Avogadro).

$$A_s = n_A \cdot V_m \cdot a_{molécula} \quad [1.3]$$

Ecuación de Dubinin-Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich, fue originalmente creado y desarrollado para estudiar la microporosidad de carbones activos (Dubinin, 1955), pero en la actualidad se aplica a todo tipo de materiales microporosos

porque, describe mejor la adsorción física de gases y vapores en este tipo de materiales.

Se basa en la cualidad de cualquier isoterma de adsorción de gases sobre adsorbentes microporosos, descrita mediante la teoría del potencial de Polanyi, según la que cada sistema adsorbato/adsorbente se caracteriza por un potencial de adsorción E , determinado fundamentalmente por las propiedades químicas del material adsorbente. El volumen de microporos, V_0 , llenado a una presión relativa, p/p_0 , expresado como una fracción del volumen total de microporos, V_{micro} , es función del potencial de adsorción, E , como se expresa en la siguiente ecuación:

$$V_0 = f(E) \quad [1.4]$$

Según la teoría de Dubinin, el potencial de adsorción E equivale al trabajo requerido para arrancar una molécula de gas adsorbido y llevarlo a la fase gaseosa. Usando el potencial de Polanyi resulta que, para cualquier temperatura por debajo de una temperatura crítica, $T < T_{cr}$, E se define como:

$$E = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad [1.5]$$

Basado en el concepto de Polanyi, de que dado un sistema adsorbente/adsorbato la variación de volumen adsorbido respecto a E es invariable e independiente de la temperatura, Dubinin y Radushkevich llegaron a la siguiente ecuación:

$$\log V = \log V_0 - D \times \log^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad [1.6]$$

$$D = 2.303 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \quad [1.7]$$

Cuando se representa $\log V$ frente a $\log^2(p_0/p)$ se obtiene una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas permite calcular el volumen de microporos, V_0 , y cuya pendiente es el parámetro D . Este parámetro se relaciona con la estructura microporosa del adsorbente y aumenta con el tamaño de los microporos. A partir del parámetro D se calcula la energía característica de adsorción, E_0 , que está relacionada con la anchura media de

los microporos, L_0 . Por otro lado, el coeficiente de afinidad β , permite poner a la misma escala las isothermas correspondientes a diferentes adsorbatos para un mismo adsorbente con el fin de compararlas con la curva característica de algún adsorbato que se establece como estándar. Se han propuesto diferentes ecuaciones empíricas que relacionan ambas magnitudes. La propuesta por Dubinin⁹⁷ se resume en las siguientes ecuaciones:

$$L_0 = 2 \left(\frac{k_0}{E_0} \right) \quad [1.8]$$

$$k_0 = 13.30 - 1.53 \times 10^{-5} \cdot E_0^{3.5} \quad [1.9]$$

Luego, la ecuación de Dubinin-Radushkevich proporciona una serie de parámetros interesantes como el volumen de microporos V_0 , a partir del cual se puede calcular la superficie accesible del sólido S_{DR} , y la energía característica de adsorción E_0 , que se puede también relacionar con la anchura media de poro L_0 .

$$S_{DR} \left(\frac{m^2}{g} \right) = V_0 \left(\frac{cm^3}{g} \right) \times \rho_{liq} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times N_A \left(\frac{molec}{mol} \right) \times a_m \left(\frac{m^2}{molec} \right) \times \frac{1}{P_m} \left(\frac{mol}{g} \right) \quad [1.10]$$

En esta ecuación, ρ_{liq} indica la densidad del CO₂ líquido a la temperatura de trabajo (1.073 g cm⁻³); N_A es el número de Avogadro; a_m es el área ocupada por una molécula de CO₂ a la temperatura de adsorción (0.187 nm²)⁹⁸ y P_m es el peso molecular del CO₂ (44 g mol⁻¹).

1.5.6 Métodos para la determinación de las entalpías de adsorción

Otro de los parámetros importantes que se deben conocer a la hora de establecer la posible aplicación de un material en procesos de almacenamiento, captura y separación de gases, es la entalpía de adsorción. La magnitud de la entalpía de adsorción proporciona información sobre la afinidad de la superficie del poro por el adsorbato, lo que juega un papel muy importante a la hora de determinar la selectividad de un determinado adsorbente en un proceso de adsorción y la energía requerida para la eliminación de las moléculas de adsorbato durante su proceso de regeneración. Generalmente, la entalpía de adsorción de un adsorbato se

expresa como un calor isostérico de adsorción, función de la cantidad de adsorbato adsorbida. Su determinación se puede llevar a cabo tanto de forma estática mediante métodos isostéricos, como de forma dinámica, mediante técnicas de cromatografía de gases en fase inversa a temperatura variable (IGC).⁹⁹ Ambos métodos utilizan la ecuación de definición del calor isostérico de adsorción que se deriva aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron al proceso de adsorción en cuestión.

Métodos isostéricos

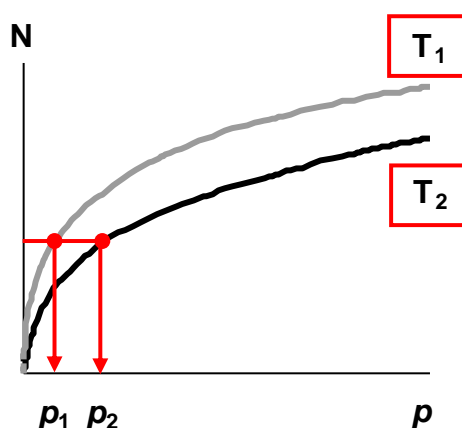


Figura 1.17. Determinación del calor de adsorción por métodos isostéricos.

El método isostérico, basado en una adsorción estática, consiste en la medida de al menos dos isothermas de adsorción a distinta temperatura (Figura 1.17, en la que $T_1 > T_2$) y la consiguiente aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron ([1.11]).

$$\Delta H_{ads} = -R \left(\frac{\delta \ln p}{\delta 1/T} \right)_N \quad [1.11]$$

Donde ΔH_{ads} es la entalpía de adsorción, p es la presión, T es la temperatura, N es la cantidad de gas adsorbido y R la constante de los gases.

Este método supone que la fase adsorbida permanece invariable y en equilibrio termodinámico en el rango de temperaturas estudiado. Se trata de un método que es muy sensible a errores en la medida de las presiones de equilibrio. Se ha comprobado que tres isothermas que difieran 10 °C conducen a valores suficientemente fiables del calor de adsorción. Linealizando la ecuación

[1.11] a una ecuación tipo Arrhenius, se obtiene la ecuación [1.12] a partir de la que se puede calcular el valor de ΔH_{ads} , ya que es la pendiente de la recta que representa el logaritmo neperiano de la presión parcial $\ln p$, para un valor constante de la cantidad de gas adsorbida, frente a la inversa de la temperatura $1/T$.

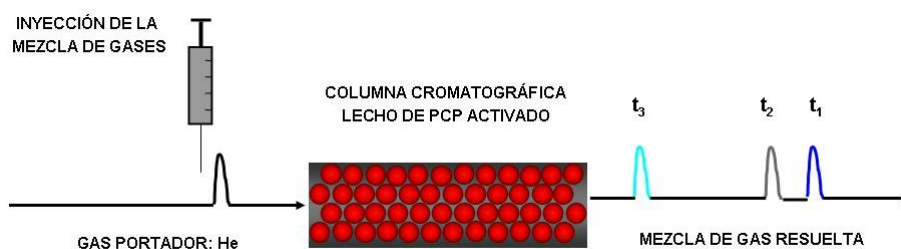
$$(\ln p)_N = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + C \quad [1.12]$$

Métodos cromatográficos

El interés por los métodos cromatográficos se justifica por el hecho de que, desde un punto de vista práctico, es necesario considerar que, la concentración de adsorbato suele ser pequeña, que la temperatura del proceso de adsorción es frecuentemente diferente a la ambiental y que el adsorbato suele aparecer en corrientes gaseosas. Esto provoca que el proceso de adsorción se produzca en condiciones dinámicas y a temperaturas, generalmente, distintas a la temperatura ambiente. Si bien la utilidad de los sistemas estáticos de adsorción es incuestionable, estos están bastante lejos de las condiciones experimentales. En este sentido, la cromatografía de gases en fase inversa a temperatura variable (CGI) es capaz de reproducir muy fielmente a escala de laboratorio las condiciones requeridas.¹⁰⁰ Esta técnica es esencialmente análoga a la cromatografía de gases convencional con la exclusiva diferencia, y de ahí el término de inversa, de que el objeto de interés es la fase estacionaria.

La CGI fue desarrollada en 1950 y desde entonces, se ha utilizado para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de distintas sustancias (carbones activos, alúminas, geles de sílice, zeolitas, fibras sintéticas, etc.),^{99a,101} utilizadas como fase estacionaria, mediante procesos de adsorción a dilución infinita (o cubrimiento cero), es decir, a muy bajas presiones parciales de vapor de adsorbato. En estas condiciones, debido a que la concentración de soluto es muy baja, las interacciones laterales adsorbato-adsorbato son despreciables y la función termodinámica depende sólo de las interacciones adsorbato-adsorbente. Algunas referencias¹⁰² describen ampliamente las posibilidades y

aplicaciones de esta técnica. Esta técnica permite además establecer, para cada adsorbato, los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción, es decir, las constantes de Henry, K_H , y los calores de adsorción, ΔH_{ads} , así como los coeficientes de partición, $\alpha_{x/y}$, que determinarán la selectividad del material por un adsorbato dado.



Esquema 1.5. Esquema de separación de gases en una columna cromatográfica en la que se encuentra compactado el PCP activado.

Un experimento clásico de CGI consiste en que, a cada tiempo, se inyecta a la columna (fase estacionaria), que contiene la muestra de sólido objeto de estudio activada, una cierta cantidad de adsorbato que es transportado por la fase móvil (gas transportador, generalmente He, ni se adsorbe ni interfiere en la detección).¹⁰³ Tras esto, se originan procesos de adsorción–desorción que se representan en el cromatograma por medio de picos (Esquema 1.5). Cada pico corresponde con un adsorbato eluido de la columna a un cierto tiempo, conocido como tiempo de retención. La introducción en el sistema de las moléculas sonda se realiza mediante una jeringa, tomando porciones del adsorbato (en estado gaseoso o vapor) recogido en un bulbo a temperatura ambiente. Al menos se suelen inyectar tres cantidades distintas de adsorbato (entre 0.2 y 2 μL del vapor) para cada temperatura de la columna, con el objetivo de comprobar que el tiempo de retención es independiente de la cantidad inyectada. El tiempo de retención de cada experiencia (parámetro fundamental a partir del cual se obtienen todos los demás) se obtienen a partir del máximo del pico de desorción a cada temperatura (Figura 1.18, en la que $T_1 > T_2 > T_3$) y se define como el tiempo que una molécula promedio de soluto tarda en recorrer la columna.

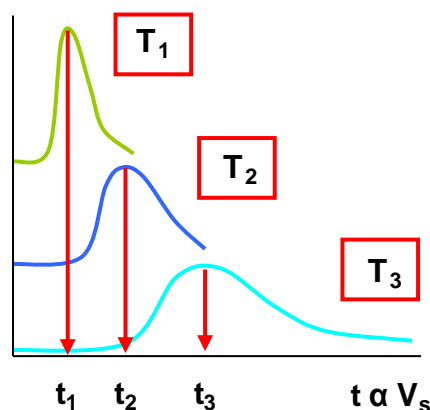


Figura 1.18. Efecto de la variación de la temperatura en la forma y posición del pico de un cromatograma.

La independencia del tiempo de retención con el volumen de adsorbato inyectado asegura experimentalmente que el proceso de adsorción se produce en la zona en la que se cumple la Ley de Henry (a cubrimiento cero) para lo que, además, se exige que los picos cromatográficos sean simétricos o presenten un pequeño grado de asimetría independiente de la cantidad inyectada. En estas condiciones, la cantidad de gas adsorbida depende linealmente de la presión de vapor del adsorbato y, dado que las cantidades inyectadas son muy pequeñas, como se ha comentado anteriormente, el proceso de adsorción está controlado exclusivamente por las interacciones adsorbato-adsorbente. Cuando se cumplen estos requisitos, la constante de equilibrio del proceso de adsorción o constante de Henry se define como el volumen de retención neto por unidad de área V_s , que se puede determinar¹⁰⁴ mediante la ecuación:

$$V_s = \frac{V_R}{S_{BET}} m \quad [1.13]$$

Siendo S_{BET} la superficie específica del material, m es el peso seco de la muestra adsorbente en el interior de la columna y V_R es el volumen de retención, que se determina a partir del tiempo de retención y del flujo del portador, que son los parámetros que directamente se obtienen de las medidas experimentales mediante:

$$V_R = F_{corr} (t_R - t_m) \quad [1.14]$$

El tiempo muerto t_R hay que calcularlo y se define como el tiempo que tarda la molécula de adsorbato en atravesar la columna sin que se produzca ninguna interacción. Se determina a partir de una molécula con estructura semejante a la molécula de interés y que dé lugar sólo a interacciones débiles que aseguren la rapidez de la elución de la fase móvil. Generalmente, N_2 , Ar e H_2 .

F_{corr} es el flujo del portador corregido para el gradiente de temperatura y para la diferencia de presión entre la entrada y la salida de la columna cromatográfica¹⁰² y se calcula mediante la ecuación [1.15].

$$F_{corr} = F_{He} j \frac{T_{col}}{T_{amb}} \quad [1.15]$$

Donde F_{corr} y F_{He} son el flujo corregido y el flujo medido; T_{col} y T_{amb} son la temperatura de la columna y la temperatura ambiente, respectivamente; Generalmente, el flujo de helio utilizado es de 30 mL min^{-1} . En cromatografía de gases, el volumen de retención debe ser corregido por la compresibilidad de los gases de la fase gaseosa debido a la diferencia de presión a lo largo de la columna. Para ello, se utiliza un factor de corrección de la compresión o factor de James Martin (j), cuyo valor se encuentra tabulado en función de la presión.

Por tanto, se puede calcular el calor de adsorción aplicando la ecuación [1.16] de Clausius-Clapeyron a esta región.

$$\Delta H_{ads} = -R \left(\frac{\delta \ln V_s}{\delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_N \quad [1.16]$$

Linealizando la ecuación anterior, a una ecuación de tipo Arrhenius, que relaciona la variación de la temperatura con pequeñas concentraciones de soluto, se obtiene la ecuación [1.17] de cuya representación gráfica obtenemos los valores de ΔH_{ads} .

$$\ln V_s = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + C \quad [1.17]$$

CAPÍTULO 1

Una vez obtenida la ecuación de la recta, se pueden extrapolar los valores para calcular la constante de Henry a cualquier temperatura, lo que proporciona una idea de la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente.

Conociendo los valores de las constantes de Henry V_s para cada adsorbato, se puede calcular asimismo el coeficiente de separación, $\alpha_{x/y}$, a partir de la ecuación [1.18], como una medida del grado de separación de una mezcla binaria.

$$\ln \alpha_{x/y} = \frac{(\Delta H_{ads1} - \Delta H_{ads2})}{RT} \quad [1.18]$$

Equipo utilizado

Para llevar a cabo estas medidas, en esta Tesis Doctoral, se ha utilizado un sistema experimental diseñado por nuestro grupo de investigación (Figura 1.19). El dispositivo está constituido por un mezclador de gases con controladores de flujo másico, que permiten obtener la mezcla de gases deseada, que se hace pasar por una columna cromatográfica de vidrio termostatazada donde se ha empaquetado el lecho de PCP objeto de estudio. La composición del gas eluido de la columna se analiza en un espectrómetro de masas (Pfeiffer vacoon), con el fin de para determinar si efectivamente ha tenido lugar el proceso de separación.

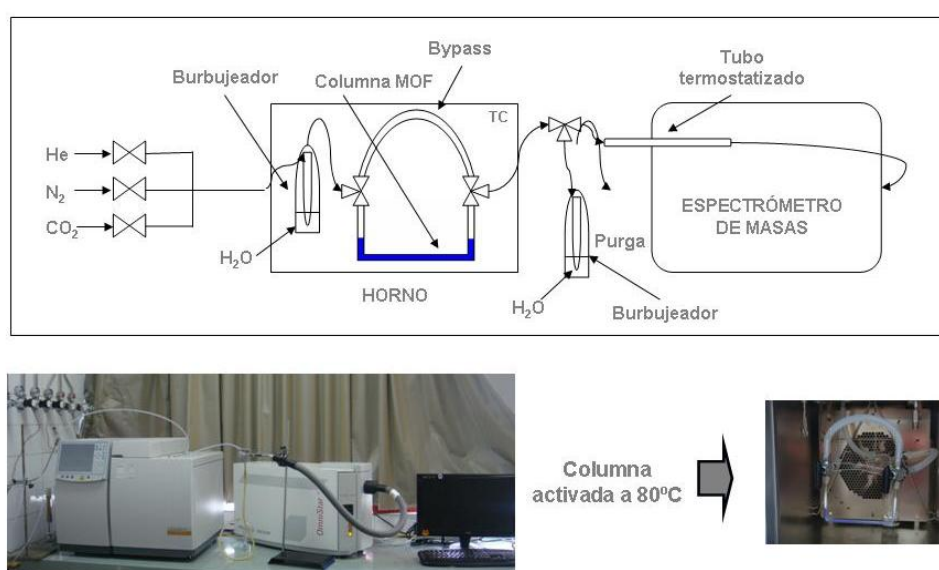


Figura 1.19. Esquema del sistema experimental diseñado por nuestro grupo de investigación.

Este montaje también nos ha permitido medir las curvas de ruptura de los procesos de separación de mezclas binarias de gases. En este caso, se hace pasar la mezcla de gases a separar a través de la columna y se analiza la composición del gas eluido. Este tipo de experimento determina la selectividad del proceso de separación así como la capacidad de adsorción de un determinado componente de la mezcla de gases en condiciones dinámicas.

1.6. Nuestra investigación: aplicaciones

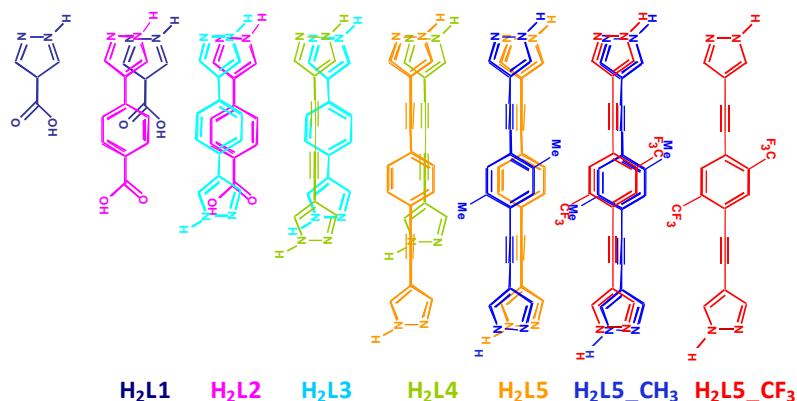
La creciente preocupación por la protección personal y del medioambiente, bajo condiciones económicamente viables y que cumplan con las regulaciones internacionales, ha acentuado el interés por desarrollar nuevos materiales avanzados capaces de prevenir y/o paliar las consecuencias nocivas de fugas o emisiones fortuitas o deliberadas de agentes químicos tóxicos o de gases de efecto invernadero.

En este sentido, y teniendo en cuenta el concepto de diseño racional, característica principal de los MOFs, 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, mediante métodos pre y post-sintéticos, con el fin de conseguir aplicaciones de interés industrial como son la separación selectiva de gases y/o la captura de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y de gases de interés medioambiental (CO₂).

No obstante, a la hora de considerar la posible aplicación práctica de los MOFs en procesos de separación, además de las propiedades de adsorción, hay que considerar otros conceptos adicionales, que incluyen la estabilidad del material en condiciones ambientales, el escalado, el uso del material durante continuos ciclos (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.

Debido a que, la mayoría de estructuras de PCPs publicadas hasta la fecha, presentan el inconveniente de poseer una baja estabilidad térmica, química y/o mecánica, en muchos casos relacionada con la presencia de enlaces de coordinación lábiles M–O (carboxilato), nuestra investigación ha consistido en buscar nuevas estructuras más robustas a partir de nuevos ligandos orgánicos con alta basicidad y que sean capaces de formar enlaces

M–L más robustos. Esto se ha conseguido mediante el uso de ligandos aniónicos basados en pirazolatos lineales o una combinación de grupos carboxilato y pirazolato. En la Esquema 1.6, se representan algunos de los ligandos utilizados para la síntesis de PCPs que se presentan en esta Tesis Doctoral.



Esquema 1.6. Algunos de los ligandos utilizados en esta Tesis Doctoral.

Puesto que estos ligandos no son comerciales, se han desarrollado diversas estrategias de síntesis eficientes que permitan optimizar la obtención de los productos en escala de gramos y con una elevada pureza antes de proceder a la síntesis inorgánica de los PCPs. Concretamente, la optimización de las condiciones de reacción para la síntesis de los ligandos H₂L4, H₂L5, H₂L5, H₂L5_CH₃ y H₂L5_CF₃ ha sido llevada a cabo por la doctoranda Natalia Muñoz, del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada y, bajo la supervisión del Profesor Enrique Oltra. En el caso de los ligandos H₂L2 y H₂L3, la optimización de la síntesis ha sido realizada por la Doctora Valentina Colombo y por el Dr. Angelo Maspero de la Universidad de Insubria (Como, Italia).

A partir de estos ligandos, concretamente, se ha estudiado el impacto que la longitud y la funcionalización de los mismos ligandos tiene en el tamaño del poro, en la polaridad y en la estabilidad de la red de los MOFs resultantes para aplicaciones de separación y purificación de gases de interés industrial y medioambiental.

1.6.1 Diseño del tamaño y de la forma del poro

El tamaño y la forma de los poros de un material poroso juegan un papel fundamental a la hora de seleccionarlo para una determinada aplicación. Ambos parámetros determinan no sólo la exclusión por tamaño o forma de ciertas moléculas huésped, sino también por términos de difusividad dinámica. Gracias a la facilidad de síntesis y de funcionalización de los MOFs, en comparación con zeolitas tradicionales y otros tamices moleculares inorgánicos, es posible diseñar el tamaño y la forma de los poros de los MOFs por cambios en la longitud de los ligandos puente. Una vez que se sabe que un determinado ligando es capaz de coordinarse a un cierto ión metálico, la variación del tamaño o de la longitud de dicho ligando es la clave en el diseño de nuevos MOFs con tamaños y formas de poro determinadas. Así, se puede obtener una serie isoreticular de MOFs, caracterizada por diferencias en los tamaños de poro en función del ligando.

Los ligandos cortos suelen dar lugar a MOFs con pequeñas ventanas o poros estrechos que conectan las grandes cavidades de la red. Ambas cavidades son deseables en la separación de moléculas pequeñas con un tamaño semejante como por ejemplo, O_2 y N_2 o ciclohexano/benceno. Por otro lado, los ligandos largos generan estructuras con grandes cavidades, que son prometedoras en procesos de separación porque presentan una alta capacidad de adsorción de un determinado componente de la mezcla. Sin embargo, en algunas ocasiones, el uso de ligandos largos, puede dar lugar a estructuras interpenetradas, que parecen ser más estables puesto que evitan que se originen grandes cavidades. Como consecuencia de la disminución del volumen de poro, se considera que las redes de MOFs interpenetradas no son ventajosas para el almacenamiento de gases pero, en general, pueden resultar útiles en procesos de separación.

Otra de las estrategias que pueden utilizarse para optimizar las propiedades de separación de ciertos MOFs consiste en la obtención de series isoreticulares gracias a la introducción de determinados grupos funcionales no coordinantes en los ligandos espaciadores. En definitiva, dicha estrategia

permite modular el tamaño, la forma y la polaridad de las cavidades resultantes.

El uso de ligandos con múltiples sitios y modos de adsorción puede ser útil para construir MOFs con pequeños poros adecuado en procesos de separación de gases, pero en este caso la síntesis llega a ser complicada.

Aparte del uso de ligandos prediseñados, también se puede llevar a cabo la modificación post-sintética de los MOFs para diseñar el tamaño y la forma de sus poros, con el fin de lograr la adsorción selectiva y la separación de ciertas moléculas de gas. Esta funcionalización postsintética de MOFs se puede llevar a cabo mediante la introducción de distintos grupos funcionales, no solo anclados a los ligandos (mediante enlaces covalentes) sino también a los centros metálicos (mediante enlaces de coordinación).

1.6.2 Diseño de la funcionalidad de los poros

Como se ha comentado anteriormente, en un proceso de separación por equilibrio de adsorción, la separación de gases tiene lugar gracias a la diferencia en la fortaleza de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. De modo que, las propiedades fisicoquímicas de las moléculas de adsorbato y del adsorbente determinarán una adsorción favorable de determinados componentes de la mezcla de gases.

La funcionalización de la superficie de los poros de un MOF conferirá unas determinadas propiedades a la misma (ej. hidrofobicidad/hidrofilicidad, acidez/basicidad, etc.). Como se ha mencionado anteriormente, esto se puede conseguir no sólo a través del diseño previo de los componentes del MOF (ligandos y centros metálicos) sino, también, mediante la modificación post-sintética del MOF una vez aislado. La introducción de sitios activos capaces de interactuar fuertemente con las moléculas de adsorbato resulta de gran interés en los MOFs, y ya existen múltiples estrategias para generarlos.

Coordinación de los centros metálicos insaturados

Los centros metálicos insaturados, localizados en las paredes del poro de algunos MOFs, aparecen en el tratamiento post-sintético de los mismos. Estas posiciones se generan debido a la eliminación de especies inicialmente coordinadas a los centros metálicos, como moléculas de disolvente, durante el proceso de activación lo que da lugar a la formación de centros con posiciones de coordinación insaturadas. Estos centros activos de adsorción proporcionan una aproximación de la mejora de separación de muchos productos químicos. Un ejemplo bien estudiado es el MOF $[\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2]$, también conocido como HKUST-1, para el que se ha demostrado una adsorción preferente de CO_2 frente al CH_4 y al N_2 .¹⁰⁵ El mecanismo de adsorción se ha descrito como la coordinación de la molécula de CO_2 a los centros de Cu(II) con posiciones de coordinación insaturadas. Este MOF también mostró la capacidad de eliminar compuestos azufrados presentes en el gas natural (componentes odorantes de gas natural), gracias a la presencia de estos centros activos.^{27c} Además, la sustitución de los iones Cu(II) en HKUST-1 por especies químicamente más activas como los iones Cr(II) , dio lugar a una alta selectividad y reversibilidad en la adsorción de O_2 que puede ser útil para la separación de mezclas O_2/N_2 .¹⁰⁶

Asimismo, los centros metálicos expuestos en los MOFs pueden usarse para adsorber moléculas de disolvente selectivamente, tales como agua y alcoholes vía coordinación, siendo potencialmente aplicables en la deshidratación y en la purificación de disolventes orgánicos. Otro aspecto útil de los centros metálicos expuestos en los MOFs es el hecho de poder proporcionar una plataforma donde coordinar moléculas orgánicas funcionales, que puedan ser usadas para modificar la superficie del poro para procesos de adsorción preferenciales y en separaciones (Figura 1.20). Por ejemplo, en el caso del MOF $[\text{CuBTTri}]$ ($\text{H}_3\text{BTTri} = 1,3,5\text{-tris}(1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}5\text{-il})\text{benceno}$), se han coordinado moléculas de $\text{N,N}'\text{-dimetiletilendiamina}$ a los centros metálicos insaturados con el fin de incrementar su capacidad de adsorción de CO_2 . En esta Tesis Doctoral, se ha seguido una estrategia similar que ha consistido en la modificación post-sintética del compuesto $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{btc} = \text{benceno-}$

1,3,5-tricarboxilato) (HKUST-1) mediante la coordinación de aminas bifuncionales (etano-1,2-diamina, 3-(aminometil)piridina, 4-(aminometilpiridina)) a los centros 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 (para más detalles véase el capítulo 3).

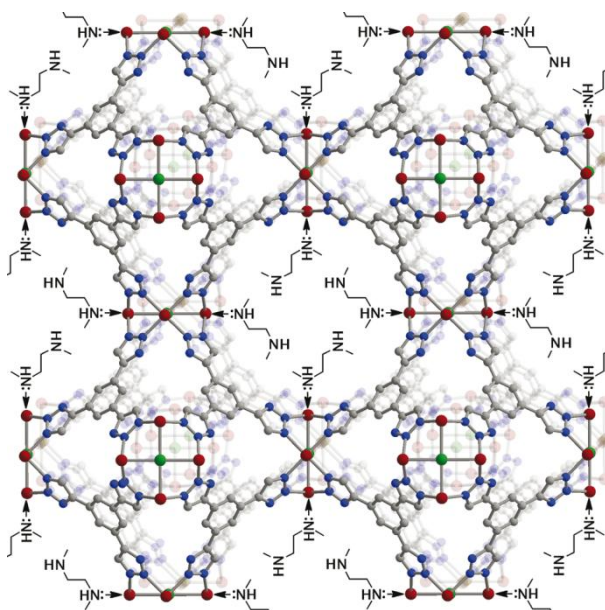
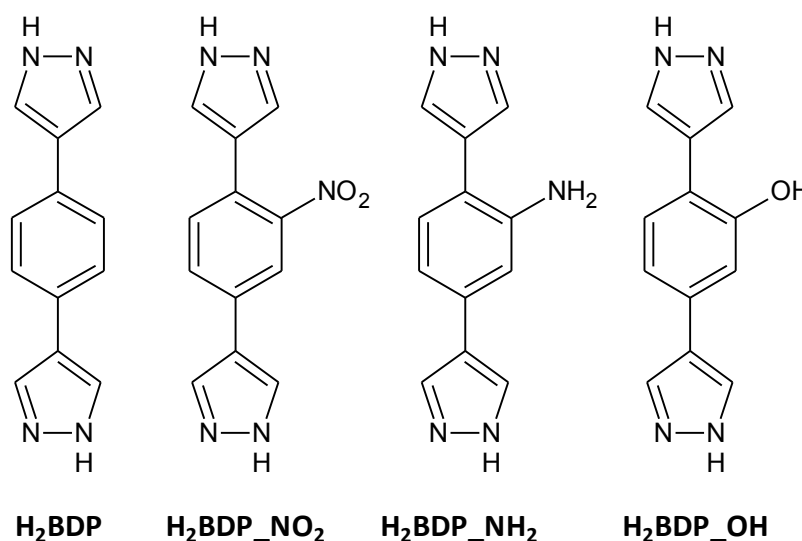


Figura 1.20. Funcionalización del MOF [CuBTTri] (H₃BTTri= 1,3,5-tris(1*H*-1,2,3-triazol-5-il)benceno) a través de la coordinación de N,N'- dimetiletilendiamina a los centros metálicos insaturados^{51c}; **Cobre**, **Cloro**, **Carbono**, **Nitrógeno**.

Funcionalización de los ligandos orgánicos

Otro método para llevar a cabo la modificación de las propiedades físico-químicas de los poros en los MOFs, es la funcionalización de los ligandos orgánicos. En el caso de esta Tesis Doctoral, la búsqueda de estructuras altamente hidrofóbicas para la captura de compuestos orgánicos volátiles nocivos, nos ha llevado al diseño de ligandos de tipo bispirazolato caracterizados por la presencia de anillos bencénicos, grupos metilo y trifluorometilo (Figura 1.19), que confieren hidrofobicidad a la matriz porosa de forma que ésta sea altamente selectiva por los COVs incluso en condiciones húmedas severas (80% de humedad relativa).

Respecto a la captura de gases de efecto invernadero y, considerando la afinidad de las aminas por el CO_2 , resulta clave el diseño de ligandos funcionalizados con grupos amino para mejorar las propiedades de adsorción de los MOFs sintetizados frente al CO_2 . Con este objetivo, en esta Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo la funcionalización pre-sintética del ligando 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**) introduciendo diferentes grupos químicos para obtener tres ligandos de tipo **H₂BDP_X** (X = NO_2 , NH_2 , OH, Esquema 1.7). A continuación, se han obtenido dos series de MOFs isorreticulares [**MBDP_X**] (M = Ni, Zn) basadas en los ligandos anteriormente mencionados y metales Ni^{2+} y Zn^{2+} , cuyo esqueleto es isoestructural con los materiales [**NiBDP**] y [**ZnBDP**] que contienen los espaciadores orgánicos sin funcionalizar. Como se demostrará en el capítulo 3, esta funcionalización de los ligandos con grupos polares y, en especial, con grupos $-\text{NH}_2$ mejora la capacidad y selectividad de adsorción de los MOFs resultantes por CO_2 .



Esquema 1.7. Esquema de los ligandos funcionalizados estudiados derivados del 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**): (**H₂BDP_NO₂**), (**H₂BDP_NH₂**) y (**H₂BDP_OH**).

Por otro lado, la funcionalización post-sintética de los espaciadores orgánicos de los MOFs aparece como una estrategia llamativa para la obtención de estructuras sofisticadas evitando las limitaciones que conlleva el uso de ligandos previamente diseñados. En general, la funcionalización post-sintética consiste en una modificación química del sólido tras su obtención,

asumiendo que el MOF es suficientemente poroso, robusto y que va a mantener su cristalinidad. Dicha modificación post-sintética proporciona un amplio rango de estructuras isotopológicas (topologías idénticas, pero funcionalmente distintas) a partir de un único MOF por reacción de éste, como sustrato, con una variedad de reactivos. Gracias a que las estructuras de los MOFs son ordenadas se va a facilitar el control tanto sobre el tipo de sustituyente como sobre el grado de modificación, permitiendo la introducción de múltiples unidades funcionales en una única red de una manera combinada. La principal dificultad que se encuentra a la hora de usar este método, es no distorsionar la estructura original durante el proceso de funcionalización.

Teniendo en cuenta que las propiedades del adsorbato y de la superficie del adsorbente van a influir en la fortaleza y en la naturaleza de las interacciones que se produzcan, hay que tener en cuenta las propiedades fisicoquímicas de la molécula de adsorbato que se desea capturar (polarizabilidad, naturaleza ácido-base, susceptibilidad magnética, propiedades coordinativas, momento dipolar y cuadrupolar) para decidir qué grupos funcionales se desea introducir en los ligandos del MOF objeto de estudio mediante reacciones post-sintéticas. Por ejemplo, Cohen y colaboradores llevaron a cabo una investigación sistemática sobre la funcionalización post-sintética del IRMOF-3. La presencia de grupos -NH_2 no coordinantes en el espaciador 2-aminobencenodicarboxilato de este PCP permitió llevar a cabo su acetilación con diferentes anhídridos alquílicos y su transformación en ureas primarias usando isocianatos.¹⁰⁷ En esta Tesis Doctoral, no se ha utilizado esta estrategia de modificación post-sintética de espaciadores orgánicos.

1.7. Objetivos

Los objetivos que se desean alcanzar con la presente Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Diseño, síntesis (en condiciones respetuosas con el medio ambiente) y caracterización completa (estudio de las propiedades térmicas, químicas y mecánicas) de nuevos polímeros de coordinación porosos (PCPs) hidrofóbicos, altamente estables y de bajo coste con potenciales aplicaciones prácticas en la captura de compuestos orgánicos volátiles nocivos (ej. benceno, ciclohexano, modelos de agentes de guerra química) en condiciones operativas reales (presencia de humedad ambiental). Para conseguir este objetivo se seguirán dos estrategias:

- i)* Síntesis de una serie isorecticular de PCPs haciendo reaccionar iones Ni^{2+} con ligandos aniónicos lineales de longitud creciente basados en el heterociclo pirazolato y con diferentes funcionalizaciones (presencia de grupos carboxilato, anillos benceno, dimetilbenceno, bis(trifluorometil)benceno, etino) con el objetivo de mejorar la estabilidad química de los MOFs resultantes y de modular el tamaño de poro y su hidrofobicidad para aumentar su selectividad en la adsorción de modelos de agentes de guerra química útiles en aplicaciones de purificación de aire en condiciones ambientales.
- ii)* Síntesis de un análogo estructural del MOF-5 haciendo reaccionar iones Zn^{2+} y el ligando nitrogenado 3,5-dimetilcarboxipirazol con el objetivo de obtener una red porosa más estable química y mecánicamente que la matriz original y, por tanto, adecuada para aplicaciones de purificación del aire (eliminación de benceno, ciclohexano, modelos de agentes de guerra química) en condiciones ambientales (presencia de humedad).

2. Estudio del efecto de la funcionalización de polímeros de coordinación porosos en su estructura, propiedades térmicas y mecánicas, así como en su capacidad para la captura de CO₂ procedente de procesos de combustión industrial. Para conseguir estos objetivos se seguirán dos estrategias:

- i) Funcionalización pre-sintética de los ligandos orgánicos: introducción de grupos funcionales polares NO₂, NH₂, OH en el ligando 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno para obtener dos series de MOFs isoreticulares basadas en los ligandos mencionados y metales Ni²⁺ y Zn²⁺. Con esto se pretende aumentar la selectividad de las matrices porosas resultantes en la captura de CO₂ en comparación con las redes con los espaciadores sin funcionalizar.
- ii) Funcionalización post-sintética de los centros metálicos del MOF [Cu₃(benceno-1,3,5-tricarboxilato)₂]: introducción de aminas bifuncionales (etano-1,2-diamina, 3-(aminometil)piridina, 4-(aminometilpiridina)) en los centros Cu(II) con posiciones de coordinación insaturadas con el objetivo de mejorar la interacción, mediante enlaces de hidrógeno, con el CO₂ y, por tanto, mejorar la selectividad de la redes funcionalizadas en comparación con el MOF original sin funcionalizar.

1.8. Referencias bibliográficas

- (1) (a) Davies, M. E. *Chem. Ind.* **1992**, 137 (b) N., S. C. *Heterogeneous Catalysis in Practice*; Ed. Mac Graw Hill: New York, 1980.
- (2) Dubinin, M. M. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 235.
- (3) *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577.
- (4) Fernandez-Morales, I.; Almazan-Almazan, M. C.; Perez-Mendoza, M.; Domingo-Garcia, M.; Lopez-Garzon, F. J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80*, 107.
- (5) Schubert U., H. N. *Synthesis of inorganic materials*; WILEY-VCH, 2004.
- (6) Bansal R.C., D. J. B., Stoeckli F., *Active Carbon* Marcel Dekker: New York, 1988.
- (7) Sainte Claire Deville H., H. C. R. *Seances Acad. Sci.* **1862**, *54*.
- (8) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- (9) Medina, M. E.; Platero-Prats, A. E.; Snejko, N.; Rojas, A.; Monge, A.; Gandara, F.; Gutierrez-Puebla, E.; Cambor, M. A. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 5283.
- (10) (a) Rayner, J. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1958**, 3412 (b) Rayner, J. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 319 (c) Powell, H. M.; Rayner, J. H. *Nature* **1949**, *163*, 566 (d) Hofmann, K. A.; Arnoldi, H. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1906**, *39*, 339 (e) Hofmann, K. A.; Hoechtlen, F. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1903**, *36*, 1149 (f) Mueller, A.; Reuter, H.; Dillinger, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- (11) (a) Janiak, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431 (b) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- (12) Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213.
- (13) (a) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477 (b) Farruseng, D. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*; Wiley-VCH.
- (14) (a) Corma, A.; Garcia, H.; Llabres i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606 (b) Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248 (c) Cohen, S. M. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32.
- (15) (a) Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Zhao, X.; Fletcher, A. J.; Fox, S.; Rossi, A. G.; Megson, I. L.; Bordiga, S.; Regli, L.; Thomas, K. M.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203 (b) McKinlay, A. C.; Morris, R. E.; Horcajada, P.; Ferey, G.; Gref, R.; Couvreur, P.; Serre, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6260.
- (16) (a) Bonhommeau, S.; Molnar, G.; Galet, A.; Zwick, A.; Real, J.-A.; McGarvey, J. J.; Bousseksou, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069 (b) Naumov, P.; Sakurai, K.; Nukui, A.; Tanaka, M. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 347 (c) Zacher, D.; Shekhah, O.; Woell, C.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418.
- (17) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- (18) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- (19) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- (20) Venkataraman, D.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600.
- (21) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seki, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725.
- (22) Tomic, E. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3745.
- (23) Barton, T. J.; Bull, L. M.; Klemperer, W. G.; Loy, D. A.; McEnaney, B.; Misono, M.; Monson, P. A.; Pez, G.; Scherer, G. W.; Vartuli, J. C.; Yaghi, O. M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633.
- (24) Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494.
- (25) Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I. *Science* **2005**, *309*, 2040.
- (26) (a) R., T. *Coordination Polymers. Design, Analysis and Applications*; RSC Publishing: Cambridge, 2009 (b) Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191 (c) MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 770 (d) Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966 (e) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502.
- (27) (a) A., W. P. *Microporous Framework Solids*; RSC Publishing: Cambridge, 2008 (b) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. J. *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- (28) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.

- (29) (a) Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y. B.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2004**, *427*, 523 (b) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- (30) Xu R., P. W., Yu J., Huo Q., Chen J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*; Wiley-Interscience: Weinheim, 2007.
- (31) (a) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939 (b) Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- (32) Wang, Z.; Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296.
- (33) Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176.
- (34) *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38.
- (35) Ch., B.; W.M., M.; D.H., O. *Atlas of Zeolite Framework Types*; Elsevier: Amsterdam, 2001.
- (36) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (37) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Nogues, M.; Marsolier, G.; Loueer, D.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- (38) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (39) Li, Q.; Zhang, W.; Miljanic, O. S.; Sue, C.-H.; Zhao, Y.-L.; Liu, L.; Knobler, C. B.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* **2009**, *325*, 855.
- (40) Wang, B.; Cote, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2008**, *453*, 207.
- (41) Yan, Y.; Telepeni, I.; Yang, S.; Lin, X.; Kockelmann, W.; Dailly, A.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Walker, G. S.; Allan, D. R.; Barnett, S. A.; Champness, N. R.; Schroder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4092.
- (42) Zhao, D.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 222.
- (43) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Wachter, J. B.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368.
- (44) Mulfort, K. L.; Farha, O. K.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866.
- (45) Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184.
- (46) Sumida, K.; Hill, M. R.; Horike, S.; Dailly, A.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15120.
- (47) (a) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469 (b) Yaghi, O. M.; Eddaoudi, M.; Li, H.; Kim, J.; Rosi, N.; (The Regents of the University of Michigan, USA). Application: WO, 2002.
- (48) Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 377.
- (49) Blake, A. J.; Champness, N. R.; Chung, S. S. M.; Li, W.-S.; Schroder, M. *Chem. Commun. (Cambridge)* **1997**, 1005.
- (50) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257.
- (51) (a) Dinca, M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11172 (b) Dinca, M.; Han, W. S.; Liu, Y.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Long, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1419 (c) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784 (d) Horike, S.; Dinca, M.; Tamaki, K.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854 (e) Sumida, K.; Horike, S.; Kaye, S. S.; Herm, Z. R.; Queen, W. L.; Brown, C. M.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Dailly, A.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 184 (f) Dinca, M.; Yu, A. F.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904.
- (52) (a) Carlucci L., C. G., Proserpio D. M., *Making Crystal by Design: Methods, Techniques and Applications*; Wiley-WCH: Weinheim, 2007 (b) O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675 (c) Blatov Vladislav, A.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Proserpio Davide, M. *Acta Crystallogr A* **2007**, *63*, 418.
- (53) (a) Gandara, F.; de Andres, A.; Gomez-Lor, B.; Gutierrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 378 (b) Bernini, M. C.; Platero-Prats, A. E.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Labrador, A.; Saez-Puche, R.; Romero de Paz, J.; Monge, M. A. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5493.
- (54) Gomez-Lor, B.; Gutierrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2568.

CAPÍTULO 1

- (55) (a) Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651 (b) Chandler, B. D.; Cote, A. P.; Cramb, D. T.; Hill, J. M.; Shimizu, G. K. H. *Chem. Commun.* **2002**, 1900.
- (56) (a) Halder, G. J.; Kepert, C. J.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cashion, J. D. *Science* **2002**, *298*, 1762 (b) Maspoch, D.; Ruiz-Molina, D.; Wurst, K.; Domingo, N.; Cavallini, M.; Biscarini, F.; Tejada, J.; Rovira, C.; Veciana, J. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 190.
- (57) (a) Bureekaew, S.; Horike, S.; Higuchi, M.; Mizuno, M.; Kawamura, T.; Tanaka, D.; Yanai, N.; Kitagawa, S. *Nat Mater* **2009**, *8*, 831 (b) Li, S.; Zhou, Z.; Zhang, Y.; Liu, M.; Li, W. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5884.
- (58) Kobayashi, Y.; Jacobs, B.; Allendorf, M. D.; Long, J. R. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4120.
- (59) Xiao, S.; Tang, J.; Beetz, T.; Guo, X.; Tremblay, N.; Siegrist, T.; Zhu, Y.; Steigerwald, M.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10700.
- (60) Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- (61) (a) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172 (b) Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774 (c) O. M. Yaghi, Q. L., Q. Fang, O. M. El-Kadri, 2009.
- (62) (a) Wu, C.-D.; Hu, A.; Zhang, L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8940 (b) Lee, J. Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. B. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450 (c) Gandara, F.; Gomez-Lor, B.; Iglesias, M.; Snejko, N.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 2393.
- (63) (a) Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136 (b) Lee, E. Y.; Jang, S. Y.; Suh, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6374 (c) Chen, B.; Wang, L.; Zapata, F.; Qian, G.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6718 (d) McManus, G. J.; Iv, J. J. P.; Perry, M.; Wagner, B. D.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9094.
- (64) Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.
- (65) Uemura, T.; Yanai, N.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228.
- (66) Dailly, A.; Poirier, E. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3527.
- (67) (a) King, C. J. *Separation Progress*; 2nd ed. ed.; MacGraw-Hill: New York, 1980 (b) Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*; John Wiley&Sons: Hoboken, 2003.
- (68) *Industrial Gas Separations*; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1983.
- (69) Alaerts, L.; Kirshhock, C. E. A.; Maes, M.; van der Veen, M. A.; Finsy, V.; Depla, A.; Martens, J. A.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293.
- (70) (a) Arstad, B.; Fjellvaag, H.; Kongshaug, K. O.; Swang, O.; Blom, R. *Adsorption* **2008**, *14*, 755 (b) Schubert, M.; Mueller, U.; Kiener, C.; (BASF SE, Germany). Application: WO, 2008.
- (71) Yang, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*; Imperial College Press: London, 1987.
- (72) Montoro, C.; Linares, F.; Procopio, E. Q.; Senkowska, I.; Kaskel, S.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Barea, E.; Navarro, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11888.
- (73) Henninger, S. K.; Habib, H. A.; Janiak, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2776.
- (74) Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Belosludov, R. V.; Kobayashi, T. C.; Sakamoto, H.; Chiba, T.; Takata, M.; Kawazoe, Y.; Mita, Y. *Nature* **2005**, *436*, 238.
- (75) Uemura, T.; Kitaura, R.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4112.
- (76) (a) Dinca, M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9376 (b) Maji, T. K.; Mostafa, G.; Chang, H.-C.; Kitagawa, S. *Chem. Commun.* **2005**, 2436 (c) Pan, L.; Parker, B.; Huang, X.; Olson, D. H.; Lee, J.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4180 (d) Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemnomolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 616 (e) Dybtsev, D. N.; Chun, H.; Yoon, S. H.; Kim, D.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32.
- (77) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
- (78) (a) Seki, K.; Mori, W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1380 (b) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127.

- (79) (a) Gandara, F.; Gomez-Lor, B.; Gutierrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Proserpio, D. M.; Snejko, N. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 72 (b) Perles, J.; Snejko, N.; Iglesias, M.; Monge, M. A. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6504.
- (80) Mueller, T.; Ceder, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17974.
- (81) Zhang, X.; Llabres i Xamena, F. X.; Corma, A. *J. Catal.* **2009**, *265*, 155.
- (82) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3022.
- (83) Perez-Mayoral, E.; Cejka, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 157.
- (84) Alaerts, L.; Seguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 7353.
- (85) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81.
- (86) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. *J. Catal.* **2009**, *267*, 1.
- (87) Roy, A.; Srivastava, A. K.; Singh, B.; Mahato, T. H.; Shah, D.; Halve, A. K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 207.
- (88) Jakobsen, S.; Gianolio, D.; Wragg, D. S.; Nilsen, M. H.; Emerich, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 125429/1.
- (89) Nalaparaju, A.; Jiang, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6925.
- (90) Llewellyn P. L., M. G. *Introduction to zeolite science and practice*, 2007.
- (91) H., K. *Wied. Ann* **1881**, *14*.
- (92) Atkins, P. W. *Química Física. Tema 28.*; Ed. Omega.
- (93) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; 2nd Ed, 1997.
- (94) (a) Gregg S. J., S. K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity. 2 ed.*; Academic Press: London, 1982 (b) Ruthven D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; J. Willey, Sons: New York, 1984 (c) Do D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*; Imperial College Press: London, 1998 (d) Rouquerol F., R. J., Sing K. S. W., *Adsorption by powders and porous solids*; Academic Press: San Diego, USA, 1999 (e) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603 (f) Rouquerol J., S. K. S. W. y. c. *Guidelines for the characterization of porous solids, article in: characterization of porous solids III*; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- (95) (a) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723 (b) Reinoso F. R., S. A. L. *Chemistry and Physics of Carbon*; Marcel Dekker: New York, 1989.
- (96) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- (97) (a) Dubinin, M. M. *Carbon* **1985**, *23*, 373 (b) Dubinin, M. M.; Kadlec, O. *Carbon* **1987**, *25*, 321.
- (98) Wood, G. O. *Carbon* **1992**, *30*, 593.
- (99) (a) Thielmann, F. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1037*, 115 (b) Charmas, B.; Leboda, R. *J. Chromatogr., A* **2000**, *886*, 133.
- (100) (a) Papirer, E.; Brendle, E.; Ozil, F.; Balard, H. *Carbon* **1999**, *37*, 1265 (b) Carrasco-Marin, F.; Domingo-Garcia, M.; Fernandez-Morales, I.; Lopez-Garzon, F. J. *Carbon* **1991**, *29*, 629 (c) Jagiello, J.; Bandosz, T. J.; Schwarz, J. A. *Carbon* **1992**, *30*, 63 (d) Papirer, E.; Li, S.; Balard, H.; Jagiello, J. *Carbon* **1991**, *29*, 1135.
- (101) (a) Diaz, E.; Ordonez, S.; Vega, A. *J. Colloid Interface Sci* **2007**, *305*, 7 (b) Diaz, E.; Ordonez, S.; Vega, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *305*, 7 (c) Mukhopadhyay, P.; Schreiber, H. P. *Colloids Surf., A* **1995**, *100*, 47.
- (102) (a) Conder, J. R.; Young, C. L. *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*; Wiley: New York, 1979 (b) Kiselev, A. V.; Yashin, Y. I. *Gas Adsorption Chromatography*; Plenum Press: New York, 1969.
- (103) Voelkel, A.; Strzemiescka, B.; Adamska, K.; Milczewska, K. *J. Chromatogr., A* **2009**, *1216*, 1551.
- (104) (a) Garzón, F. J. L.; García, M. D. *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, p. 517; Elsevier: Amsterdam, 1996 (b) Neumann, M. G. *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 708.
- (105) Liang, Z.; Marshall, M.; Chaffee, A. L. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2785.
- (106) Murray, L. J.; Dinca, M.; Yano, J.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Brown, C. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7856.
- (107) (a) Rosi, N. L.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401 (b) Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315.

Capítulo 2

**PCPs para la protección:
purificación del aire**



2.1. Introducción

El aire es la fuente de vida de los seres humanos, de los animales, de las plantas, y de la propia Tierra en general. Sin embargo, el aire que respiramos no es puro, sino que, está contaminado con compuestos o agentes químicos de distinta naturaleza (Figura 2.1), tales como, CO, CO₂, CFCs (clorofluorcarburos), HAP (contaminantes atmosféricos peligrosos), Hg, Pb, O₃, NO_x, SO₂, VOCs (compuestos orgánicos volátiles), etc.

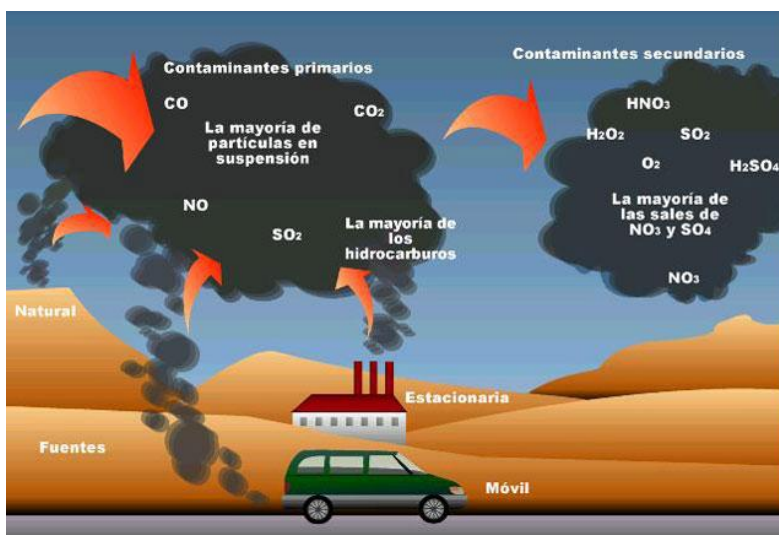


Figura 2.1. Tipos de contaminantes atmosféricos y sus fuentes de emisión.

La mayoría de estos compuestos químicos (CO, CO₂, NO_x, SO₂) proceden de fuentes antropogénicas, principalmente de procesos de combustión, llevados a cabo tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales. Otros como el Cl₂, ciertos hidrocarburos o los COVs, son emitidos por industrias, o bien son desprendidos por productos químicos de uso cotidiano como son las pinturas, los disolventes, los pegamentos, etc.

El hecho de respirar aire contaminado implica que puedan aparecer trastornos en la salud de las personas tales como, escozor en los ojos y en la nariz, irritación y picazón de la garganta y problemas respiratorios en general.

CAPÍTULO 2

Asimismo, algunas sustancias químicas tóxicas, que se hallan en el aire contaminado, son capaces de producir cáncer, malformaciones congénitas, daños cerebrales y trastornos del sistema nervioso. Del mismo modo, a determinado nivel de concentración y, después de cierto tiempo de exposición, algunos contaminantes del aire son tan sumamente peligrosos que pueden causar incluso la muerte. (Figura 2.2)



Figura 2.2. Efectos causados por la contaminación del aire debido a agentes químicos tóxicos.

Por otra parte, la polución del aire también es responsable de provocar daños en el medioambiente, afectando a la flora arbórea, a la fauna y a los lagos, reduciendo el espesor de la capa de ozono o incluso produciendo el deterioro de edificios, monumentos, estatuas y otras estructuras (Figura 2.3).



Figura 2.3. Deterioro de un monumento causado por la lluvia ácida.

Por todo esto, desde un punto de vista de la protección medioambiental y personal, el problema de la contaminación del aire se ha visto transformado en un problema internacional global. En este contexto, la purificación del aire, mediante la captura de este tipo de agentes, previo a su emisión, resulta un requisito necesario para mejorar la calidad de vida de las personas y de los seres vivos que viven cerca de las ciudades y de las plantas industriales.

Además, existen otro tipo de agentes químicos tóxicos que pueden ser protagonistas de conflictos bélicos o de ataques terroristas y que también son amenazas muy peligrosas a las que está expuesta la población.¹ A pesar de que la Convención sobre Armas Químicas de 1993 ilegaliza la producción, almacenamiento y uso de agentes de guerra química (ej. gas Mostaza o Sarín), por desgracia, estos siguen utilizándose.

En definitiva, nos encontramos constantemente expuestos a sustancias químicas, muchas veces de naturaleza desconocida, que son capaces de generar graves problemas durante su transporte o manipulación a nivel industrial o doméstico o durante su emisión deliberada, en conflictos bélicos o en ataques terroristas. En este sentido, parte del trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se centra en la purificación del aire mediante la eliminación de

CAPÍTULO 2

compuestos orgánicos volátiles (COVs) y, más concretamente, de agentes de guerra química.

2.1.1 Protección frente a Compuestos Orgánicos Volátiles

No existe una definición internacionalmente aceptada para el término de compuesto orgánico volátil (COV). Sin embargo, una de las más usadas, es la que propone la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que dice textualmente que “compuestos orgánicos volátiles son todos aquellos compuestos de naturaleza antropogénica, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacciones con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar”. Algunos ejemplos de este tipo de compuesto son los alcoholes, benceno, formaldehído, acetato de metilo, etc. Por tanto, resulta obvio que el control de la contaminación del agua, aire y suelo con tales compuestos es, y seguirá siendo, el mayor desafío en la protección medioambiental. En los últimos años, diversas legislaciones medioambientales están regulando la emisión de estas sustancias lo que ha conllevado que las industrias deban limitar sus emisiones gaseosas y acuosas que contengan compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estas nuevas leyes han aumentado notablemente el número de COVs regulados, así como también las categorías de emisiones en instalaciones industriales.

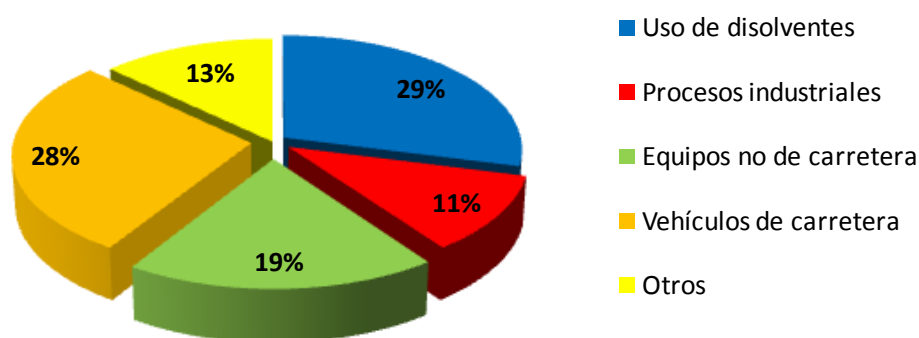


Figura 2.4. Principales fuentes de emisión de COVs.(Fuente: <http://www.epa.gov/>)

La mayoría de estos compuestos son liberados a la atmósfera como residuos gaseosos procedentes sobre todo de industrias sintéticas de productos químicos orgánicos, de industrias petrolíferas, de unidades de

almacenamiento y de transferencia de petróleo, de vehículos, etc. La Figura 2.4 muestra las principales fuentes de emisión de COVs. En algunos casos, las personas están expuestas directamente a ellos ya que, muchos productos de uso cotidiano están constituidos o contienen COVs, tales como compuestos derivados del petróleo, pinturas o adhesivos (véase Tabla 2.1). De acuerdo con estas consideraciones, una captura efectiva de estos compuestos resulta de gran importancia tanto para la protección del medio ambiente como para la protección de las personas.²

Tabla 2.1. Ejemplos de VOCs y sus fuentes de emisión.

Gr. de sustancias	Ejemplo	Fuente
Alcoholes	Etanol	Productos de limpieza
Aldehídos	Formaldehído	Materiales de construcción
Cetonas	Butanona	Pinturas
Esteres	Acetato de metilo	Pegamentos
Terpenos	Pineno	Pegamentos
Aromáticos	Benceno	Compuesto industrial
Aromáticos	Xilol	Pinturas y pegamentos
Alcanos	Heptano	Respiración humana

2.1.2 Protección contra agentes de guerra química

El célebre Sun Tzu 500 años antes de Jesucristo, en su libro “El Arte de la Guerra”, señaló: “El Arte más consumado consiste en destruir al enemigo sin tener que combatir con él.” Tal vez este pensamiento, unido a la evolución tecnológica que ha tenido la humanidad a lo largo de los años, llevó al hombre a destruirse no sólo en el campo de batalla y con armas clásicas, sino, además, mediante la sutileza del ingenio y del desarrollo científico, hasta llegar a la destrucción masiva e indiscriminada mediante agentes químicos y bacteriológicos.

El empleo de sustancias químicas y de material biológico como herramientas de guerra es tan antiguo como los propios conflictos bélicos en los que se ha visto involucrado el ser humano desde épocas prehistóricas.³ El

CAPÍTULO 2

gran desarrollo de esta modalidad bélica tiene su origen en el auge de la industria química durante el siglo XIX, que permitió la producción a gran escala de compuestos tóxicos, que fueron empleados como herramientas de destrucción masiva durante la I Guerra Mundial por ambos bandos enfrentados. Asimismo, también han sido usados por parte de las fuerzas de seguridad, en actividades policiales como, por ejemplo el uso de derivados del fentanilo por las Fuerzas Especiales de Rusia en la liberación de los rehenes de un teatro de Moscú.³

Fuera del marco de su uso militar y, debido a la disponibilidad de los precursores y a su relativa facilidad de síntesis, este tipo de sustancias también se han empleado, recientemente, como instrumentos criminales en ataques de tipo terrorista, como los perpetrados en el metro de Tokio en mayo de 1995 con gas Sarín, por parte de la secta religiosa Aum Shinrikyo (Figura 2.5).



Figura 2.5. Ataque terrorista en el metro de Tokio en mayo de 1995.

La Convención sobre la Prohibición del Desarrollo, la Producción, el Almacenamiento y el Empleo de Armas Químicas y su Destrucción, llevada a cabo en París el 13 de enero de 1993, constituye un instrumento jurídico internacional único en la historia del desarme y la no proliferación. Este tipo de regulaciones están orientadas a cautelar el potencial riesgo que pudiera representar el empleo de ciertas sustancias tóxicas como precursores de un arma química. Aunque, ello no significa restringir la normal producción y comercialización normal de sustancias químicas que son parte del desarrollo industrial.

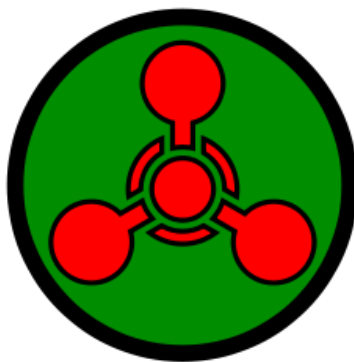


Figura 2.6. Símbolo internacional de arma química.

Esta misma Convención, define como arma química a cualquier sustancia química tóxica, cuya acción química sobre los procesos vitales, pueda causar la muerte, la incapacidad temporal o lesiones permanentes a seres humanos o animales. En la Figura 2.6, se representa el símbolo internacional de arma química. Las armas químicas están clasificadas como armas de destrucción masiva por la Organización de las Naciones Unidas y su producción y almacenamiento está proscrito por la ya mencionada Convención de 1993.

Tipos de agentes de guerra química

Según los efectos que causen sobre el ser humano, los animales y el medio ambiente, los agentes de guerra química se pueden clasificar en dos grandes grupos, recogidos en la Tabla 2.2: *i)* letales, buscan producir un efecto mortal o un daño tan severo que deje inoperativo al adversario; *ii)* incapacitantes buscan provocar una incapacidad temporal en el adversario, para el desarrollo normal de sus funciones.

El trabajo de esta Tesis Doctoral se ha basado, concretamente, en la protección frente a agentes nerviosos o neurotóxicos y agentes vesicantes.

CAPÍTULO 2

Tabla 2.2. Tipos de agentes de guerra química.

Letales	Incapacitantes
Vesicantes: gas Mostaza	Alucinógenos: Inc. Psíquicos
Sofocantes: Fósforo, Cloro, Ác. cianhídrico	Neutralizantes: gases lacrimógenos, agentes eméticos, agentes defoliantes
Hemotóxicos: Cianuro de hidrógeno, Cianuro de cloro	
Neurotóxicos:	
<ul style="list-style-type: none">• Agentes G (Sarín, Tabún, Somán, Ciclosarín)• Agentes V (VR, VX, VM, etc.)	

Los agentes nerviosos o agresivos organofosforados están compuestos por cadenas de carbono, fósforo, hidrógeno y oxígeno. A pesar de que son conocidos comúnmente como gases, en condiciones normales, son líquidos incoloros que se dispersan muy fácilmente. Su nombre viene del efecto que causan en el organismo tras su intoxicación por inhalación o a través de la piel. Este tipo de gases se caracterizan porque, una vez en contacto con el individuo, bloquean la acción de la acetilcolinesterasa, y por tanto, los impulsos nerviosos siguen transmitiéndose sin control. Se produce una fuerte alteración en todo el sistema nervioso y, posteriormente, un colapso que desemboca, en la mayoría de las ocasiones, en la muerte. Por ejemplo, la inhalación de aire contaminado con niveles tan bajos como 50-100 ppb de gas Sarín durante 1 minuto o la exposición a 100-500 mg del mismo a través de la dermis es mortal.⁴

En la incorporación del primer agente neurotóxico a la categoría de “arma de guerra química” influyó decisivamente el azar. En el marco de investigaciones sobre pesticidas e insecticidas de naturaleza organofosforada, Gerhard Schrader, químico de la compañía I.G. Farben, sintetizó el Tabún (etil-N,N-dimetil-fosforamidocianato), y una contaminación accidental del personal del laboratorio con esta sustancia puso de manifiesto su potencialidad tóxica. Este mismo grupo, sintetizó, posteriormente, otra sustancia dotada de las mismas propiedades, el Sarín (isopropilmetilfluorofosfato). Ambos agentes

fueron estudiados como armas químicas por Wolfgang Wirth. Simultáneamente, el grupo liderado por Richard Kuhn, premio Nobel de Química en 1938, sintetizó el pinacolil-metil-fosfonofluoridato, conocido como Somán.⁵

La nomenclatura americana clasifica a los agresivos nerviosos en dos tipos: *i*) los de la serie G (fueron los primeros que se descubrieron y deben su nombre a su país de origen en inglés Germany): el Tabún (GA-1936), el Sarín (GB- 1939), el Somán (GD- 1944) y el Ciclosarín (GF- 1949); y *ii*) los de la serie V: VE, VM, VX, etc. (Figura 2.7).

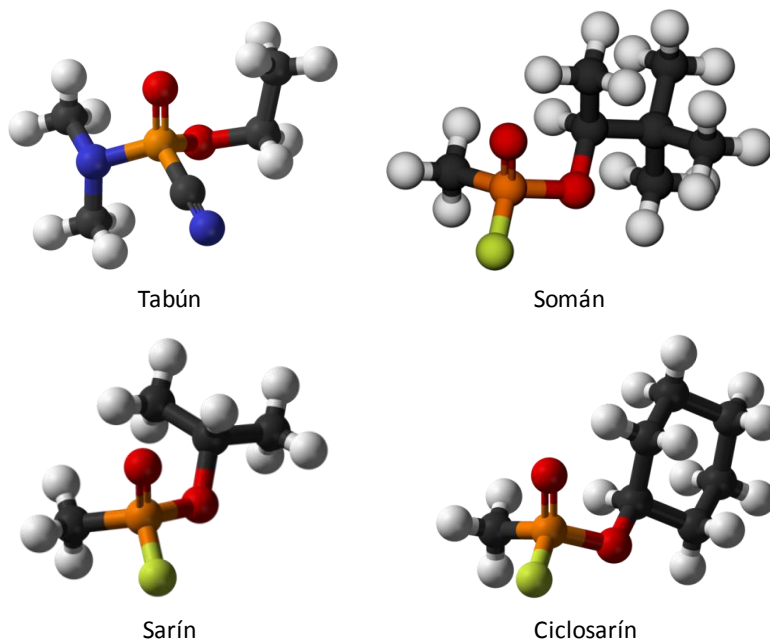


Figura 2.7. Principales gases nerviosos. **Fósforo**, **Nitrógeno**, **Oxígeno**, **Flúor**, **Carbono**, **Hidrógeno**.

Por otro lado, bajo el nombre de agentes vesicantes se agrupan aquellos agresivos líquidos oleosos que provocan quemaduras y vesicaciones en la piel y en los tejidos internos al ponerse en contacto con ellos. El más importante y conocido es el gas Mostaza, también llamado Iperita, uno de los agresivos que produjo más bajas durante la gran Guerra. Su fórmula química, bis(2-cloroetil)sulfuro, nos muestra sus componentes fundamentales: el cloro, que es

CAPÍTULO 2

a su vez fundamento de otras armas químicas, y el azufre. Estos elementos presentan una reactividad elevada por cuestiones de propiedades periódicas.

2.1.3 Materiales actuales para la protección

Las situaciones descritas previamente han puesto de manifiesto la necesidad de una protección personal eficiente frente a compuestos químicos de alta toxicidad, mediante materiales porosos adsorbentes que puedan integrarse, o bien en las fibras textiles destinadas a la vestimenta militar y a la protección de la población civil, o bien en filtros de aire y máscaras de gas. En la Figura 2.8, se muestra una imagen de las pruebas de simulación de tejidos y máscaras de gas llevadas a cabo por militares.



Figura 2.8. Pruebas de simulación de tejidos y máscaras de gas para la protección frente a compuestos químicos tóxicos. (Fuente: Charles Walker, Dugway Proving Ground, U.S. Department of Defense).⁶

A la hora de elegir un material poroso para protección y, en consecuencia, para su aplicación en procesos de purificación del aire, hay que tener en consideración una serie de características que deben tener estos materiales para que su comportamiento sea óptimo:

- La cinética de adsorción del adsorbato de interés debe ser rápida para que el gas quede retenido y no llegue a estar en contacto con el individuo.
- Los materiales han de ser muy hidrofóbicos puesto que, van a estar expuestos continuamente a la humedad ambiental.
- Los materiales deben ser altamente selectivos, para que solamente adsorban unos gases determinados y otros no, debido a que, en condiciones reales, nos encontramos expuestos a sustancias de distinta naturaleza.
- Interesan materiales con una elevada capacidad de adsorción.
- De particular interés sería el desarrollo de materiales porosos activos en procesos de catálisis que dieran lugar a la captura y posterior descomposición del agente tóxico en productos inocuos en condiciones medioambientales. Debe destacarse que sería ideal conseguir la descomposición oxidativa o hidrolítica de los agentes de guerra química. Sin embargo, los procesos fotocatalíticos no resultarían interesantes porque los materiales adsorbentes, que son integrados en las fibras textiles y en las máscaras anti-gas, no reciben la luz solar.
- Por último, y en relación al punto anterior, se buscan cinéticas de degradación rápidas puesto que, los adsorbentes que se usan actualmente, en algunos casos, presentan cinéticas de más de 2-3 días.

Actualmente, algunos de los materiales porosos que más se usan para cubrir estas necesidades son los carbones activos, las alúminas activadas y las zeolitas (véase Tabla 2.3). En concreto, muchos filtros están formados por carbón activo impregnado con sales de cobre, plata, zinc y molibdeno que actúan como catalizadores degradando el agente químico tóxico.⁷ Sin embargo, a pesar de que estos filtros muestran buenos resultados para la eliminación de algunos gases tóxicos, no son adecuados para todos los tratamientos y, por tanto, surge la necesidad de nuevos materiales que cubran todas las exigencias.⁸

CAPÍTULO 2

Las aplicaciones actuales de estos materiales clásicos y cualquiera de sus mejoras, están condicionadas por las desventajas inherentes a la estructura de estos materiales que limitan el control de la funcionalidad de los poros, por ejemplo, debido a la naturaleza amorfa de los carbones, la rigidez y la naturaleza aniónica de la estructura de aluminosilicato en el caso de las zeolitas, la ausencia de homoquiralidad, etc. Este obstáculo debe superarse mediante el desarrollo de nuevos materiales con diferentes estructuras que sean capaces de capturar e incluso descomponer este tipo de agentes nocivos.

Tabla 2.3. Adsorbentes inorgánicos clásicos para la separación y purificación de gases.⁹

Material poroso	Estructura y características del poro	Tamaño de poro	Aplicaciones
Alúmina activada	Material amorfo con micro- y mesoporos de diferentes tamaños y formas, y poros superficiales que contienen sitios ácidos y básicos.	Diámetro de poro medio: 20-50 Å	(1) Producción de O ₂ y N ₂ para enriquecer el aire, de H ₂ , CO y CO ₂ ; (2) Recuperación de vapores de disolvente; (3) <u>Eliminación de COV</u> ; (4) Purificación de gas electrónico;
Carbón activo	Materiales amorfos que contienen micro- y mesoporos interconectados con varias formas y tamaños, y presentan diferentes fracciones de volumen y paredes de los poros de diferente química superficial que dan lugar a diferentes grados de polaridades.	Tamaño de poro distribuido entre: 3-100 Å	(1) Producción de H ₂ , CO y CO ₂ ; (2) Recuperación de vapores de disolvente; (3) <u>Eliminación de COV</u> ; (4) Desulfurización de gas;
Zeolitas-A, X, chabacita, mordenita, clinoptilolita silicalita, y sus formas iónicas intercambiadas (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ag⁺, etc.)	Redes microporosas cristalinas con estructuras de poro bien definidas y uniformes. Presencia de moléculas de agua localizadas en el interior de las cavidades.	Aperturas de poro comprendidas entre: 3-10 Å	(1) <u>Purificación de O₂ y N₂ para usos médicos</u> ; (2) Secado de gas, desulfurización; (3) <u>Purificación de gas electrónico</u> ; (4) Separación de alcanos normales a partir de cicloalcanos e hidrocarburos cíclicos;

CAPÍTULO 2

En este sentido, los polímeros de coordinación porosos (PCPs) aparecen como candidatos ideales para superar los inconvenientes de los materiales porosos inorgánicos clásicos. Como se definió en el capítulo introductorio, los PCPs son una nueva clase de materiales cristalinos, constituidos por iones metálicos enlazados a ligandos espaciadores de tal forma que se genere una red porosa accesible a moléculas huésped. El hecho de poder modificar a voluntad la naturaleza de los poros, el tamaño de las partículas de estos materiales y, como consecuencia, 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 de la efectividad en la captura/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.

Como ya se ha indicado anteriormente, existen muy pocos ejemplos de métodos de descontaminación que no sólo adsorban o actúen de barrera de agentes químicos tóxicos sino que también los destruyan.¹⁰ Por eso, se puede hacer uso de las propiedades adsorbentes y catalíticas que pueden presentar simultáneamente los MOFs para el desarrollo de nuevos sistemas más eficientes para la captura, y descomposición¹¹ de dichos contaminantes.^{14,12} Asimismo, investigaciones recientes muestran que los MOFs también pueden ser usados como eficientes sensores en la captura de agentes químicos tóxicos en niveles de ppm.^{13,14}

Respecto a la captura de agentes químicos tóxicos, se ha visto que el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico) o HKUST-1,^{13a} uno de los MOFs más estudiados, presenta óptimos resultados en la captura de vapores contaminantes tales como tetrahidrotiofeno, benceno, diclorometano, y óxido de etileno de un flujo de gas, mejorando las propiedades adsorbentes del carbón BPL. La presencia de centros metálicos insaturados de Cu(II) en el HKUST-1 es la responsable de la fuerte interacción con tales moléculas.

También, se ha visto que se trata de un prometedor material en la degradación de gas Mostaza y análogos en un tiempo relativamente rápido. Por otro lado, como puede observarse en la Figura 2.9, este PCP se ha conseguido integrar en fibras textiles. Por tanto, se podría decir que, el HKUST-1, presenta interesantes propiedades de captura y descontaminación, en sistemas de filtrado de aire.¹⁵

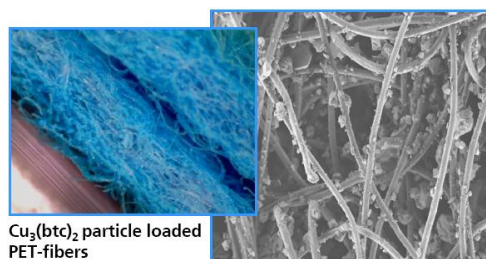


Figura 2.9. Ejemplo de la integración del MOF HKUST-1 en fibras textiles.¹⁶

Sin embargo, el HKUST-1 es inefectivo en presencia de humedad debido a la irreversibilidad de la coordinación de moléculas de agua sobre los centros metálicos insaturados de Cu(II) que evita la captura de los agentes químicos nocivos.¹⁷ Esto hace que HKUST-1 no sea útil en una posible aplicación en condiciones ambientales reales. Como consecuencia de este hecho, común a muchos PCPs y, en competencia con adsorbentes hidrofóbicos clásicos tales como carbones activos, nuestra investigación se ha basado en el desarrollo de nuevos materiales basados en MOFs hidrofóbicos para el reconocimiento específico, enlace y captura de agentes nerviosos y sus precursores. Así, se ha llevado a cabo la síntesis de una serie isorecticular de PCPs hidrofóbicos basados en el ión níquel y que presentan interesantes propiedades de adsorción frente a la captura de agentes de guerra química.

Por otra parte, conocidas las propiedades del MOF-5, $[Zn_4O(\text{benceno-1,4-dicarboxilato})_3]$, se ha procedido a la obtención de un MOF estructuralmente análogo el $[Zn_4O(4\text{-carboxi-3,5-dimetilpirazol})_6]$ $[Zn_4O(\text{dmcapz})_3]$, en el que los enlaces de coordinación M–O(caboxilato), sensibles a la hidrólisis, han sido remplazados por enlaces más robustos de tipo M–N(pirazolato) mejorando, así, las propiedades de este nuevo PCP sobre todo en cuanto a estabilidad e

CAPÍTULO 2

hidrofobicidad. Este nuevo MOF se ha estudiado también para la aplicación mencionada anteriormente.

Actualmente, se está siguiendo con el estudio de estos MOFs no sólo para la captura sino también para la degradación de agentes químicos tóxicos, lo cual será objeto de publicaciones futuras.

2.2. Síntesis de una estructura robusta e hidrofóbica análoga al MOF-5

Según la clasificación de polímeros de coordinación porosos propuesta por Kitagawa, el ejemplo más representativo de PCP rígido con porosidad permanente (material de segunda generación), es el sistema $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{benceno-1,4-dicarboxilato})_3]$, más conocido como MOF-5, publicado en 1999 por Yaghi y col. (Figura 2.10).¹⁸ La importancia de este compuesto radica en el hecho de que posee una elevada porosidad permanente y estabilidad térmica. Sin embargo, a la hora de considerar sus posibles aplicaciones prácticas, presenta el gran inconveniente de poseer una alta sensibilidad a la humedad. Este hecho es una consecuencia directa de la hidrólisis de los enlaces Zn–O(carboxilato), como ya publicó Yan y colaboradores en 2003,⁴³ lo que origina el colapso de la red porosa.

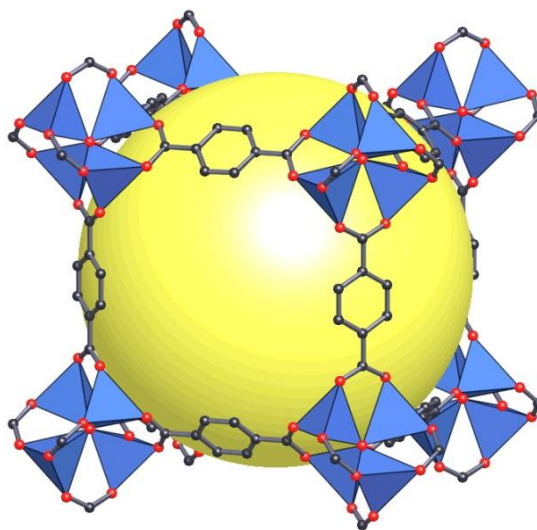


Figura 2.10. Estructura cristalina del $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{benceno-1,4-dicarboxilato})_3]$ o MOF-5. **Zinc**, **Oxígeno**, **Carbono**, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Gracias a simulaciones dinámicas llevadas a cabo por Greathouse y Allendorf,¹⁹ se ha podido saber que las moléculas de agua atacan a la red de tres formas diferentes: *i*) ataque directo sobre los tetraedros de Zn_4O en el que el O del agua reemplaza a uno de los átomos de O coordinados al Zn (bien el átomo central (O(1)) o los procedentes de los ligandos BDC (O2)), *ii*) formación

CAPÍTULO 2

de enlaces de hidrógeno entre un átomo de H procedente de la molécula de agua y un átomo de oxígeno O2, *iii*) formación de una red de enlaces de hidrógeno de moléculas de agua alrededor de uno o más tetraedros de Zn₄O (véase Figura 2.11). El primero resulta el modo de interacción más destructivo. En este caso, O1 llega a coordinarse triplemente cuando una molécula de agua ocupa su posición en un tetraedro ZnO₄. A pesar de que el ión Zn, aún se encuentre coordinado a los tres átomos de O2 procedentes de ligandos BDC, sin el átomo O1 central que actúa como anclaje, los tres ligandos BDC tienen una gran libertad de rotación. Conforme aumenta la cantidad de agua, las moléculas de agua continúan atacando al tetraedro Zn₄O, y la red colapsa lentamente.

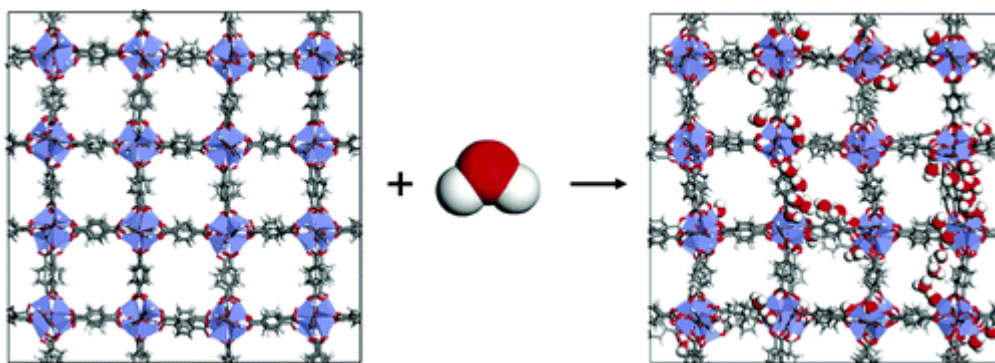


Figura 2.11. Representación de la influencia de un 2.3 % de agua sobre la estructura cristalina de [Zn₄O(benceno-1,4-dicarboxilato)₃]. **Zinc**, **Oxígeno**, **Carbono**, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

En este contexto, nuestro trabajo de investigación se ha centrado en la búsqueda de materiales robustos con estructuras similares a la del MOF-5. De hecho, se ha obtenido un compuesto análogo estructuralmente al MOF-5 de estequiometría [Zn₄O(4-carboxi-3,5-dimetilpirazol)₆] [Zn₄O(dmcapz)₃] en el que los enlaces de coordinación M–O(caboxilato) sensibles a la hidrólisis, han sido remplazados por enlaces más robustos de tipo M–N(pirazolato). Además, debe destacarse que, los grupos metilos presentes en los espaciadores orgánicos juegan un papel fundamental en la estabilización de este material puesto que, protegen los fragmentos Zn₄O de la hidrólisis.

2.2.1 Discusión de resultados

Síntesis y caracterización estructural

La reacción de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ con 4-carboxi-3,5-dimetilpirazol (H_2dmcapz) en etanol (en presencia de Et_3N) a reflujo, dio lugar a un material microcristalino de fórmula $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]_2$ que puede ser preparado en grandes cantidades y con un alto rendimiento (más de 20 g por *batch*) (Figura 2.12). Este mismo producto puede obtenerse usando DMF como disolvente. Sin embargo, se prefiere utilizar EtOH por su menor toxicidad (para más detalles experimentales véase Anexo A).

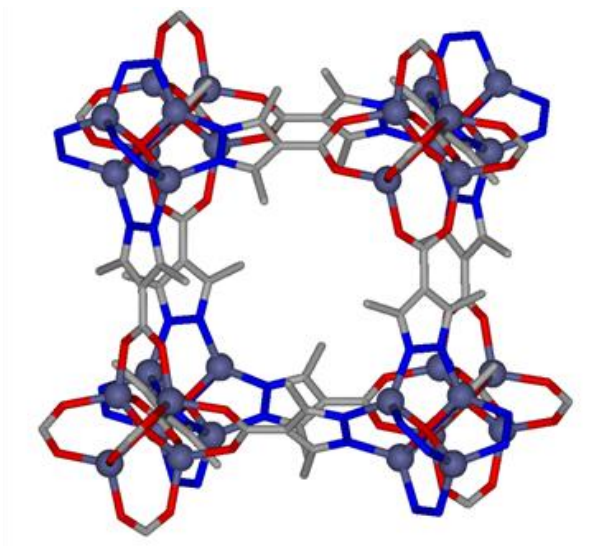


Figura 2.12. Estructura cristalina del $[\text{Zn}_4\text{O}(4\text{-carboxi-3,5-dimetilpirazol})_3]_2$ $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ compuesta por unidades $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ y unidades de construcción secundarias (SBUs) $\text{Zn}_4\text{O}(\text{pz})_3$. Zinc, Oxígeno, Nitrógeno, Carbono, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

La estructura cristalina de la especie $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ se estudió mediante difracción de rayos X en polvo (DRXP), ante la imposibilidad de obtener monocristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X en monocristal. Además, el hecho de que el patrón de difracción del difractograma fuera isoestructural al del MOF-5 (Figura 2.13) hizo que la estructura pudiera

ser resuelta de una manera más sencilla mediante el método Rietveld (Figura 2.13).

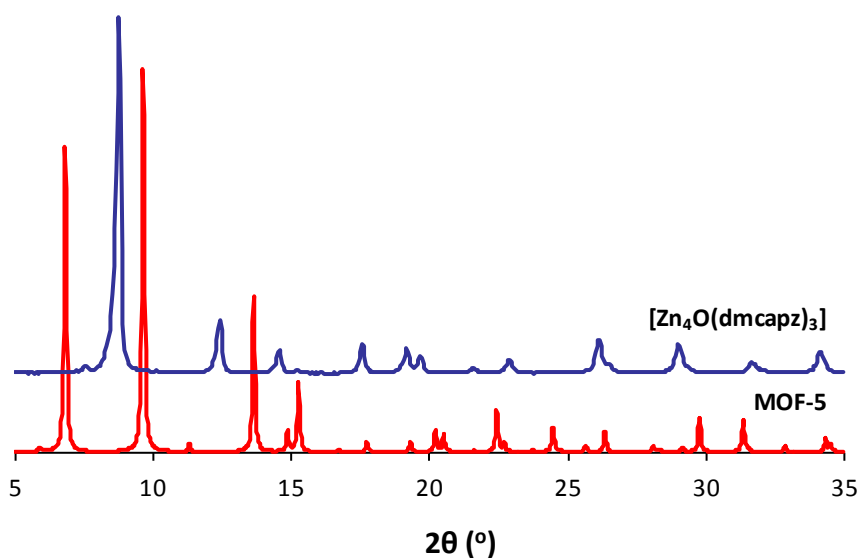


Figura 2.13. Comparación entre los patrones de difracción del MOF-5 (simulado a partir de los datos de difracción de rayos X en monocristal) y del material $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$.

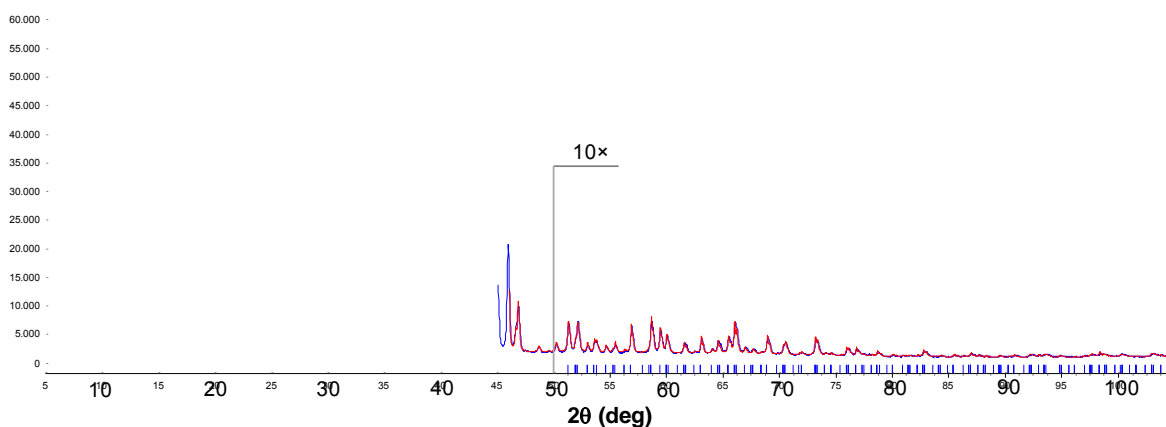


Figura 2.14. Representaciones del refinamiento de Rietveld para la especie $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$. Valores experimentales y calculados en color azul y rojo, respectivamente.

El material $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ cristaliza en el grupo espacial $Fm-3m$ del sistema cúbico, y tiene un parámetro de celdilla unidad $a = 20.1581(3) \text{ \AA}$ y un volumen de celdilla $V = 8191.2(3) \text{ \AA}^3$. Se trata de una estructura formada por una red tridimensional neutra con una topología cúbica simple constituida por nodos tetranucleares de Zn_4O conectados a seis simétricos (50% de desorden

orientacional) a través de espaciadores 3,5-dimetil-4-carboxipirazolato (capz^{2-}) con un modo de coordinación N,N',O,O' -exo-tetradentado. Las cavidades cúbicas, con un diámetro interno de, aproximadamente, 6 Å contienen moléculas de disolvente de solvatación (EtOH) y las ventanas que dan acceso a ellas son bastante estrechas (menos de $4 \times 4 \text{ \AA}^2$). Este compuesto presenta una elevada porosidad puesto que tras la eliminación de las moléculas de disolvente incluidas en las cavidades alcanza una porosidad accesible del 47% (Figura 2.12). Por otra parte, debe destacarse que la posición de los grupos metilo en los poros de la estructura es la responsable de la alta hidrofobicidad que presenta el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ y, posiblemente, hace que éste sea químicamente inerte protegiendo el enlace $\text{M}-\text{O}(\text{carboxilato})$ de la hidrólisis. Esto se demuestra por el hecho de que al utilizar el ligando 4-carboxipirazol (capz) (sin sustituyentes metilo) en lugar del ligando dmcapz el material isoestructural resultante $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{capz})_3]$ presenta una estabilidad mucho menor.

Ensayos de estabilidad térmica

El estudio de las propiedades térmicas del $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ (análisis termogravimétricos (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medidas de termodifracción (TDRXP)) ponen de manifiesto una elevada estabilidad térmica de este compuesto, que comienza a descomponer a temperaturas cercanas a $527 \text{ }^\circ\text{C}$, como se puede apreciar en la Figura 2.15.

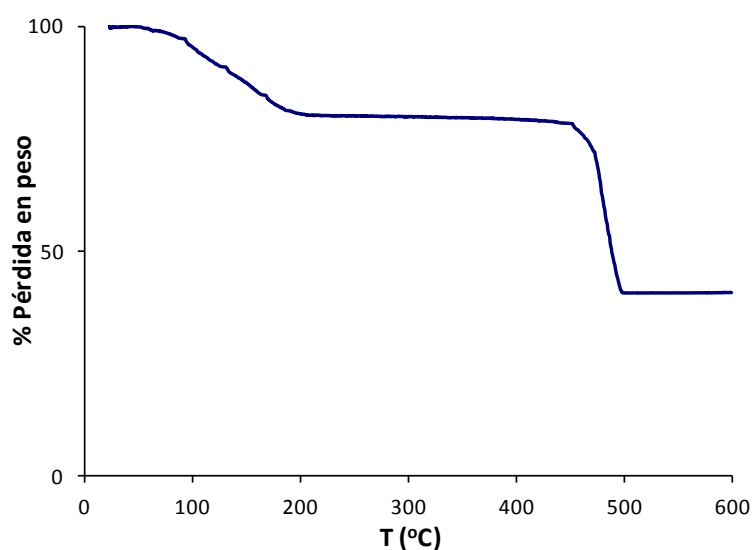


Figura 2.15. Diagrama de análisis termogravimétrico del $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$.

CAPÍTULO 2

Las medidas de termodifracción (Figura 2.16) corroboran que el material mantiene su estructura y su cristalinidad intactas hasta la pirólisis y, además, indican la rigidez de la red puesto que, al aumentar la temperatura, el volumen de la celdilla unidad apenas varía (aprox. 0.5 %).

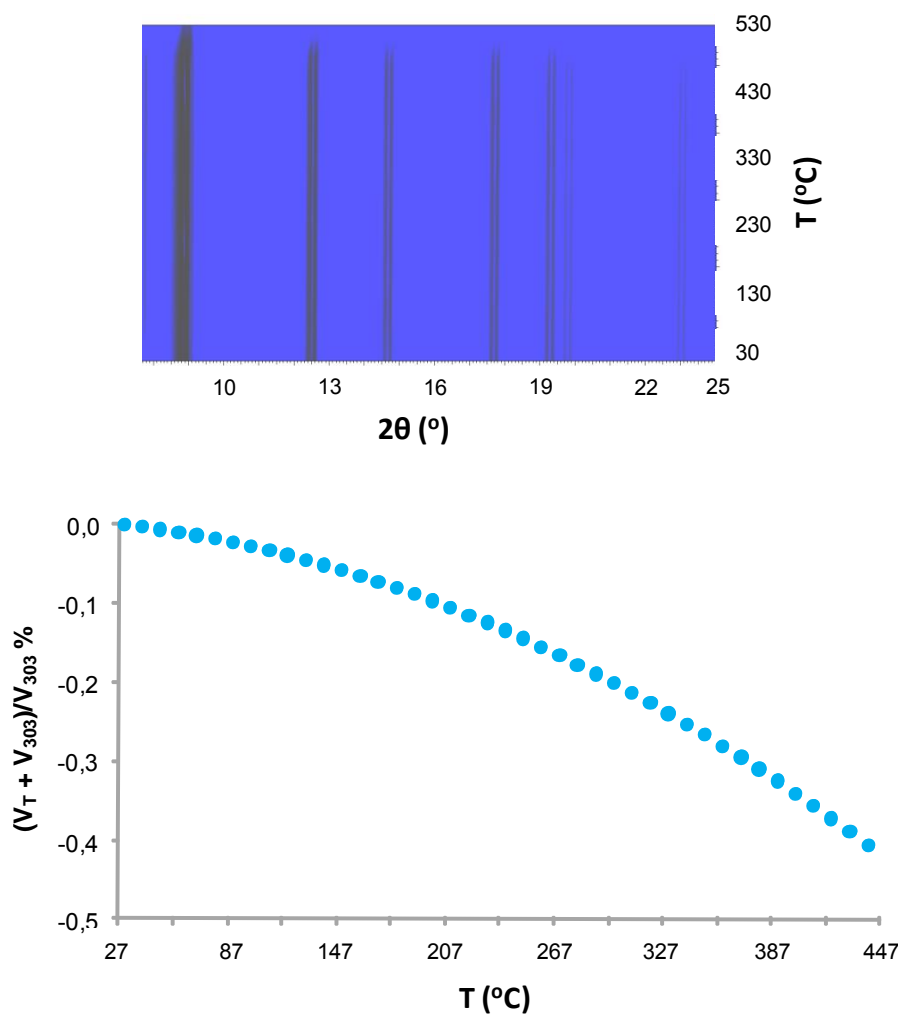


Figura 2.16. (Arriba) Dibujo en dos dimensiones de los datos de TDRXP para $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ en el rango 2θ comprendido entre $7 - 25^\circ$, aumentando la temperatura desde 30 a 550 °C. (Abajo) Variación del volumen de la celdilla unidad del $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ (V_T) normalizado para el volumen correspondiente a 30 °C (V_{303}) como una función de la temperatura.

Ensayos de estabilidad mecánica

Por otra parte, con el fin de poner de manifiesto si el sistema $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ es estable cuando es sometido a una determinada presión (con el objetivo de moldearlo para una posible aplicación práctica), se han

llevado a cabo ensayos de stress mecánico. Estos consistieron en fabricar pastillas con 100 mg de muestra a las que se les aplicó una presión específica de 0.2 GPa (2 ton cm^{-2}) durante un minuto (Figura 2.17). Posteriormente, las pastillas obtenidas se pasaron a través de un tamiz de 0.5 mm. A las muestras obtenidas de esta manera, con un tamaño de partícula de 0.5 mm, se les registró un difractograma de rayos X en polvo (para comprobar si se había modificado la cristalinidad) y se les midió las isothermas de adsorción-desorción de N_2 ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) (para comprobar si el material seguía siendo poroso). Los datos obtenidos se compararon con los de las muestras originales (antes de aplicar presión).

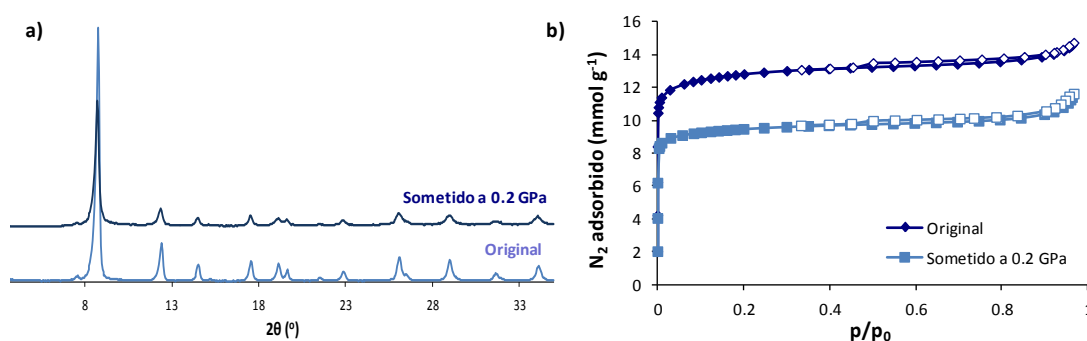


Figura 2.17. Datos de (a) DRXP y (b) isothermas de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ antes y después de los tests de estrés mecánico. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

De los resultados se deduce que el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ presenta una alta estabilidad mecánica puesto que, tras la aplicación de una carga de 0.2 GPa, su estructura cristalina permanece inalterada y su capacidad de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ disminuye solamente un 20%. Además, se ha visto que, en comparación con otras estructuras como el $[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3]$ (MIL-101) y $[\text{Cu}_3-(1,3,5\text{-bencenotricarboxilato})_2]$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$), el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ presenta una mayor estabilidad mecánica cuando es sometido a la misma carga. En las Figuras 2.18 y 2.19, se puede observar como las especies MIL-101 y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ sufren una amorfización significativa y una pérdida de porosidad del 90% con respecto a su estructura original.

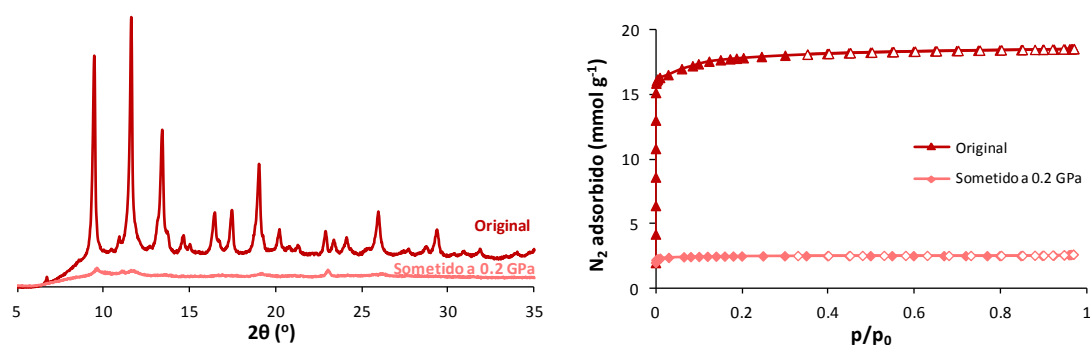


Figura 2.18. (a) Patrones de difracción DRXP e (b) isotermas de adsorción de N_2 (-196 °C) para el material $[Cu_3-(1,3,5\text{-bencenotricarboxilato})_2]$ ($[Cu_3(btc)_2]$), antes y después de someterlo a un proceso de estrés mecánico por aplicación de presión. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

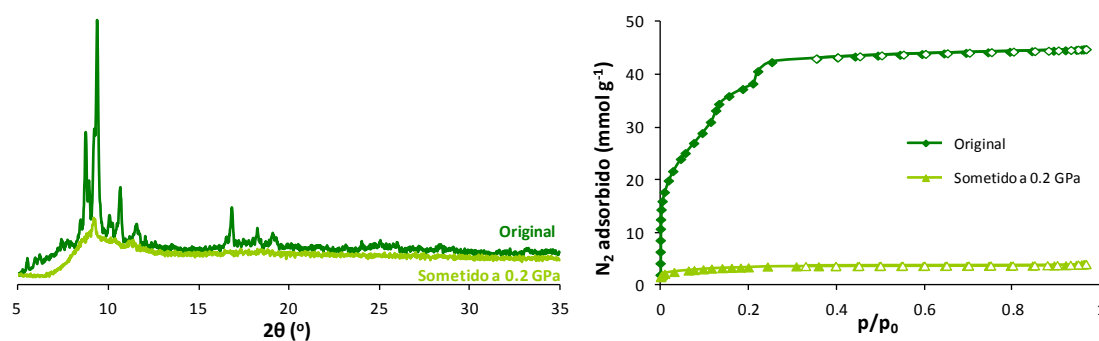


Figura 2.19. (a) Patrones de difracción DRXP e (b) isotermas de adsorción de N_2 (-196 °C) para el material $[Cr_3F(H_2O)_2O(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3]$ (MIL-101), antes y después de someterlo a un proceso de estrés mecánico por aplicación de presión. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

Ensayos de estabilidad química

Se han llevado a cabo ensayos de estabilidad química del material $[Zn_4O(dmcapz)_3]$ que han puesto de manifiesto la robustez del esqueleto estructural. Para ello, se ha suspendido en agua a temperatura ambiente y en disolventes orgánicos a reflujo (metanol, benceno, ciclohexano) durante un periodo prolongado de tiempo (Figura 2.20). Sólo después de someterlo a un proceso de calentamiento severo en agua a 80 °C durante 8 h, apareció un material denso de formula $[Zn_3OH(dmcapz)_2]_2$ que aún no ha sido posible caracterizar (Figura 2.21).

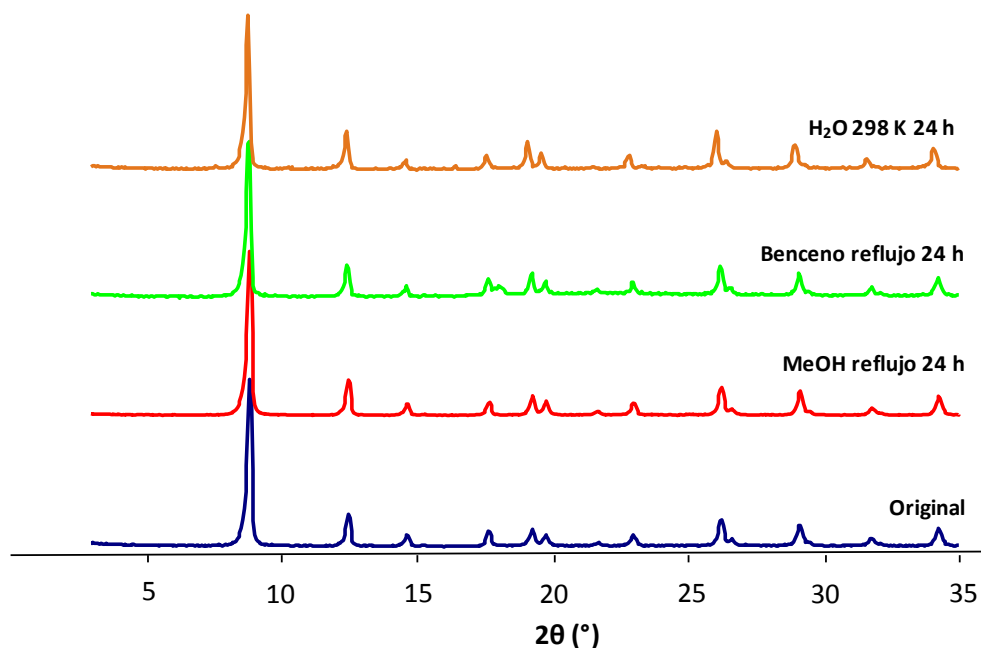


Figura 2.20. Ensayo de estabilidad química de la especie $[Zn_4O(dmcapz)_3]$ suspendida en agua a temperatura ambiente y en disolventes orgánicos a reflujo durante 24 h.

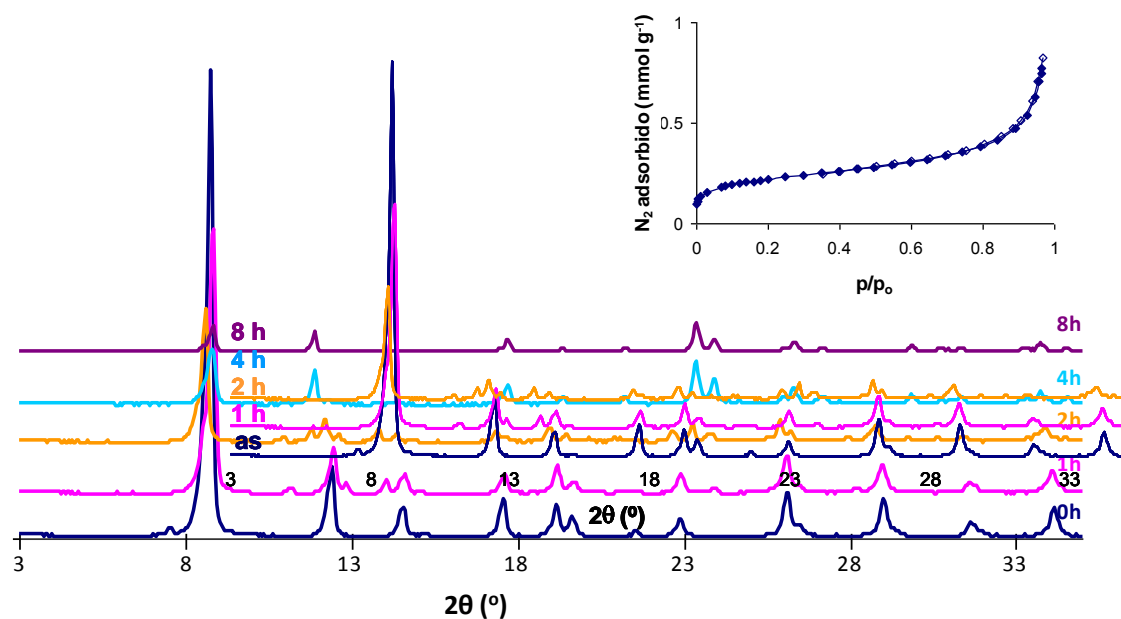


Figura 2.21. Evolución de la reacción de hidrólisis de la especie $[Zn_4O(dmcapz)_3]$ suspendida en agua a 80°C e isoterma de adsorción de N_2 a -196 °C para el material denso $[Zn_3OH(dmcapz)_2]_2$ resultante.

Propiedades de adsorción

Una vez que concluida la caracterización estructural, mecánica, térmica y química de los materiales aislados se procedió a evaluar la accesibilidad real de la red porosa mediante medidas de adsorción de gases sonda (N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $-78\text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, se evaluó la hidrofobicidad de la matriz porosa del **$[Zn_4O(dmcapz)_3]$** midiendo las isotermas de adsorción de vapor de agua con objeto de verificar que la humedad ambiental no afectaba a la estabilidad de la estructura.

Experimentos de adsorción estática

La accesibilidad de la estructura porosa a moléculas huésped se determinó mediante la medida de las isotermas de adsorción de diferentes gases N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y de vapor de agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.20). Las isotermas de adsorción de N_2 y de CO_2 son de tipo I, comportamiento característico de materiales microporosos cristalinos. Además, este PCP muestra una superficie específica bastante elevada de 840 y $740\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, medida a partir de las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 , respectivamente. La capacidad de adsorción de los microporos es también alta, aproximadamente, de 12 mmol de N_2 por gramo de compuesto, lo que corresponde con un volumen de microporo de 0.45 cm^3 por cm^3 de **$[Zn_4O(dmcapz)_3]$** .

La isoterma de adsorción de H_2O a $25\text{ }^\circ\text{C}$ resulta de particular interés ya que, proporciona una clara idea de la hidrofobicidad del material, además de la robustez de la red frente a la hidrólisis. Como se mencionó anteriormente, la gran limitación que presenta el MOF-5 (y otros PCPs análogos de la serie IRMOF) es su baja estabilidad en condiciones húmedas debido a la facilidad de hidrólisis del enlace M–O que origina daños irreversibles en la estructura. En el caso del **$[Zn_4O(dmcapz)_3]$** , la adsorción de H_2O tiene lugar a altas presiones relativas ($P/P_o > 0.7$) (Figura 2.22), lo que es indicativo de la alta hidrofobicidad del material y lo convierte en un candidato adecuado para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs). El volumen total de poro calculado a

partir de la isoterma de adsorción de H₂O aumenta hasta 0.40 cm³ por cm³ de [Zn₄O(dmcapz)₃]. Asimismo, la alta reproducibilidad de las isotermas de adsorción tras múltiples ciclos corrobora la alta estabilidad de [Zn₄O(dmcapz)₃] frente a la hidrólisis.

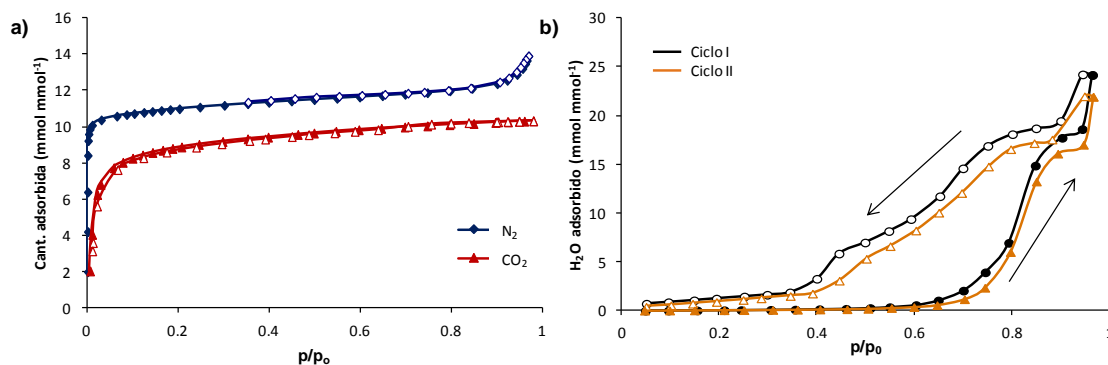


Figura 2.22. (a) Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y de CO₂ a -78 °C; (b) isoterma de fisisorción de H₂O a 25 °C (primer ciclo de adsorción, línea negra; segundo ciclo de adsorción, línea naranja) para [Zn₄O(dmcapz)₃]. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

2.3. Serie isoreticular superhidrofóbica de MOFs

Gracias a la oportunidad que ofrece la química reticular y a la excepcional posibilidad de diseño que presentan los MOFs, que permite modificar su composición química, su funcionalidad y las dimensiones de sus poros sin alterar la topología original,²⁰ se pueden diseñar estructuras específicas²¹ que permitan la mitigación de los problemas medioambientales causados por la liberación de compuestos orgánicos peligrosos.²²

Un claro ejemplo del diseño modular de una serie de MOFs isoreticulares son los IRMOFs^{18,20} con fórmula $[Zn_4OL_3]$ (L=areno-dicarboxilato), introducidos por Yaghi en 2002 (Figura 2.23). Esta serie basada en ligandos de tipo carboxilato se obtiene a partir de la simple variación de la longitud del ligando, lo que conduce a la formación de estructuras con las mismas características geométricas pero con diferencias en el tamaño de poro y, consecuentemente, en la superficie específica y en las propiedades de adsorción de los materiales resultantes. Esto es posible puesto que, las modificaciones del tamaño de los espaciadores orgánicos no influyen en las características de las SBU, de modo que un mismo tipo de red puede generarse con ligandos que son equivalentes en cuanto al grado de conectividad pero que difieren en cuanto a su longitud.^{20,23}

Sin embargo, la ventajosa característica estructural de esta familia de MOFs se ve limitada por su alta sensibilidad a la humedad, lo que influye directamente en sus potenciales aplicaciones prácticas.¹⁹

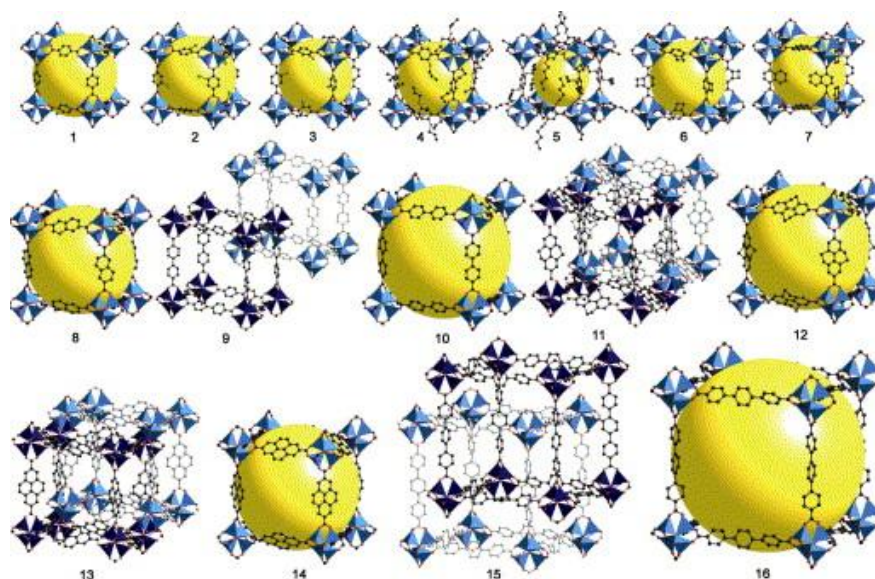


Figura 2.23. Estructuras cristalinas obtenidas para la serie IRMOFs $[Zn_4OL_3]$ (L=areno-dicarboxilato). **Zinc, Oxígeno, Carbono**, los átomos de hidrógeno se han omitido. Las esferas amarillas representan el volumen de espacio vacío en el interior de la estructura. Los ligandos difieren en funcionalidad para los grupos (IRMOF-1 a -7) y en longitud (IRMOF -8 a -16). Al aumentar la longitud de los ligandos aumenta el espacio vacío del interior de las estructuras excepto en el caso de (IRMOF -9, -11, -13 y -15) donde se forman estructuras interpenetradas.²⁰

Un escalado del tamaño de los poros similar fue llevado a cabo por Lillerud y colaboradores sobre la serie isorreticular $[Zr_6O_4(OH)_4L_6]$ (L= 1,4-benzenodicarboxilato o tert-fenildicarboxilato) (Figura 2.24).²⁴ Estos autores, evidencian que se puede llegar a alcanzar una mejora significativa en la estabilidad del material gracias a la combinación apropiada de ligandos dicarboxilato con iones metálicos más duros (oxofílicos) procedentes de la segunda fila de la serie de transición.²⁴ Otra estrategia que se puede usar para mejorar la estabilidad química de estas redes metalorgánicas consiste en el uso de ligandos que contienen grupos poliazolato.²⁵

CAPÍTULO 2

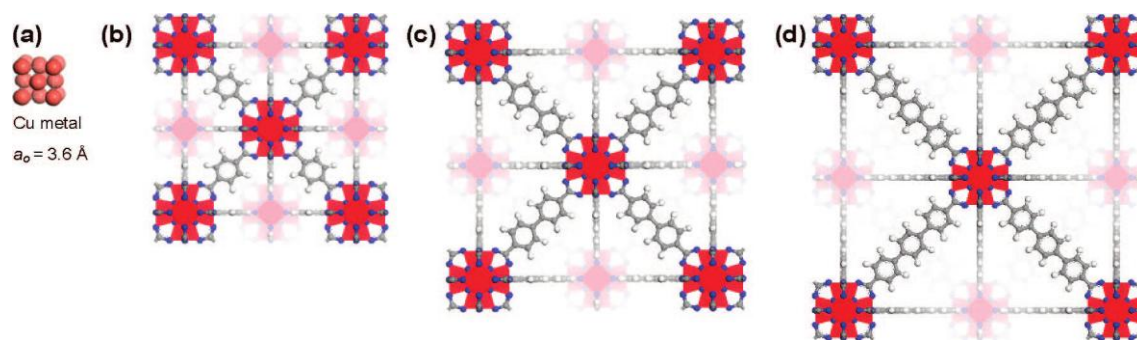
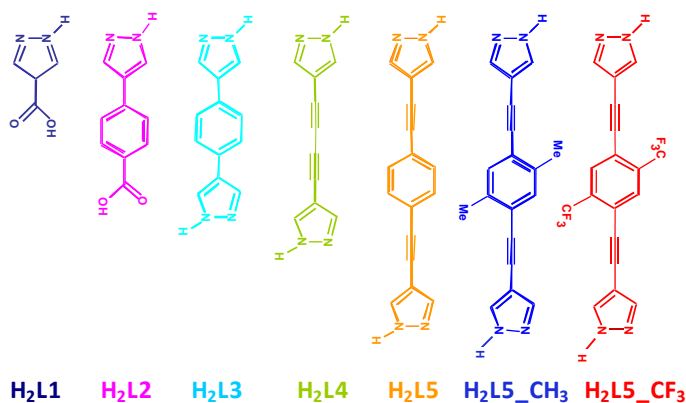


Figura 2.24. (a) Celdilla unidad del cobre metal dibujada a escala con: (b) Zr-MOF con 1,4-benceno-dicarboxilato (BDC) como ligando, Ui-66; (c) Zr-MOF con 4,4' bifenil-dicarboxilato (BPDC) como ligando, UiO-67; (d) Zr-MOF con tert-fenildicarboxilato (TPDC) como ligando. **Circonio**, **Oxígeno**, **Carbono** e Hidrógeno en blanco.

La obtención de una red isorreticular de PCPs resulta de gran interés puesto que, permite explorar el impacto de la longitud de los espaciadores orgánicos en el tamaño de los poros así como, el efecto que tiene dicha modificación en la naturaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente. La estrategia de diseño de redes isorreticulares de tamaño de poro creciente, se basa en que un incremento en los parámetros de la celda unidad de la estructura cristalina de la red tridimensional, generalmente, va acompañado de un incremento en el volumen vacío. Sin embargo, dicho incremento del espacio libre puede conllevar un incremento en las tensiones estructurales una vez que se evacuen las moléculas huésped ocluidas en la red porosa durante el proceso de síntesis y, como consecuencia de ello, el colapso de la red porosa. Por tanto, para superar ese inconveniente, deben tenerse en cuenta una serie de premisas que son clave para tener éxito en la obtención de una serie isorreticular estable: *i)* los enlaces de coordinación robustos M–L aseguran la estabilidad química y mecánica de la red resultante; *ii)* las unidades básicas estructurales (SBUs) deben ser robustas y altamente direccionales con el fin de que garanticen la formación del tipo de estructura deseada; *iii)* los espaciadores orgánicos deben ser también rígidos para que se evite el colapso de la estructura porosa resultante tras la eliminación de las moléculas huésped ocluidas dentro de la estructura porosa.

Teniendo en cuenta la naturaleza robusta de los enlaces de coordinación metal-nitrógeno, en esta Tesis Doctoral, se ha diseñado, sintetizado y caracterizado una serie isorreticular de MOFs porosos, cuyo tamaño de poro y polaridad se han controlado mediante el uso de ligandos rígidos de tipo bispirazolato o ligandos con grupos carboxilato/pirazolato (Esquema 2.1) en combinación con agregados octanucleares de níquel(II) estructuralmente similares a las redes 3D descritas por Masciocchi y colaboradores.²⁶ Esta combinación conduce a la construcción de una serie de fórmula general $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$ ($[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$) basada en ligandos lineales de tipo pirazolato de longitud creciente, que exhiben redes 3D altamente porosas (Figuras 2.28 y 2.29), análogas a la publicada, recientemente, por nuestro grupo de investigación.²⁶⁻²⁷

Debe destacarse que, en ninguno de los sólidos aislados, incluso en aquellos que contienen los ligandos más largos (es decir, L4 y L5), se observan fenómenos de interpenetración de redes que limitarían la porosidad del material resultante, como, recientemente, se ha visto en algunas series de MOFs que contienen dicarboxilatos y que cristalizan en una red cúbica primitiva (Figura 2.23).²⁸



Esquema 2.1. Ligandos lineales de tipo pirazolato de longitud creciente utilizados para la síntesis de la serie de MOFs $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$. Abreviaciones: **H₂L1** = ácido 1*H*-pirazol-4-carboxílico; **H₂L2** = ácido 4-(1*H*-pirazol-4-il)benzoico, **H₂L3** = 4,4'-benceno-1,4-diilbis(1*H*-pirazol); **H₂L4** = 4,4'-buta-1,3-diino-1,4-diilbis(1*H*-pirazol), **H₂L5** = 4,4'-(benceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), **H₂L5-CH₃** = 4,4'-(2,5-dimetilbenceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), **H₂L5-CF₃** = 4,4'-(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil]dielino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol).

2.2.1 Discusión de resultados

Síntesis y caracterización estructural

La obtención de la serie isorreticular de MOFs con una mayor estabilidad ha sido posible mediante el uso de ligandos que presentan grupos azolato, particularmente, ligandos basados en grupos pirazolato ($pK_a \sim 20$ en DMSO).²⁹ Con este propósito, nuestro grupo de investigación, en colaboración con el departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada, ha sintetizado una serie de ligandos orgánicos lineales (Esquema 2.1) que contienen, cada uno de ellos, o bien un anillo pirazol y un grupo funcional ácido carboxílico (**H₂L1** y **H₂L2**), o bien dos anillos pirazol (**H₂L3** y **H₂L4**, **H₂L5**, **H₂L5-CH₃** y **H₂L5-CF₃**). Algunos de estos ligandos (principalmente **H₂L1**, **H₂L3** y **H₂L4**) ya han sido usados previamente en la construcción de MOFs porosos y robustos, con iones metálicos divalentes Co, Ni, Cu y Zn.^{17,27,30} Por ejemplo, la especie $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L4})_6]$, presentada en esta serie, fue descrita en la referencia 13.

Las razones que han motivado la selección de los ligandos anteriormente mencionados para la síntesis de MOFs hidrofóbicos altamente robustos son las siguientes:

- La alta simetría de los ligandos seleccionados facilita el proceso de autoasociación espontáneo, formando sistemas poliméricos ordenados.
- La naturaleza aniónica de estos ligandos puente elimina la necesidad de contraiones, que compensen la carga del metal y, como consecuencia, facilita la formación de una red porosa robusta.
- La longitud de los ligandos seleccionados permite ajustar el tamaño de los poros de una forma eficiente para la captura de moléculas huésped de tamaño mediano.
- Los ligandos de tipo azolato generan una serie de motivos de coordinación, de estructura predefinida y, en consecuencia, determinan la estructura final de la red.³¹

- La naturaleza robusta de los enlaces de coordinación en los azolatos metálicos garantiza una elevada estabilidad térmica/química de los sistemas preparados.
- La alta conectividad de los ligandos propuestos favorece la formación de redes estructurales de alta dimensionalidad.
- La presencia de grupos benceno, alqueno o alquino en dichos ligandos, abre la posibilidad de llevar a cabo la funcionalización pre/post-sintética de los MOFs aislados.

La estrategia de síntesis llevada a cabo para la obtención de los MOFs isoreticulares es la misma en todos los casos. Los resultados muestran que es muy importante mantener una proporción 4:3 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{L}$ y que la reacción tenga lugar en una mezcla DMF/ H_2O (4:1) con objeto de obtener la fase cristalina deseada. La suspensión resultante se hizo reaccionar a reflujo durante 7 horas (véase el Anexo A). Debe destacarse que los tres ligandos orgánicos basados en ligandos bispirazolato ($\text{Boc}_2\text{L4}$, $\text{Boc}_2\text{L5}$ y $\text{Boc}_2\text{L5-CF}_3$) se protegieron con grupos tert-butiloxycarbonilo (Boc) con objeto de facilitar la liberación lenta del ligando activo en el medio de reacción de formación del MOF correspondiente facilitándose la formación de sistemas cristalinos.

Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo, con un buen rendimiento, un sólido de color verde (diferente tonalidad en función del ligando utilizado). Desafortunadamente, debido a la notable fortaleza de los enlaces Ni–azolato, junto con la extrema rapidez de precipitación y la baja solubilidad de estas especies, ha sido imposible la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X en monocristal. No obstante, la estructura cristalina de toda la serie isorreticular se evaluó por medio de difracción de rayos X en polvo (DRXP).

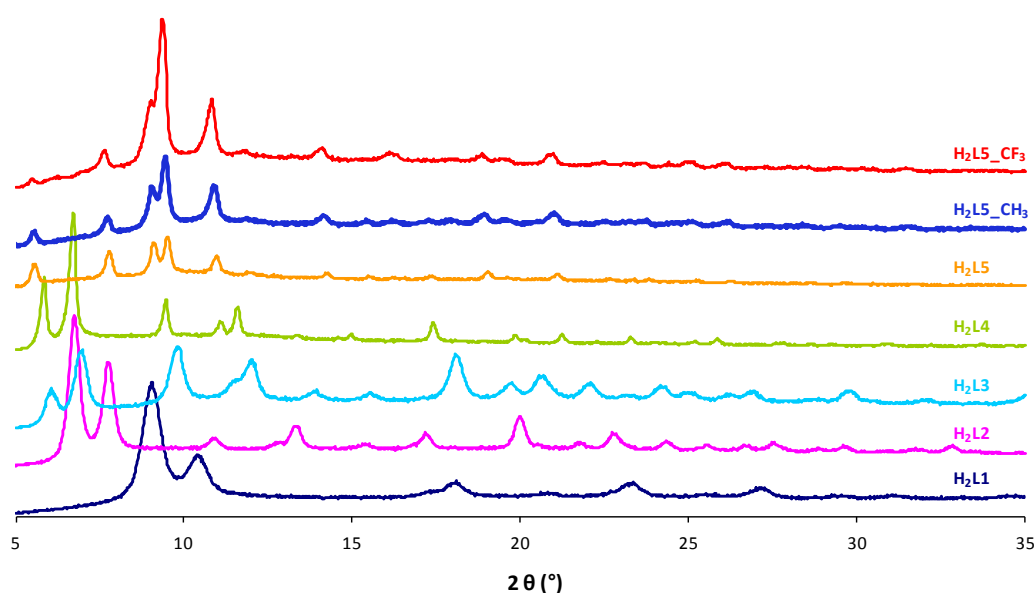


Figura 2.25. Efecto del aumento del tamaño de los espaciadores orgánicos (H₂L1-H₂L5), utilizados en la síntesis de la serie isorreticular $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6] \cdot n\text{DMF} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, en los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRXP).

En la Figura 2.25, se representa el fragmento de bajo ángulo de los patrones de difracción (rango de 2θ , 5-35°) para la serie isorreticular $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)(\text{L})_6]$ (L= L1-L5). Aunque se observa que los picos de difracción presentan una anchura diferente para cada uno de los compuestos obtenidos (dependiendo del tamaño de las nanopartículas cristalinas del material), resulta evidente la repetición del mismo patrón de difracción a lo largo de toda la serie. Por otra parte, 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 conforme aumenta la longitud del espaciador orgánico L.

Posteriormente, se procedió a la obtención de los patrones de difracción de mayor precisión (rango de 2θ , 4-100°), lo que ha permitido la determinación de los parámetros de celdilla unidad y la asignación del grupo espacial cristalográfico (véase Tabla 2.4). Para ello, se han utilizado las herramientas implementadas en el paquete de software TOPAS³² que incluyen el refinamiento Le Bail del perfil total del patrón de difracción. Por último, la

resolución de la estructura se realizó mediante la técnica de “Simulated Annealing” y el refinamiento final se llevó a cabo mediante el método de Rietveld (Figura 2.26). Como cabría esperar, a medida que aumenta la longitud de los espaciadores orgánicos, los parámetros de la celda cristalina se hacen progresivamente más grandes para los compuestos aislados. Por tanto, se han observado valores que van desde $a = 17.17 \text{ \AA}$ para $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L1})_6]$ hasta $a = 32.53 \text{ \AA}$ para $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L5})_6]$. Así, en la Tabla 2.4, se indican los valores de la dimensión de los parámetros de la celda cristalina y el volumen de la misma para cada compuesto, así como los valores obtenidos del refinamiento. Se puede observar claramente que, los PCPs formados con los espaciadores L2, L3 y L4, presentan unas dimensiones de celda y volúmenes de poro muy similares debido a la poca diferencia de longitud entre dichos ligandos.

Tabla 2.4. Principales datos cristalográficos y detalles del refinamiento para la serie isorreticular $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$ (L=L1, L2, L3, L5 y L5-CF₃).

	$[\text{Ni}_8(\text{L1})_6]$	$[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$	$[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$	$[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$	$[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$	$[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$
Fórm. Empíric.	$\text{C}_{37.5}\text{H}_{71.5}\text{Ni}_8\text{N}_{16.5}\text{O}_{32.5}$	$\text{C}_{63}\text{H}_{77}\text{Ni}_8\text{N}_{13}\text{O}_{32}$	$\text{C}_{105}\text{H}_{141}\text{Ni}_8\text{N}_{35}\text{O}_{21}$	$\text{C}_{84}\text{H}_{102}\text{Ni}_8\text{N}_{32}\text{O}_{21}$	$\text{C}_{111}\text{H}_{185}\text{Ni}_8\text{N}_{29}\text{O}_{58}$	$\text{C}_{112}\text{H}_{57}\text{Cl}_2\text{F}_{36}\text{Ni}_8\text{N}_{25}$
Pm, g mol⁻¹	1743.12	1997.92	2699.04	2365.5	3323.40	3321.24
Sis. Cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
SPGR, Z	<i>Fm-3m</i> , 4	<i>Fm-3m</i> , 4	<i>Fm-3m</i> , 4	<i>Fm-3m</i> , 4	<i>Fm-3m</i> , 4	<i>Fm-3m</i> , 4
a, Å	17.1696(9)	23.185(2)	25.380(2)	26.4908(7)	32.462(2)	32.400(1)
V, Å³	5061.5(8)	12463(3)	16349(3)	18590(1)	34207(7)	34012(4)
$\rho_{\text{calc.}}$, g cm⁻³	2.29	1.06	0.69	0.84	0.64	0.65
F(000)	3584	4104	5632	4888	6968	6232
$\mu(\text{Cu K}\alpha)$, cm⁻¹	42.9	17.9	14.7	-	8.3	10.1
T, K	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
Rango refinam. 2θ, deg	6.0-95.0	5.0-95.0	4.0-105.0	5.0-105.0	4.0-95.0	3.5-105.0
Dat., Paramet.	4451, 37	4501, 32	4051, 43	5001	4551, 35	5076, 46
R_p, R_{wp}^a	0.010, 0.014	0.019, 0.028	0.013, 0.019	0.016, 0.022	0.024, 0.035	0.017, 0.024
R_{Bragg}^a	0.035	0.010	0.029	0.009	0.013	0.038

^a $R_p = \sum |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum |y_{i,o}|$; $R_{wp} = [\sum w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$; $R_B = \sum |I_{n,o} - I_{n,c}| / \sum I_{n,o}$, donde $y_{i,o}$ e $y_{i,c}$ son los perfiles de intensidad observada y calculada, respectivamente, mientras que $I_{n,o}$ y $I_{n,c}$ son las intensidades observadas y calculadas.

MOFs PARA LA PROTECCIÓN: PURIFICACIÓN DEL AIRE

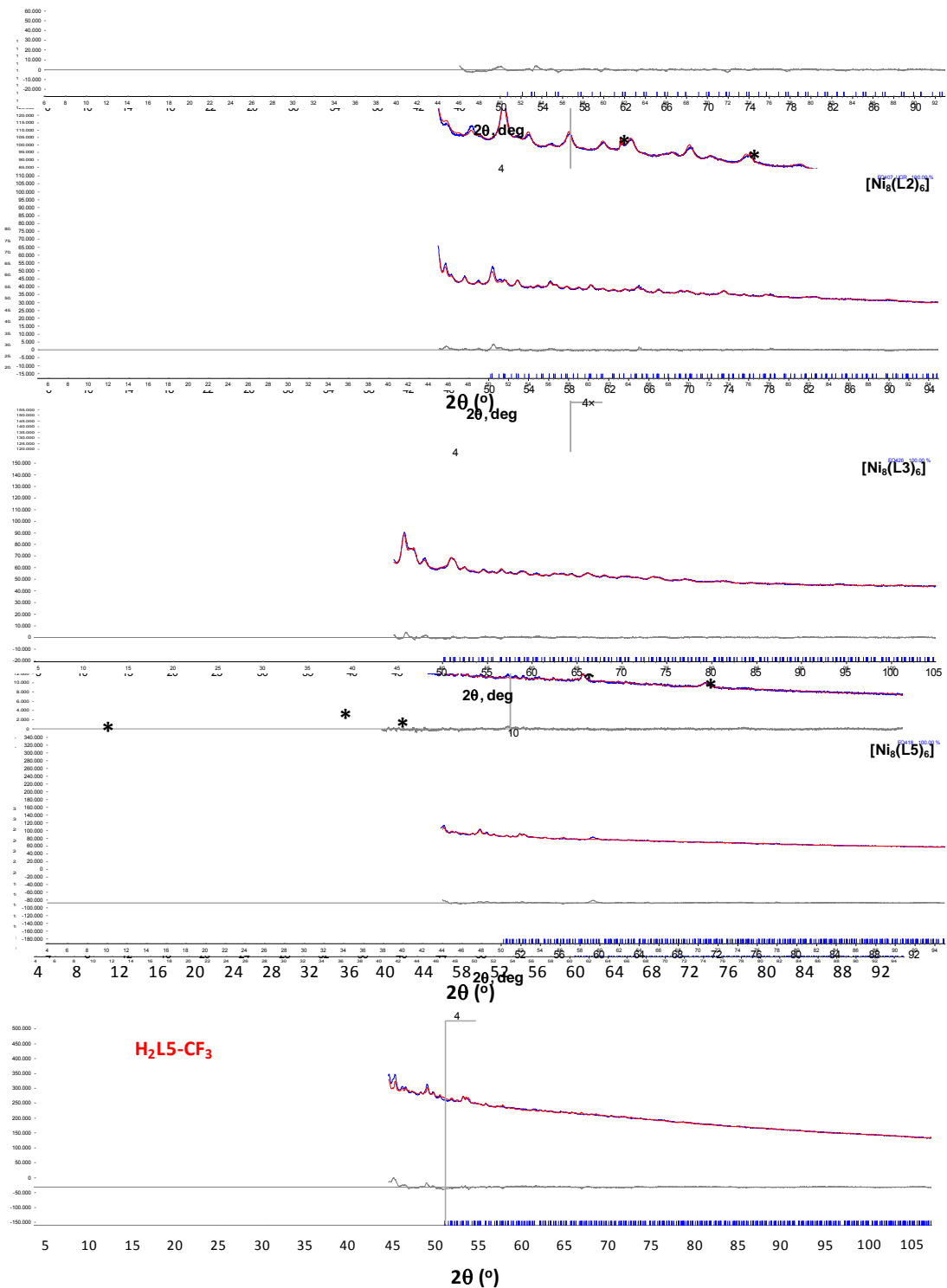


Figura 2.26. Representaciones del refinamiento de Rietveld para la serie $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)(\text{L})_6]$. Las regiones de ángulo alto se han magnificado para su mejor visualización. Valores experimentales (rojo), calculados (azul) y diferencia entre ambos (gris). Los picos marcados con asterisco se refieren a la reflexión del aluminio del portamuestras.

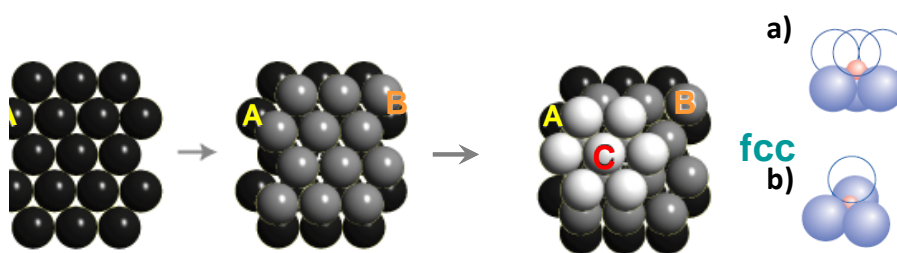


Figura 2.27. Topología del apilamiento de esferas compacto de secuencia ABC (*ccp*) típico de muchos sólidos elementales y que se encuentra en la serie isoreticular $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-OH})_4(\mu_4\text{-OH}_2)_2(\mu_4\text{-L})_6]$. A la derecha se resaltan los huecos intersticiales de tipo (a) octaédrico y (b) tetraédrico característicos de este tipo de empaquetamiento.

Todos los $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$ estudiados en este capítulo cristalizan en el grupo espacial cúbico *Fm-3m* y, están constituidos por agrupaciones de hidroxocomplejos de níquel(II) octanucleares conectadas entre sí por ligandos tetradentados $\mu_4\text{-L}$ (independientemente de la naturaleza bis pirazolato o carboxipirazolato) para dar lugar a agregados de tipo $\text{Ni}_8(\mu_4\text{-X})_6(\mu_4\text{-L})_6$ de simetría cúbica ($\text{X} = \text{OH}^-$ o H_2O).³³ Según la estereoquímica local de los nodos octanucleares, cada ión Ni (II) se encuentra hexacoordinado en un entorno de tipo *fac*- NiN_3O_3 y muestra distancias de no-enlace intermetálicas de cerca de 3.0 Å. A su vez, cada agregado $\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ se encuentra conectado a otros 12 adyacentes mediante ligandos espaciadores lineales exo-tetradentados *N,N,N',N'* o *N,N,O',O'*. Es interesante resaltar, que la topología que presenta la red 3D resultante, es análoga a la de la estructura tipo empaquetamiento cúbico compacto (*ccp*) que está presente en muchos de los sólidos elementales, entre los que se encuentra el níquel metálico (Figura 2.27) o el agregado $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 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 pueden apreciar en las Figuras 2.28 y 2.29, en donde pueden tener lugar procesos de reconocimiento molecular.

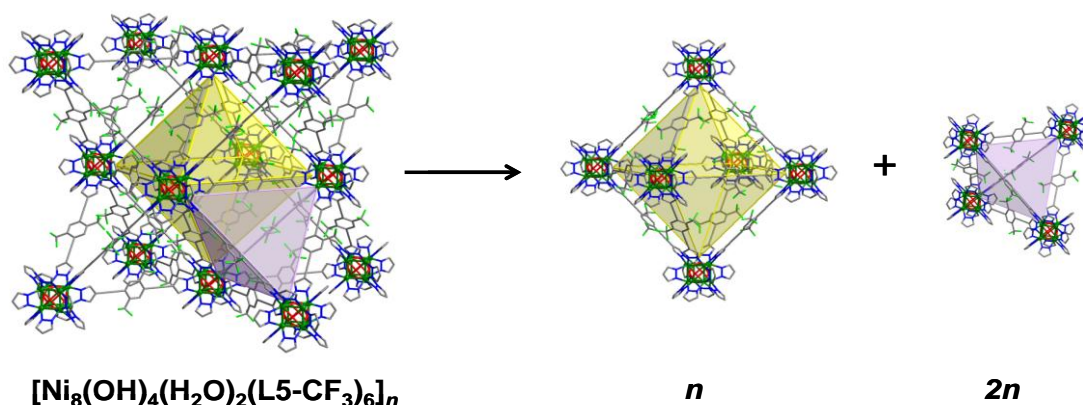


Figura 2.28. Vista de la estructura cristalina del material $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ como una combinación de dos cavidades: n octaedros (amarillo) y $2n$ tetraedros (poliedro gris). **Níquel**, **Oxígeno**, **Nitrógeno**, **Carbono**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

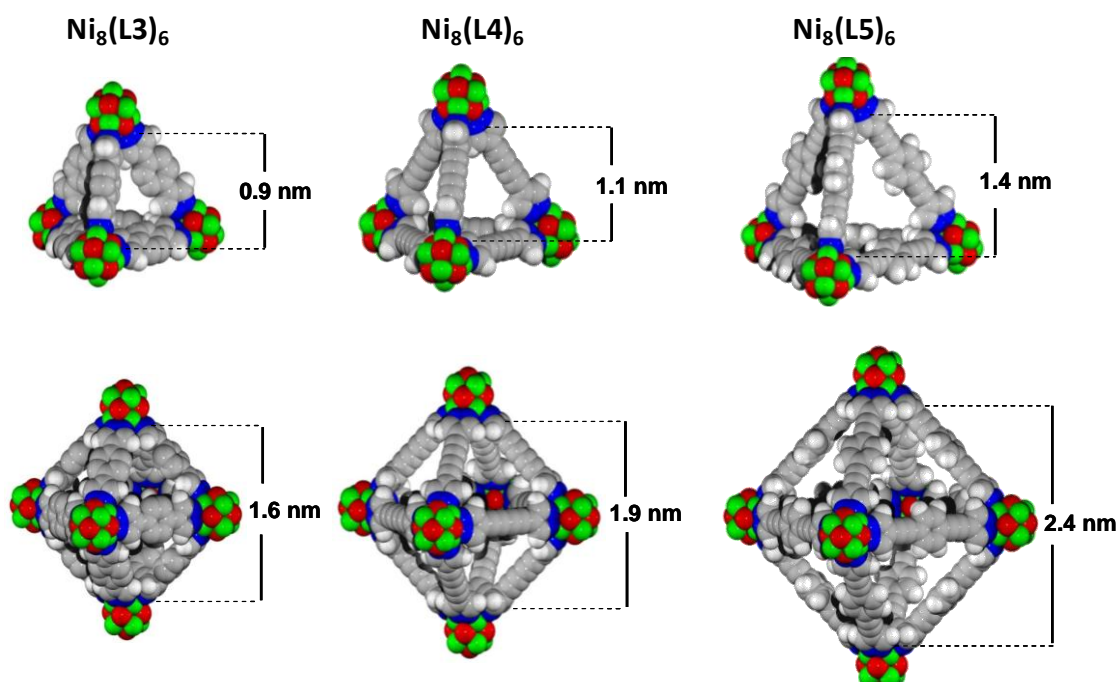


Figura 2.29. Vista de los huecos tetraédricos (arriba) y octaédricos (abajo) que se encuentran en la estructura cristalina de $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L3})_6]$ (izquierda), $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L4})_6]$ (centro) y $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L5})_6]$ (derecha), así como las dimensiones de los mismos. **Níquel**, **Oxígeno**, **Nitrógeno**, **Carbono**, **Hidrógeno** (blanco).

CAPÍTULO 2

Cabe señalar que, existe un desorden estructural importante en las estructuras anteriormente descritas, dado que las moléculas de disolvente (atrapadas en la red durante la fase de nucleación) se alojan en huecos de gran tamaño de la estructura. Asimismo, en los ligandos mixtos carboxilato/pirazolato existe un desorden del 50% en la orientación de los espaciadores orgánicos. Esto hace casi imposible evaluar la verdadera naturaleza de los ligandos X que han sido modelizados como una proporción 2:1 de residuos OH^- y H_2O , que se basa en la neutralidad de carga de forma similar al *cluster* $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_{12}]$ descrito por Ovcharenko y colaboradores.³³

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 7 compuestos $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$ sintetizados de la serie isorreticular mediante análisis termogravimétrico en atmósfera reactiva de aire a $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (véase el Anexo A). En la Figura 2.30, se muestran las curvas (TGA) de los compuestos estudiados. Las muestras analizadas, intercambiadas previamente con CH_2Cl_2 , han sido evacuadas durante 7 h a $130\text{ }^\circ\text{C}$ a alto vacío (10^{-6} bar).

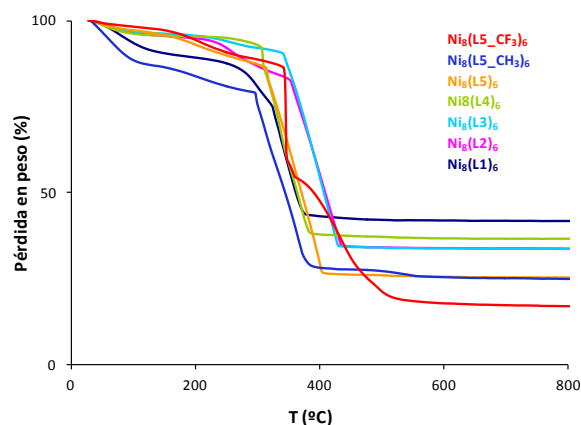


Figura 2.30. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) para la serie isorreticular de MOFs $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$.

En todos los casos, se ha observado que a temperaturas elevadas existe una caída pronunciada en el peso de las muestras que comienza entre 300 y 350 °C y que termina alrededor de 400 °C, indicando claramente la descomposición de la estructura. Como se esperaba, el peso del residuo restante es mayor para los PCPs con espaciadores orgánicos más cortos, debido simplemente al menor contenido (% en peso) de materia orgánica. Asimismo, cabe destacar que los compuestos con ligandos de tamaño mediano que contienen el espaciador de benceno, $[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$, son aquellos que muestran la mayor estabilidad térmica puesto que, su proceso de descomposición empieza alrededor de 350 °C. Este resultado puede ser una consecuencia del mayor efecto estérico de los fragmentos de benceno que ejercen un efecto protector en la degradación de la red porosa.

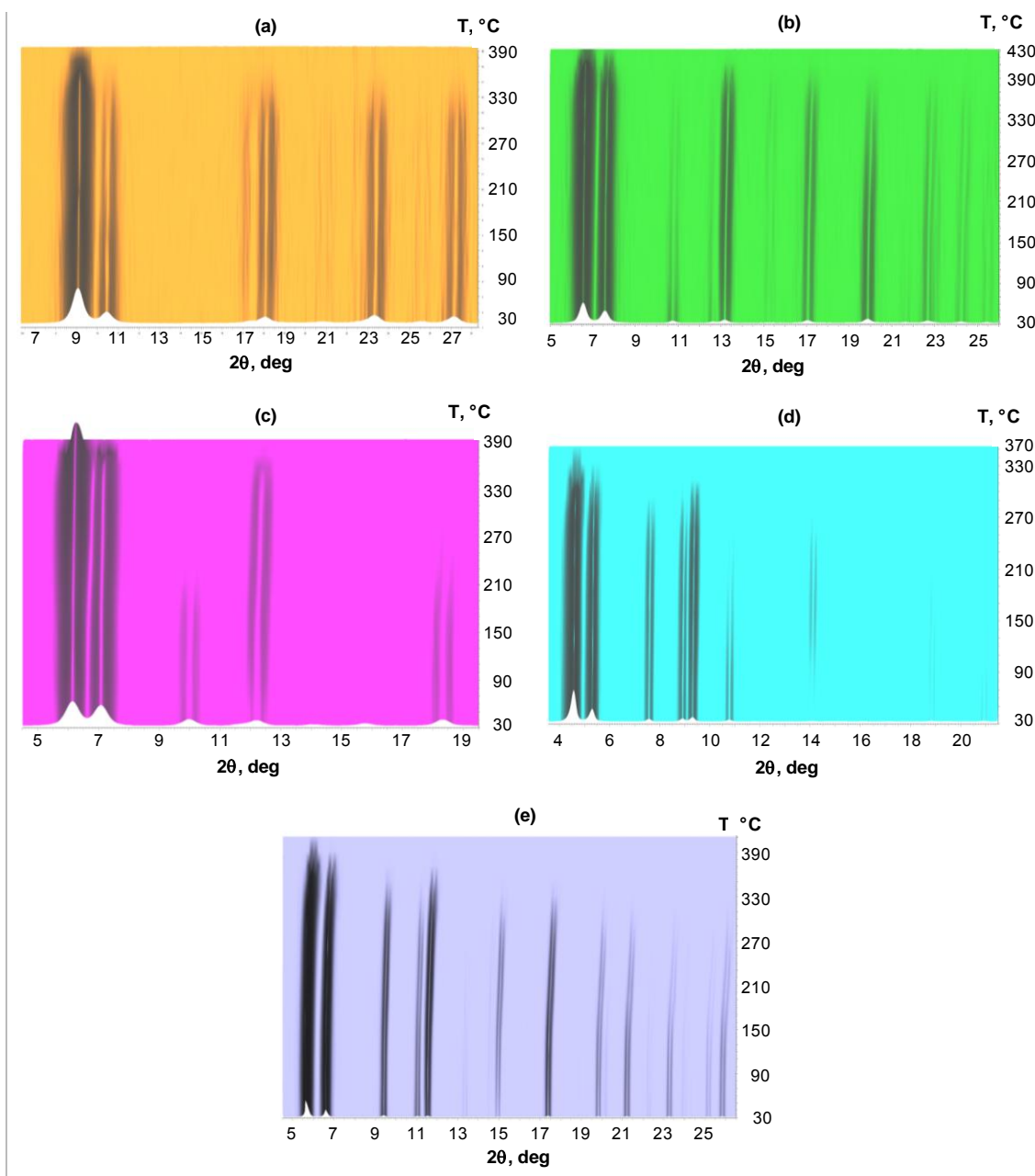


Figura 2.31. Representación de los patrones de difracción de RX en polvo a temperatura variable medidos sobre las especies (a) $[\text{Ni}_8(\text{L1})_6]$, (b) $[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$, (c) $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$, (d) $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ y (e) $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$, calentando en atmósfera de aire cada 20 °C hasta la temperatura de descomposición.

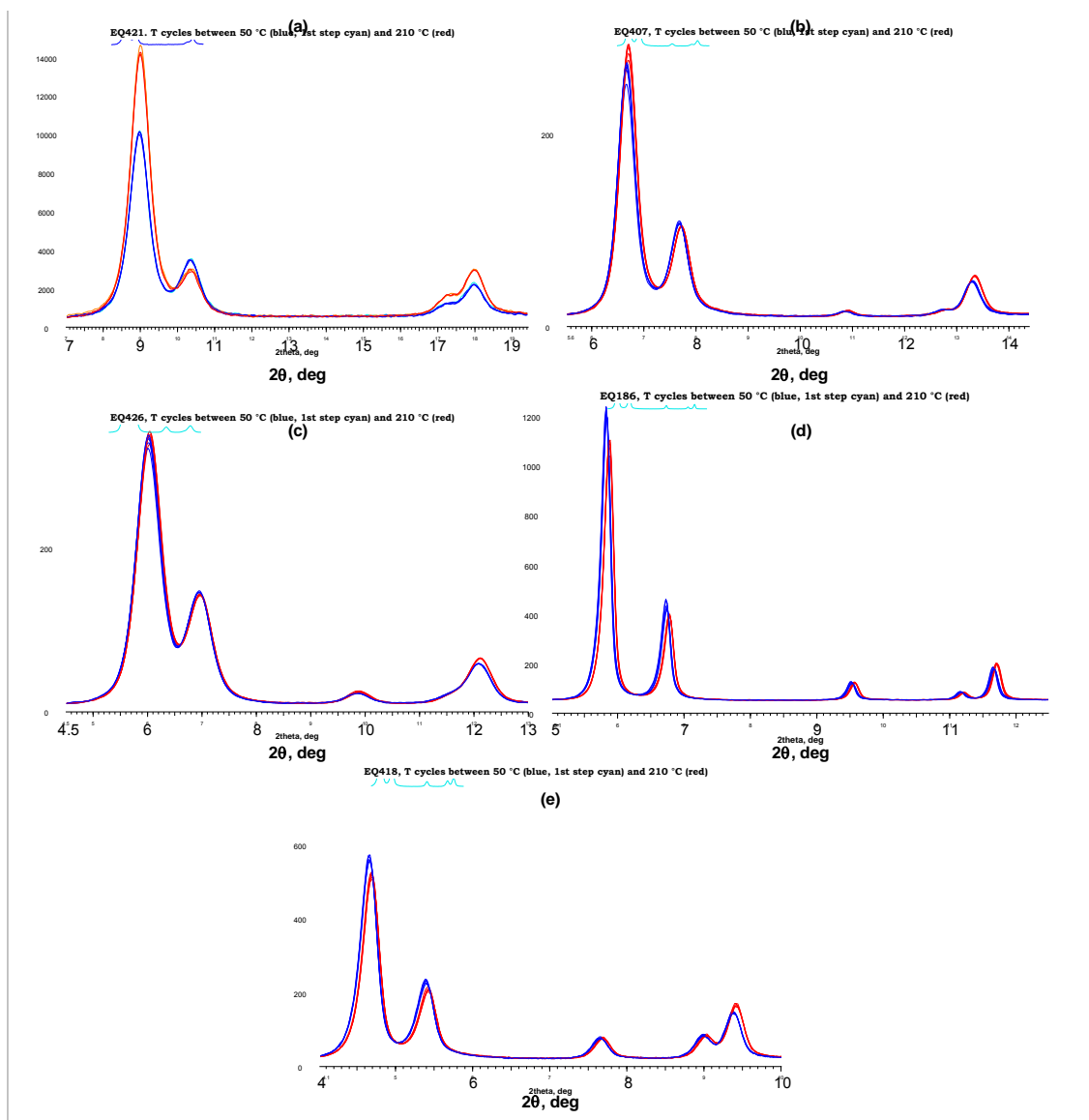


Figura 2.32. Representación de los patrones de difracción de RX en polvo medidos sobre las especies (a) $[\text{Ni}_8(\text{L1})_6]$, (b) $[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$, (c) $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$, (d) $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ y (e) $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ durante ciclos de calentamiento-enfriamiento comprendidos en el rango de 30-210 °C. 30 °C en azul turquesa, 50 °C en azul y 210 °C en rojo.

El comportamiento térmico de las especies también se ha estudiado mediante experimentos de difracción de RX en polvo a temperatura variable (TDRXP) en atmósfera de aire. En concreto, se han llevado a cabo dos series de medidas de TDRXP. En un primer lugar, los materiales fueron monitorizados bajo un calentamiento progresivo hasta la temperatura de descomposición, con el fin de corroborar su estabilidad térmica y su porosidad permanente (Figura

2.31). Posteriormente, se llevaron a cabo ciclos de calentamiento-enfriamiento en el rango de temperaturas comprendido entre 50-200 °C, para evaluar la estabilidad de la serie tras su activación térmica (Figura 2.32).

Los resultados obtenidos tras la caracterización térmica llevada a cabo sobre las especies $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$, permiten establecer que éstas: *i)* son robustas y térmicamente estables; *ii)* poseen porosidad permanente; y *iii)* mantienen su estabilidad térmica, junto con su topología estructural, tras ciclos consecutivos de calentamiento-enfriamiento. Este último resultado indica además que, la estructura de las especies permanece inalterada tras ciclos de activación térmica seguidos de adsorción.

Ensayos de estabilidad mecánica

Se han realizado pruebas de estabilidad mecánica sobre las especies $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ con el fin de establecer la posible utilización de este tipo de sistemas en condiciones operativas reales. Estos ensayos consisten en la aplicación de una presión controlada sobre el material objeto de estudio y el posterior análisis de las modificaciones sufridas en su estructura y en su porosidad. Los resultados muestran que la variación de la cristalinidad y la porosidad de los MOFs estudiados con la presión dependen de la naturaleza y longitud del espaciador. Así, en el caso de la especie $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$, aunque la cristalinidad del material apenas se ve modificada, su capacidad de adsorción disminuye casi un 50% (Figura 2.33). Sin embargo, la especie $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ con una longitud del ligando espaciador similar resulta ser la más robusta de la serie isorreticular ya que, su cristalinidad y porosidad no se ven casi afectadas cuando se somete a una presión de 0.2 GPa o de 0.4 GPa, lo que estaría de acuerdo con el aumento de la robustez de los sistemas bispirazolato e comparación con los pirazolato/carboxilato (Figura 2.34). Finalmente, se observa que un aumento mayor del tamaño del espaciador va en detrimento de su estabilidad mecánica como se puede observar en el sistema $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ con ligandos bispirazolato en el que se observa una amorfización así como una reducción de capacidad de adsorción significativa lo que estaría de acuerdo con su naturaleza mesoporosa (Figura 2.35).

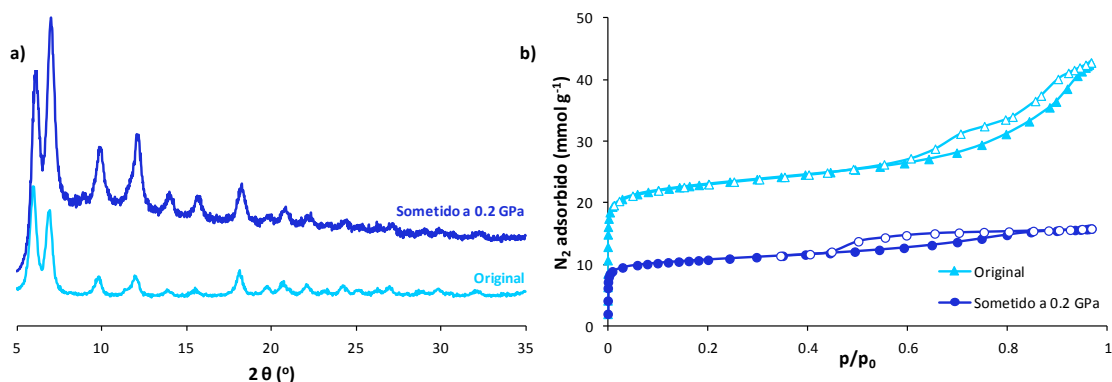


Figura 2.33 (a) Patrones de difracción DRXP e (b) isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C) para el material $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$ antes y después de someterlo a un proceso de estrés mecánico por aplicación de presión. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

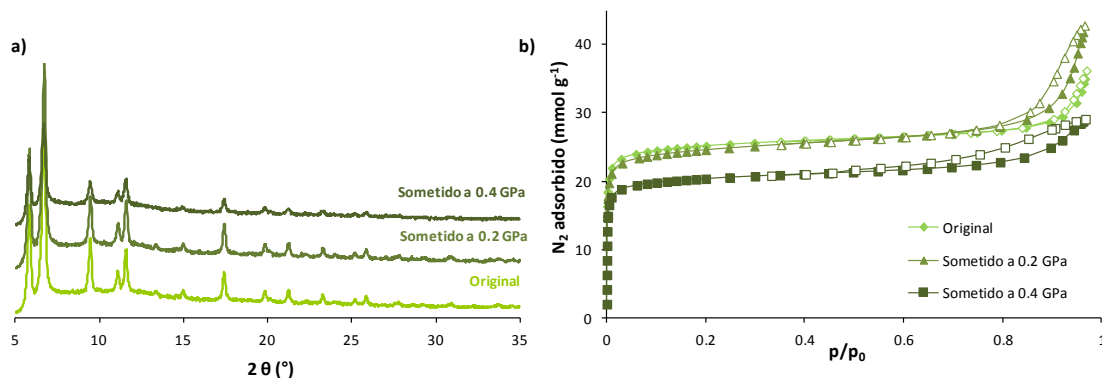


Figura 2.34. (a) Patrones de difracción DRXP e (b) isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C) para el material $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ antes y después de someterlo a un proceso de estrés mecánico por aplicación de presión. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

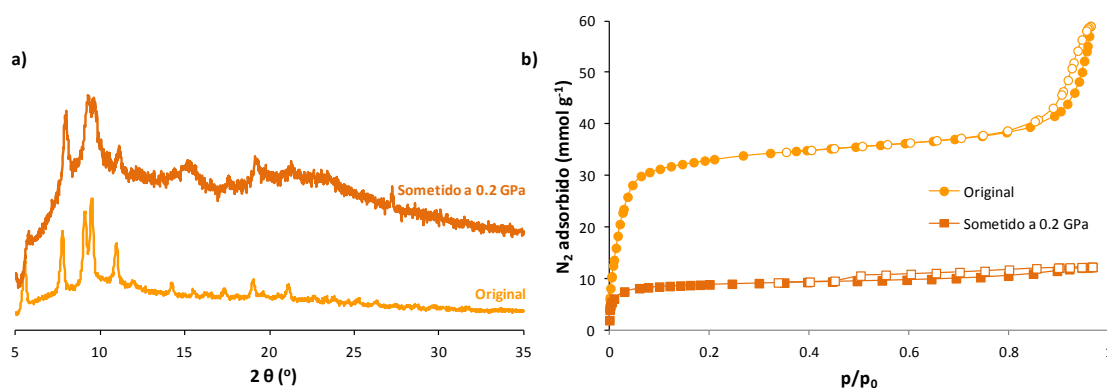


Figura 2.35. (a) Patrones de difracción DRXP e (b) isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C) para el material $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ antes y después de someterlo a un proceso de estrés mecánico por aplicación de presión. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

Ensayos de estabilidad química

Visto que el material $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ es el que presenta una mayor estabilidad mecánica, se ha procedido a estudiar su estabilidad química. Los resultados obtenidos muestran que este material tiene una extraordinaria estabilidad química, manifestada en el hecho de que sus patrones de difracción de rayos X en polvo permanecen inalterados después de ser sometidos a diferentes tratamientos drásticos, tales como mantenerlo 24 h en agua hirviendo o tratarlo con disolventes orgánicos comunes a ebullición (metanol, benceno y ciclohexano), así como suspenderlo en disoluciones acuosas básicas (NaOH 0.05 M, pH 12,80) y ácidas (HCl 0.01 M, pH 2.30). (Véase Figura 2.36)

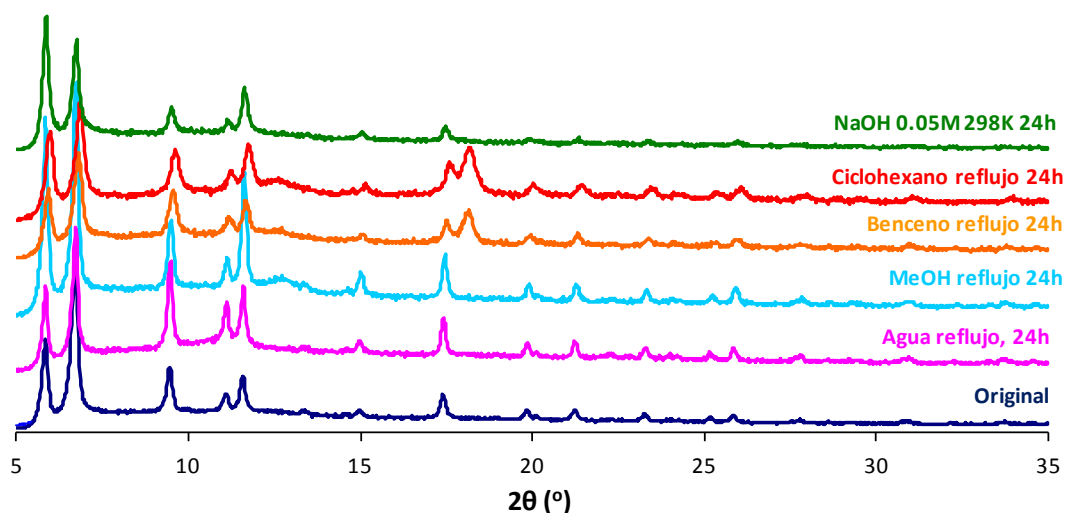


Figura 2.36. Patrones de difracción de rayos X en polvo para $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ tal y como fue sintetizado y tras las diferentes pruebas de estabilidad química.

La combinación de una alta estabilidad mecánica, térmica y química de la especie $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ es una característica poco habitual para un PCP. Es interesante destacar que, este tipo de red porosa 3D presenta una estabilidad que sólo es superada por el sistema $[\text{Ni}_3(\text{BTP})_2]$ ($\text{H}_3\text{BTP} = 1,3,5\text{-tris}(1H\text{-pirazol-4-yl})\text{benceno}$) descrito recientemente por Long y colaboradores.^{25a}

Propiedades de adsorción

Una vez que se concluyó con la caracterización estructural, mecánica, térmica y química de los materiales obtenidos y se demostró que estos tienen cavidades de tamaño adecuado para la incorporación de moléculas huésped, se procedió a evaluar la accesibilidad real a dichas redes porosas por medio de gases sonda como el N_2 a -196 °C. Posteriormente, debido a que estos materiales se están estudiando para una posible aplicación en procesos de captura/descomposición de compuestos orgánicos volátiles nocivos, se ha evaluado la adsorción de vapor de agua e hidrofobicidad de estos materiales con objeto de que la humedad ambiental encontrada en las condiciones operativas reales, no suponga una merma de la afinidad del material en la captura de COVs.

Experimentos de adsorción estática

La evaluación de la porosidad permanente de los materiales $[Ni_8(L)_6]$, se ha llevado a cabo mediante la medida de sus isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C (Figura 2.37). Todas las muestras fueron intercambiadas previamente con CH_2Cl_2 , de bajo punto de ebullición, con objeto de facilitar la activación térmica del material. Posteriormente, los PCPs fueron activados a 130 °C en vacío dinámico (10^{-6} bar) durante 7 h.

Los resultados de adsorción muestran que a medida que aumenta el tamaño del espaciador orgánico mayor es la cantidad de nitrógeno adsorbido. Como era de esperar, los sistemas $[Ni_8(L3)_6]$ y $[Ni_8(L4)_6]$, que tienen casi la misma dimensión de celdilla unidad, presentan prácticamente la misma adsorción de nitrógeno, especialmente en la región de bajas presiones relativas. Asimismo, también cabe señalar que todos los PCP de la serie, excepto los materiales $[Ni_8(L5-X)_6]$, muestran isothermas de tipo I, características de sólidos microporosos cristalinos. En el caso de este último grupo de PCPs, los $[Ni_8(L5-X)_6]$, el gran tamaño de los espaciadores orgánicos da lugar a poros con tamaños en la región de los mesoporos (2.4 nm de diámetro interno de las cavidades octaédricas, véase Figura 2.28) y, por lo

tanto, la adsorción de N₂ en la región de bajas presiones es menos pronunciada que para los materiales con los espaciadores L1 a L4.

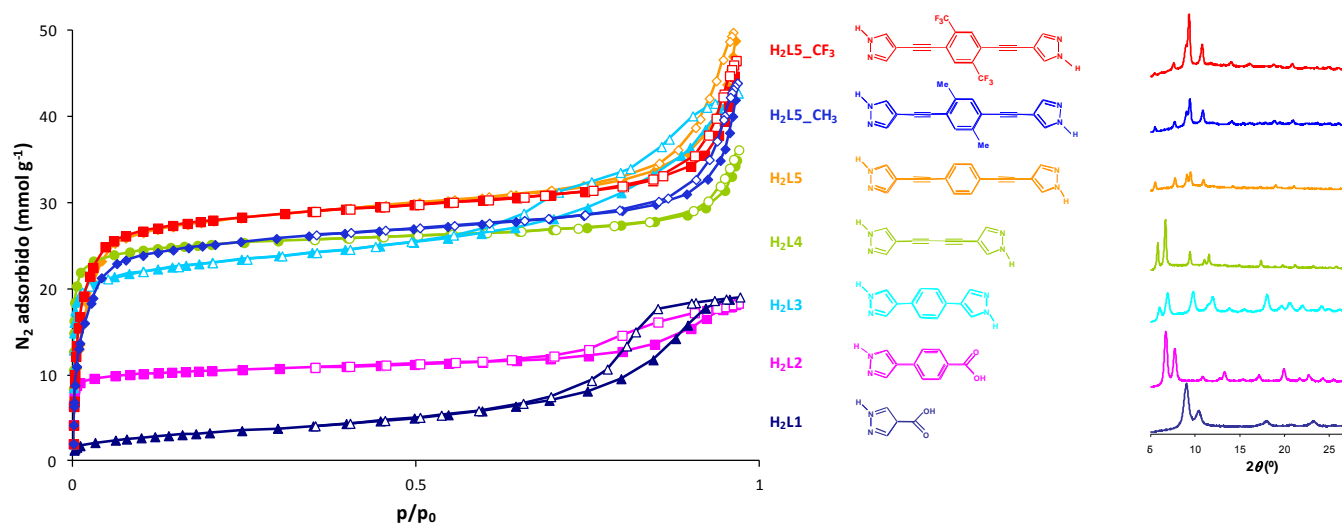


Figura 2.37. Isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C) para la serie isoreticular [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(L)₆]. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

Como también era de esperar, se ha observado cierta correlación entre el volumen de la celda unidad y el área de la superficie específica de BET³⁵ calculada a partir de las isothermas de adsorción. Así, los sistemas [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(L5-X)₆] que son los que tienen mayores valores de volumen de celda cristalina son los que alcanzan una mayor superficie > 2000 m²g⁻¹ (véase Tabla 2.5). La misma tendencia se observa en los volúmenes de poro, calculados a partir de los datos cristalográficos. Este hecho sugiere que, la funcionalización del ligando no afecta a la accesibilidad de las moléculas, sino que, va a modificar significativamente la polaridad de la superficie de los poros.

Tabla 2.5. Valores de la superficie de BET y % volumen de hueco de la celcilla unitaria para la serie isoreticular $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	% vol. vacío
$[\text{Ni}_8(\text{L1})_6]$	205	34
$[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$	990	53
$[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$	1770	63
$[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$	1920	74
$[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$	2215	75
$[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$	1985	-
$[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$	2195	64 ^a

^a valor subestimado por el desorden que presenta el $-\text{CF}_3$ en múltiples sitios.

Evaluación de la hidrofobicidad

La estabilidad de los materiales frente a la hidrólisis es uno de los principales requisitos para establecer sus aplicaciones prácticas. En concreto, la hidrofobicidad superficial resulta ventajosa para aquellas aplicaciones que involucran la captura de moléculas orgánicas en ambientes húmedos. La evaluación de la hidrofobicidad de las especies sintetizadas y de su estabilidad en condiciones húmedas, se ha llevado a cabo mediante la medida de tres ciclos de isothermas de adsorción-desorción de vapor de agua a 25 °C. Los resultados, que se muestran en la Figura 2.38, evidencian un comportamiento diferente para los materiales basados en los ligandos mixtos carboxilato/pirazolato ($\text{H}_2\text{L1}$ y $\text{H}_2\text{L2}$), con respecto a los sistemas basados en los ligandos bis-pirazolato ($\text{H}_2\text{L3}$, $\text{H}_2\text{L4}$ y $\text{H}_2\text{L5-X}$). En concreto, los ciclos de adsorción-desorción de vapor de agua de la especie $[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$ dan lugar a cambios significativos en la forma de las isothermas al mismo tiempo que sufren una pequeña pérdida de cristalinidad. Por otra parte, las isothermas de adsorción de agua de los materiales que contienen los ligandos bis-pirazolato, $\text{H}_2\text{L3}$, $\text{H}_2\text{L4}$ y $\text{H}_2\text{L5-X}$, son indicativas de una baja afinidad por el agua (la adsorción de agua comienza a presiones relativas muy altas, próximas a la saturación), así como de una alta estabilidad a la humedad ambiental, que se refleja en la alta reproducibilidad de las isothermas de H_2O tras múltiples ciclos.

CAPÍTULO 2

Asimismo, se puede concluir que a medida que aumenta el tamaño de los espaciadores bispirazolato hay un claro aumento en la hidrofobicidad del material (concretamente, $P/P_0 > 0.3$ para $[\text{Ni}_8(\text{L3})_6]$, $P/P_0 > 0.5$ para $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ y $P/P_0 > 0.6$ para $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$). Debe destacarse que, el material más hidrofóbico de la serie, el $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$, resulta de gran interés ya que, materiales porosos estándar como la zeolita A o el carbón activado BPL, comienzan a adsorber agua a valores de humedad relativa menores (véase Figura 2.38). Este hecho resulta una característica muy interesante para aplicaciones de purificación de aire en las que la presencia de humedad ambiental es inevitable y las moléculas de agua actúan como un fuerte competidor del proceso de adsorción de los adsorbatos de interés.

Dado el interés de estos resultados, se estudió el posible efecto en la hidrofobicidad del material resultante de la funcionalización del anillo de benceno del espaciador orgánico $\text{H}_2\text{L5}$ con residuos hidrofóbicos, tales como grupos alquilo u organofluorados.³⁶ Los resultados preliminares mostraron que la incorporación de grupos metilo $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CH}_3)_6]$ no da lugar a un cambio significativo en la hidrofobicidad de la red ($P/P_0 > 0.65$ para $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$). Sin embargo, la funcionalización con grupos organofluorados conlleva un aumento significativo de la hidrofobicidad del material ($P/P_0 > 0.80$ para $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$) representado, además, por la estrechez en el ciclo de histéresis, lo cual está de acuerdo con la distribución de tamaño de poro estrecho e indicativo de la fácil desorción de la humedad adsorbida. Este hecho convierte a $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$ en un material poroso altamente hidrofóbico (superhidrofóbico) con un comportamiento similar al del carbón activo no comercial B100950 e incluso mejor que el del carbón activo comercial B101408 de la casa Blücher – GmbH (productor del sistema de filtros Saratoga® de última generación)³⁷ Por tanto, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$ se puede considerar un candidato muy prometedor para la captura de COVs en condiciones húmedas. En este sentido, Omary y colaboradores.³⁸ también han demostrado que la introducción de grupos de fluoroalcanos en un MOF permite regular la hidrofobicidad en la superficie de los poros dando lugar a materiales altamente hidrofóbicos.

MOFs PARA LA PROTECCIÓN: PURIFICACIÓN DEL AIRE

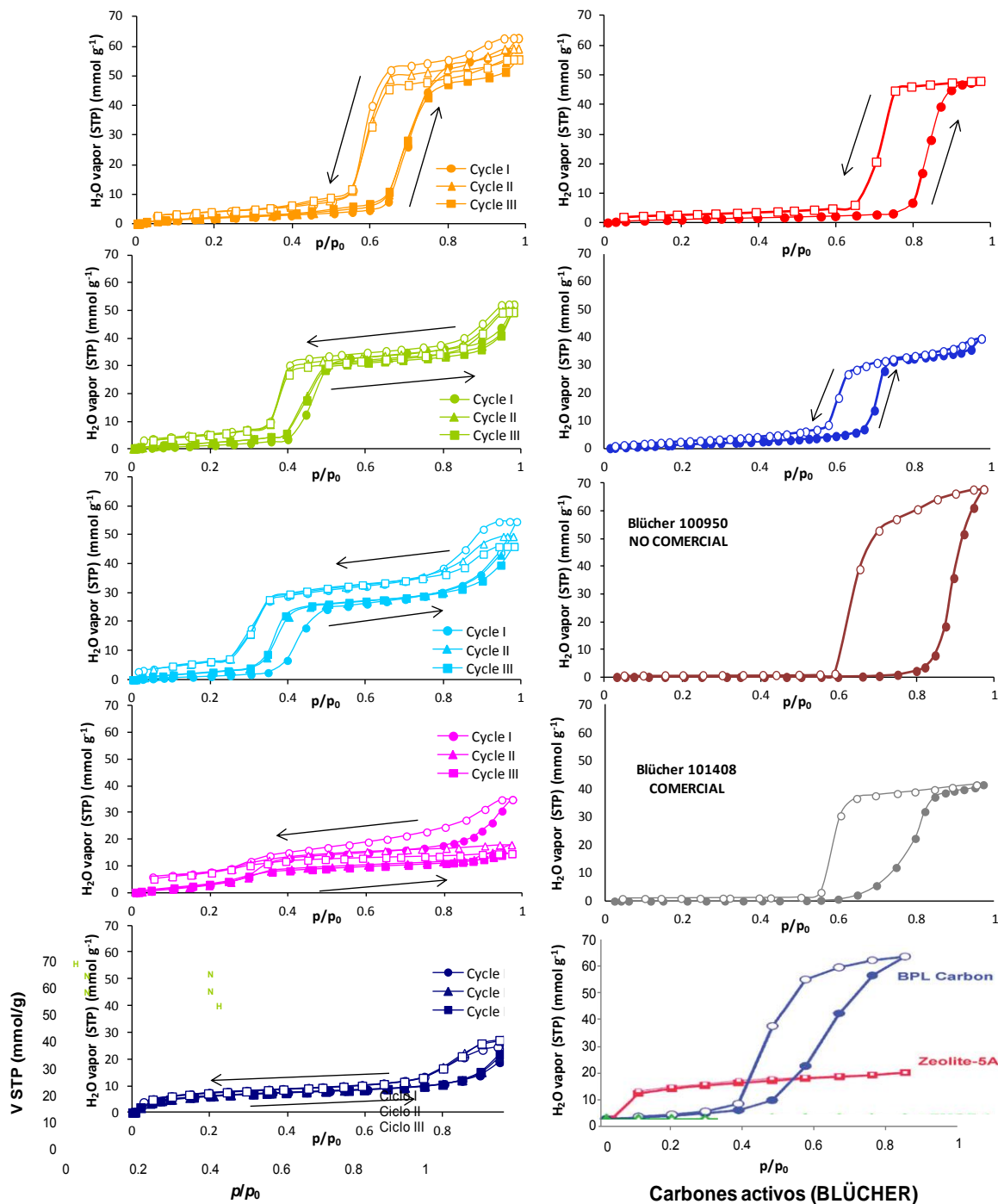


Figura 2.38. Comparación de las isoterma de adsorción de H₂O a 25 °C para los sistemas [Ni₈(OH)₄(OH₂)₂(L)₆] de mayor hidrofobicidad con las de materiales estándar porosos (Zeolita A y carbón activado BPL) así como los carbones porosos altamente hidrofóbicos de Blücher.

Como se mencionó anteriormente, la mejora en la estabilidad de esta serie isorreticular de PCPs gracias a los enlaces de coordinación metal-pirazolato, se ve ejemplificada por el comportamiento que muestran los materiales que contienen ligandos basados en una mezcla de los grupos

pirazolato/carboxilato. Este es el caso de $[\text{Ni}_8(\text{L1})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{L2})_6]$ que, a pesar de mantenerse en agua a temperatura ambiente durante 24 h, presentan muy pocos cambios en sus patrones de difracción (véase Figura 2.39). Del mismo modo, todas las especies que contienen ligandos bispirazolato permanecen completamente inalteradas.

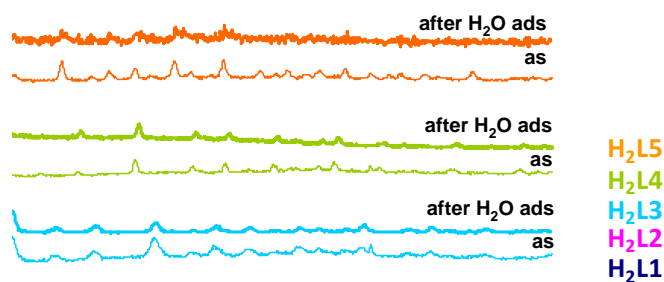


Figura 2.39. Difractogramas de RX en polvo de la serie isoreticular $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$ antes (línea fina) y después (línea gruesa) de la medida de las isotermas de adsorción de agua (25 °C).

2.4. Aplicación de MOFs en la captura de COVs

Uno de los objetivos más importantes planteados en esta Tesis Doctoral, es el de demostrar la posible utilidad de los polímeros de coordinación porosos en procesos de purificación de aire, en los que la humedad siempre está presente y será un fuerte competidor con el adsorbato de interés.

En este sentido, se ha investigado la capacidad de los PCPs de mayor porosidad, estabilidad e hidrofobicidad presentados en los apartados anteriores (2.2 y 2.3) ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$, $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$) para la captura de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Debe destacarse que entre los adsorbatos ensayados se han incluido modelos de agentes de guerra química en presencia de vapor de agua con objeto de reproducir condiciones operativas reales. Asimismo, y con el fin de establecer la validez de los resultados, éstos se han comparado con el adsorbente de tipo carbón activo de alta hidrofobicidad Blücher-101408 que constituye la base de los sistemas de filtrado Saratoga® de última generación³⁷ y con el MOF $[\text{Cu}_3(1,3,5\text{-bencenotricarboxilato})_2]$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$), debido a que se ha demostrado que es un material idóneo para la captura del COV tetrahidrotiofeno, como consecuencia, de la coordinación del azufre a los centros de Cu insaturados.³⁹

Entre los posibles agentes de guerra química, nos hemos centrado concretamente en dos: el isopropilmetilfluorofosfato (IMFP, gas nervioso Sarin) y el bis(2-cloroetil)sulfuro (BCES, gas vesicante Mostaza). Debido a los potenciales efectos nocivos que presentan este tipo de sustancias, nuestros experimentos fueron llevados a cabo con compuestos análogos menos tóxicos: el diisopropilfluorofosfato (DIFP, modelo del gas Sarín) y el dietilsulfuro (DES, modelo del gas Mostaza) (Figura 2.40).

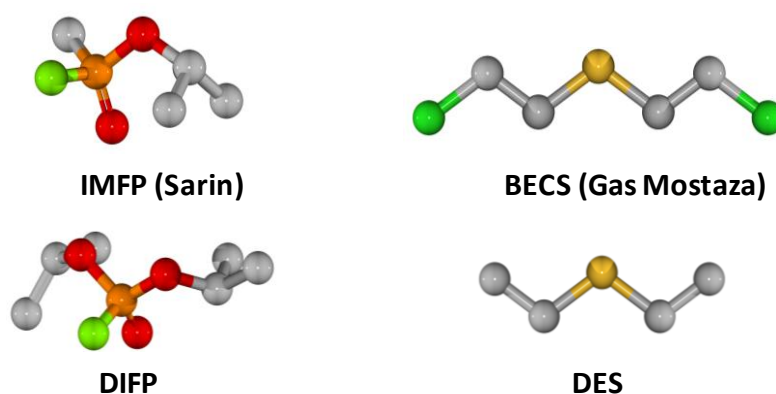


Figura 2.40. Agentes de guerra química isopropilmetilfluorofosfato (IMFP, gas nervioso Sarin) y bis(2-cloroetil)sulfuro (BCES, gas vesicante Mostaza), así como sus modelos usados en este estudio (DIFP, diisopropilfluorofosfato; DES, dietilsulfuro) **Fósforo**, **Flúor**, **Oxígeno**, **Azufre**, **Cloro**, **Carbono**. Los átomos de Hidrógeno han sido omitidos por claridad.

La evaluación de las propiedades de adsorción de los PCPs seleccionados y los COVs, se ha llevado a cabo mediante experimentos avanzados de cromatografía de gas inversa, medidas de curvas de ruptura y medidas de cinéticas de adsorción.

2.4.1 Discusión de resultados

Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa

La evaluación de la fortaleza de las interacciones de los modelos de agentes de guerra química con los materiales estudiados, se ha llevado a cabo mediante experimentos de cromatografía de gas inversa a temperatura variable. Para ello, se construyeron columnas cromatográficas de 0.5 cm de diámetro interno y, con el fin de evitar caídas de presión en el interior de la misma, se rellenaron con una mezcla del 30 % de MOF y del 70 % de arena, en el caso de los compuestos de la serie $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$ y, en el caso de los compuestos $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$, las muestras fueron previamente peletizadas (para más detalles véanse los Anexo A)

Posteriormente, se estudió la selectividad de adsorción de los materiales mediante la inyección, a 1 bar de presión, de 0.2 μL de cada COV, en un flujo

inerte (15 mL min^{-1}) de He usado como gas portador y se observó la separación de cada columna cromatográfica a diferentes temperaturas (40-240 °C) usando un detector FID (Figura 2.41).

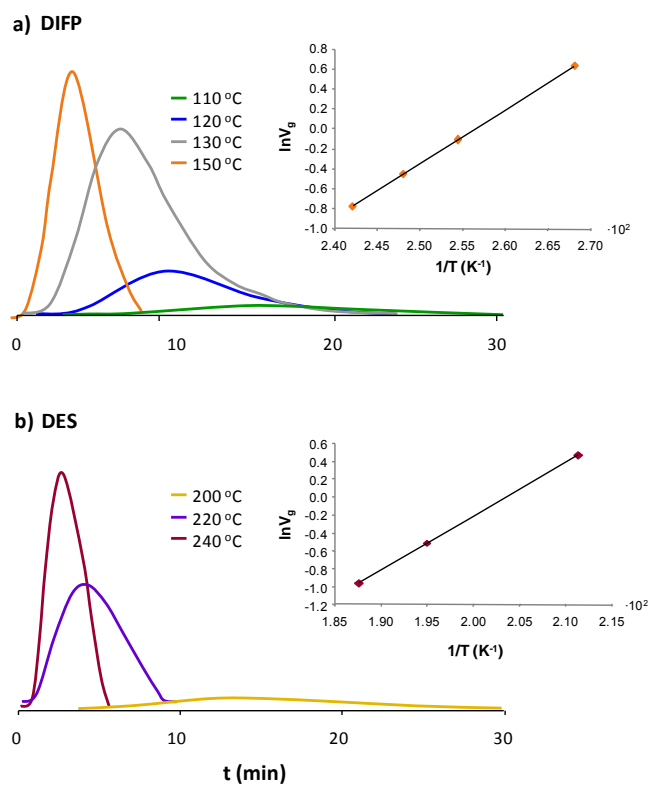


Figura 2.41. Cromatogramas obtenidos a partir de medidas cromatografía de gases en fase inversa para el DIFP (a) y DES (b) al inyectar la mezcla de gases a través de la columna cromatográfica empaquetada con $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ usando un flujo de He de 30 mL min^{-1} . Las gráficas muestran la variación del volumen de retención V_s ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) como una función de la temperatura de adsorción (110-240 °C).

Conocidos los tiempos de retención para cada uno de los COVs, se calcularon los calores de adsorción a cubrimiento cero (ΔH_{ads}) a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron⁴⁰ ([1.17]). La relación directa entre el volumen de retención (V_s) y la constante de Henry (K_H) permitió también calcular el valor de la constante de Henry a 25 °C (Tabla 2.7).

Los resultados indican que todos los materiales estudiados muestran una interacción muy fuerte con el modelo del gas mostaza (dietilsulfuro, DES). Este hecho se demuestra por los altos valores de los calores de adsorción y de las

CAPÍTULO 2

constantes de Henry, siendo el carbón activo Blücher-101408, el que muestra el mejor comportamiento. Debe destacarse que, los resultados obtenidos para las especies $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$, muestran un reforzamiento de las interacciones de las matrices porosas con el DES que aumentan desde el $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ hasta el $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$, lo que indica el efecto positivo de la funcionalización de la superficie de los poros con grupos trifluorometilo. Además, estos valores se encuentran en un rango similar a los obtenidos para el carbón activo.

En el caso del modelo de gas nervioso (diisopropilfluorofosfato, DIFP), la fortaleza de la interacción con las matrices porosas es mucho menor y sólo en el caso del polímero de coordinación poroso $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ se han obtenido unos valores de calor de adsorción y constante de Henry altos que indican una interacción significativa. El hecho de que se obtengan unos valores tan bajos de las K_H , para el caso de los $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$ y del carbón activo Blücher-101408, puede deberse al tamaño de las cavidades de estas especies o a su alta hidrofobicidad, dado que el DIFP presenta partes hidrofílicas. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que el sistema $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ es el material que presenta el mejor comportamiento global frente a la captura de DES y DIFP puesto que, muestra una fuerte interacción tanto con el modelo del gas mostaza como con el modelo de gas nervioso.

Tabla 2.7. Valores de los calores de adsorción calculados, ΔH_{ads} (kJ mol^{-1}), constantes de Henry, K_H ($\text{cm}^3 \text{m}^{-2}$). DIFP, diisopropilfluorofosfato; DES, dietilsulfuro;

Materiales	VOC	$-\Delta H_{ads}$	K_H^a
[Ni₈(L4)₆]	DIFP	13.1	0.3
[Ni₈(L5)₆]	DES	65.9	1.2E+04
[Ni₈(L5)₆]	DIPF	28.4	0.5
[Ni₈(L5-CF₃)₆]	DES	66.51	3.3E+04
[Ni₈(L5-CF₃)₆]	DIFP	21.15	1.15
[Zn₄O(dmcapz)₃]	DES	50.1	2.85E+03
[Zn₄O(dmcapz)₃]	DIFP	44.8	71.2
[Cu₃(btc)₂]	DES	78.1	6.6E+03
[Cu₃(btc)₂]	DIPF	48.4	67.9
Blücher-101408	DES	66.82	1.3E+05
Blücher-101408	DIFP	33.8	5.65

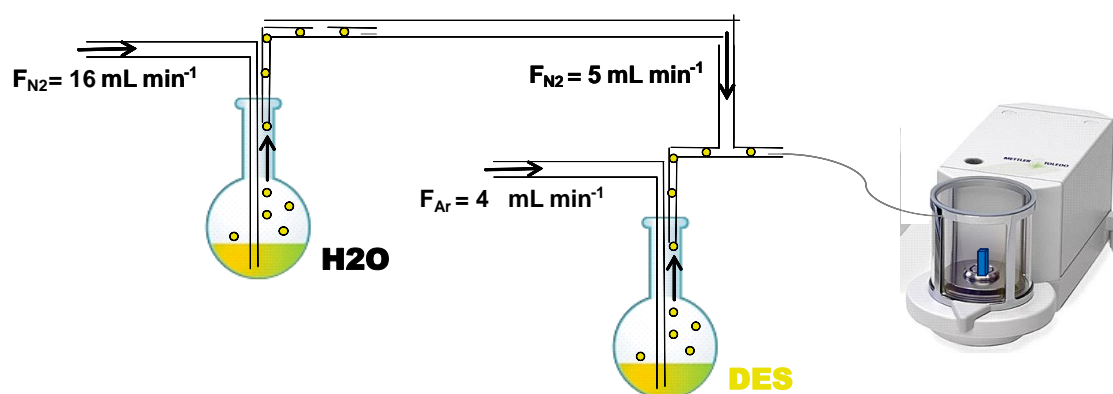
^aValores calculados a 25 °C.

Por otra parte, los valores de ΔH_{ads} y K_H obtenidos para el **[Cu₃(btc)₂]** y los modelos de agentes de guerra química ensayados son del mismo orden de magnitud que los de nuestros PCPs, seguramente gracias a la interacción de estas moléculas con los centros metálicos insaturados a través de los sitios S- y O- donores, respectivamente. En cualquier caso, la alta afinidad del H₂O por el Cu(II) del **[Cu₃(btc)₂]**, hace que, en condiciones húmedas, ni el DES ni el DIFP sean retenidos en esta matriz porosa. Este resultado limita enormemente la posible aplicación práctica del **[Cu₃(btc)₂]**.

Medidas de la cinética de adsorción de compuestos orgánicos volátiles

A continuación, se ha procedido a la evaluación de la competencia de las moléculas de agua con los COVs durante el proceso de adsorción a temperatura ambiente, en condiciones de humedad extremas (humedad relativa del 80%). Para ello, se ha diseñado un dispositivo experimental que ha permitido evaluar el comportamiento de estos materiales en la captura de dietilsulfuro de un flujo de Ar /N₂ tanto en condiciones secas como húmedas (Esquema 2.3). Los experimentos se han llevado a cabo midiendo el incremento dinámico del peso de los **[Ni₈(L)₆]** MOFs activados (ca. 40 mg de material), a temperatura ambiente, al exponerlos a un flujo de gas que contenía

el COV objeto de estudio a la presión relativa deseada. Para controlar la composición de DES en el flujo de gas, se hizo burbujear un flujo constante de Ar (4 mL min^{-1}) a través de un frasco con DES a temperatura ambiente de manera que, el flujo saliente estuviera saturado de este vapor. El flujo de Ar se mezcló, a continuación, con N_2 (16 mL min^{-1}) antes de alcanzar la balanza donde se encontraba el material adsorbente. En los experimentos en condiciones húmedas (Esquema 2.3), se utilizó el flujo de N_2 de 16 mL min^{-1} saturado en vapor de agua con objeto de alcanzar las condiciones de humedad relativa del 80 %, requerimientos típicos para condiciones operativas extremas, por ejemplo en aplicaciones militares.⁶



Esquema 2.3. Esquema del dispositivo experimental usado para evaluar la captura de DES en la serie $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$ bajo condiciones húmedas (80 % de humedad relativa) y a temperatura ambiente.

Los resultados experimentales, obtenidos a partir de cálculos cinéticos⁴¹ y corroborados mediante ^1H RMN, se representan en la Figura 2.42 y en la Tabla 2.6. Estos resultados, en condiciones secas, muestran la rápida incorporación del DES así como de la alta capacidad de adsorción de los materiales ensayados. Tanto la capacidad como la cinética de adsorción de los MOFs estudiados, son comparables con el comportamiento de los mejores materiales que existen en el mercado, tales como el carbón activado superhidrofóbico B-101408. En el caso del flujo de DES seco, la cinética de incorporación de DES no depende del material estudiado lo que sugiere que el proceso de adsorción depende del propio flujo de DES que es el que determina el ritmo al que se

alcanza la saturación. El $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ y sus análogos funcionalizados $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6\text{-X}]$ adsorben una menor cantidad de DES que $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ a pesar de que éste último posee un menor volumen de huecos, por lo que se esperaría el comportamiento contrario. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la naturaleza mesoporosa de este último PCP y a que el DES se adsorbe principalmente en las paredes de los poros del PCP. Por lo tanto, la cantidad de gas adsorbido no aumenta linealmente con el volumen de poros. Por tanto, los mejores resultados se han obtenido para el $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ y para los carbones activos.

En el caso del flujo de DES en presencia de humedad, se observa una fuerte dependencia de la naturaleza hidrofóbica del material con la selectividad, capacidad y cinética de adsorción de DES. De hecho, el perfil de la cinética de adsorción para $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ o $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$ en condiciones secas y húmedas es prácticamente idéntico, lo que confirma la alta hidrofobicidad de estos materiales y su estabilidad en presencia de humedad (ej. 27.9 % y 28.9 % de incremento de peso, y $t_{1/2}$ de 0.97 h y 0.78 h, respectivamente). Sin embargo, en el caso del PCP menos hidrofóbico $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$, la presencia de agua en el flujo de entrada conduce sólo a la adsorción de agua en este PCP, como se puede deducir en esta cinética de adsorción de agua, así como del estudio de composición de la fase adsorbida.

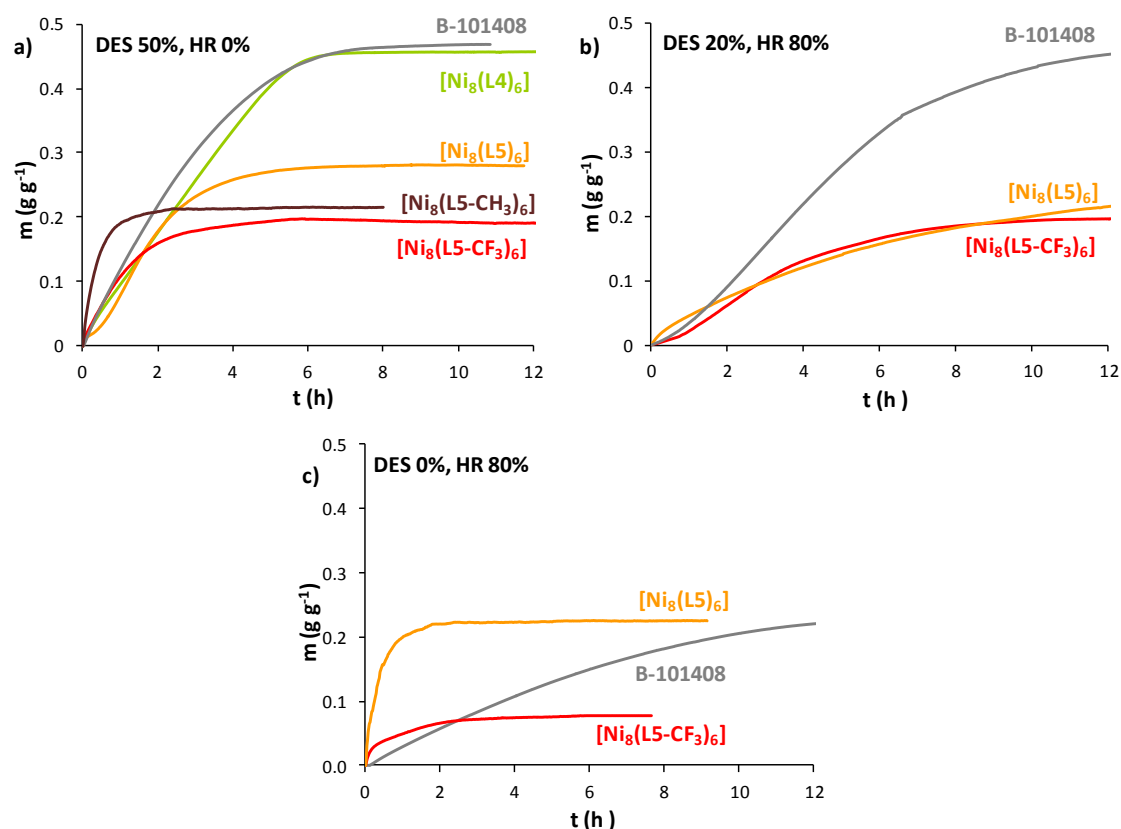


Figura 2.42 Gráficas de adsorción de DES en condiciones dinámicas para los MOFs $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$ y el carbón activo B-101408. (a) Condiciones secas y (b) 80% de humedad relativa a 20 °C. (c) Gráfica de adsorción dinámica de agua a 20 °C y un 80% de humedad relativa.

Tabla 2.6 Resumen de los datos de adsorción del flujo de DES para los MOFs $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$ y el carbón activo B-101408. Condiciones secas: flujo de 10 mL min⁻¹ de N₂ saturado con DES y 10 mL min⁻¹ de Ar seco a temperatura ambiente (20 °C). Condiciones húmedas (RH 80 %): flujo de 4 mL min⁻¹ de N₂ saturado con DES y 16 mL min⁻¹ de Ar saturado con agua a temperatura ambiente (20 °C).

Material	Condiciones secas (DES 50 %, RH 0 %)		Condiciones húmedas (DES 20 %, RH 80 %)	
	P_t aumento (%)	$t_{1/2}$ (h)	P_t aumento (%)	$t_{1/2}$ (h)
$[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$	46.0	2.82	32.0	0.37
$[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$	28.0	0.97	25.0	4.44
$[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$	21.5	0.43		
$[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$	19.5	0.87	20.0	2.18
Blücher-101408	51.0	3.98	46.0	2.40

Por tanto, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la medida del incremento de masa dinámico es un método adecuado para evaluar las propiedades de adsorción de vapores orgánicos volátiles por parte de materiales porosos. Este método permite también la comparación de los perfiles de las cinéticas de adsorción de las muestras objeto de estudio.

Las investigaciones siguen su curso con el objetivo de incrementar la hidrofobicidad de los MOFs y conseguir la oxidación/hidrólisis catalítica de los compuestos orgánicos volátiles incorporados en estos materiales.

Experimentos de adsorción dinámica. Curvas de ruptura

Por último, con el fin de optimizar estos experimentos en condiciones que se asimilen aún más a las condiciones operativas reales, se ha llevado a cabo la medida de las curvas de ruptura del **[Zn₄O(dmcapz)₃]** frente a la captura de benceno a temperatura ambiente (20 °C). Para ello, se ha hecho fluir un flujo de He de 10 mL min⁻¹ con 130 ppm de benceno a través de la muestra activada y empaquetada en el interior de una columna cromatográfica purgada previamente con He (condiciones secas, Figura 2.43a). Un experimento similar se hizo en condiciones húmedas, bajo un flujo que contenía un 50 % de humedad (Figura 2.43b). Las cantidades relativas de los gases eluidos de la columna se monitorizaron con un espectrómetro de masas.

Las medidas de las curvas de ruptura de la especie **[Zn₄O(dmcapz)₃]** frente a benceno en condiciones secas y húmedas ponen, de nuevo, de manifiesto la efectividad de este material en la captura de COVs a temperatura ambiente (20 °C) incluso en la presencia de humedad (ver Figura 2.44). De hecho, en condiciones secas, el **[Zn₄O(dmcapz)₃]** adsorbe 130 mg de benceno por gramo. Por otra parte, a pesar de la exposición previa del compuesto a la humedad ambiental durante 48 h y del empleo de condiciones húmedas en el flujo de benceno (50 % de humedad), **[Zn₄O(dmcapz)₃]** adsorbe aún 60 mg g⁻¹ de este COV, lo que demuestra que la humedad ambiental no es un fuerte competidor.

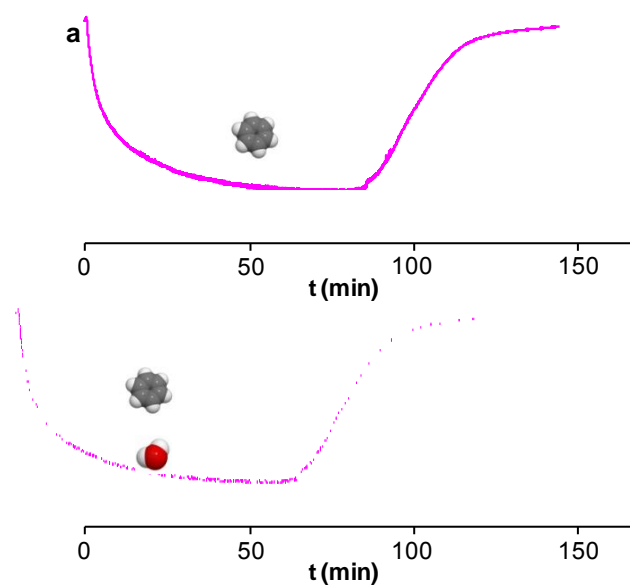


Figura 2.43. Curvas de ruptura de la especie $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ frente a benceno (flujo de 10 mL min^{-1} de He con 130 ppm de benceno) (a) en condiciones secas y (b) en condiciones húmedas medidas a 20°C .

2.5. Conclusiones

En el presente capítulo se han propuesto una serie de MOFs con propiedades hidrofóbicas excepcionales, que mejoran incluso a las de materiales clásicos convencionales, para su aplicación en la captura de agentes químicos tóxicos tales como, compuestos orgánicos volátiles y agentes de guerra química.

En primer lugar, se presenta la síntesis y la caracterización del MOF $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{3,5-dimetil-4-carboxipirazolato})_3]$ **$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$** . Estudios de difracción de rayos X en polvo han confirmado que la estructura de este MOF es análoga a la del MOF-5. Asimismo, se ha demostrado que se trata de una estructura robusta y estable química, térmica (T_d aprox. 455 °C) y mecánicamente (su capacidad de adsorción de N_2 a -196 °C disminuye sólo un 20% cuando ésta se somete a una carga de 0.2 GPa). En vista de estas características, y de la porosidad permanente de la estructura, se ha evaluado su hidrofobicidad mediante medidas de dos ciclos de isotermas de adsorción de agua. Los resultados muestran que, se trata de un material muy hidrofóbico y estable frente a la hidrólisis. Por tanto, el **$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$** consigue mejorar notablemente la principal limitación que presenta el MOF-5 en aplicaciones prácticas debida a su elevada sensibilidad a la hidrólisis incluso en presencia de humedad ambiental.

Por otro lado, se ha presentado la construcción de una serie isorreticular de MOFs altamente porosos de fórmula general **$[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]$** basada en *clusters* octanucleares de Ni (II), que actúan como doce nodos conectores. Para ello, se han empleado ligandos bispirazolato y ligandos que contienen una combinación de grupos pirazolato/carboxilato. La estrategia seguida para la obtención de esta serie isorreticular de MOFs, revela que el uso de enlaces de coordinación metal-azolato da lugar a materiales con una estabilidad frente a la hidrólisis mayor que la que ofrecen los sistemas metal-carboxilato. La caracterización de cada una de las especies, ha puesto de manifiesto que, la longitud y la funcionalización de los ligandos tiene un impacto significativo

CAPÍTULO 2

sobre el tamaño y la polaridad de los poros, sobre la estabilidad de la red y, consecuentemente, sobre las propiedades funcionales de la misma. Estudios de difracción de rayos X en polvo han confirmado la naturaleza cristalina e isoestructural de todos los materiales obtenidos.

Por otra parte, los análisis térmicos muestran que estas especies: *i)* son estables térmicamente (T_d entre 300-350 °C); *ii)* poseen porosidad permanente; y *iii)* mantienen su estabilidad térmica y su topología de red cuando son sometidos a ciclos consecutivos de calentamiento-enfriamiento. Esto último, asegura además la estabilidad de la red tras ciclos de activación térmica seguidos de adsorción.

Los ensayos de estabilidad mecánica llevados a cabo sobre las especies **[Ni₈(L3)₆]**, **[Ni₈(L4)₆]** y **[Ni₈(L5)₆]** han puesto de manifiesto que la cristalinidad y la porosidad del material dependen de la longitud del espaciador. De hecho, la especie **[Ni₈(L4)₆]** resulta la más robusta, en oposición a la especie **[Ni₈(L5)₆]**, que es la que sufre una mayor amorfización. Además, el estudio de la estabilidad química llevado a cabo sobre el material **[Ni₈(L4)₆]**, demuestra que presenta una extraordinaria estabilidad cuando se somete a reflujos en disolventes orgánicos comunes, agua o incluso disoluciones ligeramente ácidas o básicas.

Por otra parte, con el fin de evaluar la porosidad permanente de los materiales **[Ni₈(L)₆]**, se han medido sus isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Como era de esperar, los resultados muestran que a medida que aumenta el tamaño del espaciador orgánico y, en consecuencia, el volumen de la celdilla unidad, mayor es la cantidad de nitrógeno adsorbido. Asimismo, se han evaluado las propiedades de adsorción de vapor de agua e hidrofobicidad de la superficie de toda la serie isorreticular de MOFs. Los resultados evidencian un comportamiento diferente para los materiales basados en los ligandos mixtos carboxilato/pirazolato (**H₂L1** y **H₂L2**), con respecto a los sistemas basados en los ligandos bis-pirazolato (**H₂L3**, **H₂L4** y **H₂L5-X**). En concreto, los ciclos de adsorción-desorción de la especie **[Ni₈(L2)₆]** dan lugar a cambios significativos en la forma de las isothermas al mismo tiempo que sufren una pequeña pérdida

de cristalinidad. Respecto a las isothermas de adsorción de agua de los materiales que contienen los ligandos bis-pirazolato, ($P/P_0 > 0.3$ para **[Ni₈(L3)₆]**, $P/P_0 > 0.5$ para **[Ni₈(L4)₆]** y $P/P_0 > 0.6$ para **[Ni₈(L5)₆]**) son indicativas de una baja afinidad por el agua, así como de una alta estabilidad a la humedad ambiental conforme aumenta la longitud del ligando. El material más hidrofóbico de la serie es el **[Ni₈(L5)₆]** que supera incluso a otros materiales porosos estándar como la zeolita A o el carbón activado BPL. Respecto a las especies con los ligandos funcionalizados, los mejores resultados se han obtenido para la especie funcionalizada con grupos trifluorometilo ($P/P_0 > 0.80$ para **[Ni₈(L5-CF₃)₆]**). De hecho, esta especie presenta un comportamiento similar al del carbón activo no comercial B100950 e incluso mejor que el del carbón activo comercial B101408 de la casa Blücher – GmbH (productor del sistema de filtros Saratoga[®] de última generación).

En vista de las novedosas características de estos PCPs, se ha investigado la capacidad de los PCPs de mayor porosidad, estabilidad e hidrofobicidad, presentados anteriormente, (**[Zn₄O(dmcapz)₃]**, **[Ni₈(L4)₆]**, **[Ni₈(L5)₆]**, **[Ni₈(L5-CH₃)₆]**, **[Ni₈(L5-CF₃)₆]**), para la captura de compuestos análogos a los agentes de guerra química (diisopropilfluorofosfato (DIFP) y dietilsulfuro (DES)). En este sentido, la evaluación de la fortaleza de las interacciones de los modelos de agentes de guerra química con los materiales estudiados, ha puesto de manifiesto que, todos ellos muestran una interacción muy fuerte con el DES. Debe destacarse que, las especies **[Ni₈(L)₆]**, muestran un reforzamiento de las interacciones con el DES que aumentan de **[Ni₈(L5)₆]** a **[Ni₈(L5-CF₃)₆]**, lo que indica del efecto positivo de la funcionalización de la superficie con grupos trifluorometilo. Sin embargo, en el caso del DIFP, la fortaleza de la interacción con las matrices porosas es mucho menor y sólo en el caso del polímero de coordinación poroso **[Zn₄O(dmcapz)₃]** se han obtenido unos valores de calor de adsorción y constante de Henry altos, debidos a una interacción significativa.

Por otro lado, se ha evaluado la competencia de las moléculas de agua con los COVs, en condiciones de humedad extremas (humedad relativa del

CAPÍTULO 2

80%) durante el proceso de adsorción a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, existe una fuerte dependencia de la naturaleza hidrofóbica del material con la selectividad, capacidad y cinética de adsorción de DES en presencia de humedad. Así, el perfil de la cinética de adsorción para $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ o $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$ en condiciones secas y húmedas es prácticamente idéntico, lo que confirma la alta hidrofobicidad de estos materiales y su estabilidad en presencia de humedad (ej. 27.9 % y 28.9 % de incremento de peso, y $t_{1/2}$ de 0.97 h y 0.78 h, respectivamente). Sin embargo, en el caso del PCP menos hidrofóbico $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$, la presencia de agua en el flujo de entrada conduce sólo a la adsorción de agua en este PCP.

En definitiva, los resultados obtenidos demuestran que la hidrofobicidad de estos materiales afecta decisivamente a su capacidad para capturar eficientemente DES en condiciones operativas extremas (80% de humedad relativa), por lo que el PCP más hidrofóbico $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ muestra el mejor comportamiento, similar al obtenido para el carbón activo Blücher-101408. Por otra parte, se ha comprobado que la hidrofobicidad de estos PCPs no es tan determinante en su eficiencia frente a la captura de DIFP, en las condiciones de humedad anteriores, sino que, en este caso, el tamaño de las cavidades de la matriz porosa es realmente el factor clave que determina la eficiencia de la interacción entre el PCP y el adsorbato de interés. De hecho, el MOF $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ es el que presenta una interacción más eficiente con el DIFP, incluso en presencia de humedad extrema, superando el comportamiento del carbón activo Blücher-101408. Se puede considerar que el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ es el MOF que presenta un mejor comportamiento global puesto que es el que tiene interacciones más significativas con los dos agentes químicos tóxicos ensayados.

Por último, se ha demostrado la efectividad del $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ en la captura de COVs a partir de la medida de las curvas de ruptura de esa especie frente a benceno en condiciones secas y húmedas. De hecho, en condiciones secas, el $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ adsorbe 130 mg de benceno por gramo, mientras que, en condiciones húmedas (50% de humedad relativa) y después de haber

sidó expuesto al aire durante 24 h, este PCP es capaz de adsorber aún 60 mg g⁻¹ de este COV, demostrando que la humedad ambiental no es un fuerte competidor de este proceso de adsorción.

2.6. Referencias bibliográficas

- (1) (a) Henretig, F. *Am J Public Health* **2001**, *91*, 718 (b) Totenhofer, R. I.; Kierce, M. *Accid Emerg Nurs* **1999**, *7*, 141 (c) Brennan, R. J.; Waeckerle, J. F.; Sharp, T. W.; Lillibridge, S. R. *Ann Emerg Med* **1999**, *34*, 191.
- (2) Uemura, T.; Yanai, N.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228.
- (3) Szinicz, L. *Toxicology* **2005**, *214*, 167.
- (4) *Gulf War and Health: Volume 1. Depleted Uranium, Pyridostigmine Bromide, Sarin, and Vaccines*; The National Academies Press, 2000.
- (5) Dubinin, M. M. *Carbon* **1985**, *23*, 373.
- (6) Tomizuka, M.; col. *Soldier protective clothing and equipment: feasibility of chemical testing using a fully articulated robotic mannequin committee on full-system*; National Research Council, 2008.
- (7) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- (8) (a) Jakobsen, S.; Gianolio, D.; Wragg, D. S.; Nilsen, M. H.; Emerich, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 125429/1 (b) Nalaparaju, A.; Jiang, J. J. *Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6925.
- (9) Sircar, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5435.
- (10) Grandcolas, M.; Louvet, A.; Keller, N.; Keller, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 161.
- (11) (a) Bromberg, L.; Klichko, Y.; Chang, E. P.; Speakman, S.; Straut, C. M.; Wilusz, E.; Hatton, T. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4595 (b) Ma, F.-J.; Liu, S.-X.; Sun, C.-Y.; Liang, D.-D.; Ren, G.-J.; Wei, F.; Chen, Y.-G.; Su, Z.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4178.
- (12) Pramanik, S.; Zheng, C.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4153.
- (13) (a) Britt, D.; Tranchemontagne, D.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 11623 (b) Lan, A.; Li, K.; Wu, H.; Olson, D. H.; Emge, T. J.; Ki, W.; Hong, M.; Li, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2334 (c) Zou, R.-Q.; Sakurai, H.; Xu, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2542 (d) Cychosz, K. A.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6938 (e) Zou, R.-Q.; Sakurai, H.; Han, S.; Zhong, R.-Q.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8402.
- (14) Zou, R.-Q.; Zhong, R.-Q.; Han, S.-B.; Xu, H.-W.; Burrell, A. K.; Henson, N.; Cape, J. L.; Hickmott, D. D.; Timofeeva, T. V.; Larson, T. E.; Zhao, Y.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17996.
- (15) Roy, A.; Srivastava, A. K.; Singh, B.; Mahato, T. H.; Shah, D.; Halve, A. K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *162*, 207.
- (16) Boehringer, B.; Fischer, R.; Lohe, M. R.; Rose, M.; Kaskel, S.; Kuesgens, P. *MOF shaping and immobilization, in Metal-Organic Frameworks*, 2011.
- (17) Galli, S.; Masciocchi, N.; Colombo, V.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Lopez-Garzon, F. J.; Domingo-Garcia, M.; Fernandez-Morales, I.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1664.
- (18) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- (19) Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10678.
- (20) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (21) (a) Kitaura, R.; Fujimoto, K.; Noro, S.-i.; Kondo, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 133 (b) Kitaura, R.; Iwahori, F.; Matsuda, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kobayashi, T. C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6522 (c) Custelcean, R.; Gorbunova, M. G. J.

- Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16362 (d) Halper, S. R.; Do, L.; Stork, J. R.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255 (e) Kawano, M.; Kawamichi, T.; Haneda, T.; Kojima, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15418 (f) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466.
- (22) Papirer, E.; Li, S.; Balard, H.; Jagiello, J. *Carbon* **1991**, *29*, 1135.
- (23) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *329*, 424.
- (24) Conder, J. R.; Young, C. L. *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*; Wiley: New York, 1979.
- (25) (a) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311 (b) Kiselev, A. V.; Yashin, Y. I. *Gas Adsorption Chromatography*; Plenum Press: New York, 1969.
- (26) Masciocchi, N.; Galli, S.; Colombo, V.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Seyyedi, B.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7902.
- (27) Garzón, F. J. L.; García, M. D. *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, p. 517; Elsevier: Amsterdam, 1996.
- (28) (a) Neumann, M. G. *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 708 (b) Rudzinski, W.; Everett, D. H. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*; Academic Press: London, 1992.
- (29) Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
- (30) Quartapelle Procopio, E.; Linares, F.; Montoro, C.; Colombo, V.; Maspero, A.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7308.
- (31) (a) La Monica, G.; Ardizzoia, G. A. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151 (b) Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, 2059 (c) Hou, L.; Lin, Y.-Y.; Chen, X.-M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1346.
- (32) 3.0, V.: Karlsruhe, Germany, 2005.
- (33) Ovcharenko, V.; Fursova, E.; Romanenko, G.; Eremenko, I.; Tretyakov, E.; Ikorskii, V. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5338.
- (34) Hafizovic Cavka, J.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- (35) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- (36) Yang, C.; Kaipa, U.; Mather, Q. Z.; Wang, X.; Nesterov, V.; Venero, A. F.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18094.
- (37) <http://www.bluecher.com/en/>
- (38) (a) Yang, C.; Wang, X.; Omary, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15454 (b) Yang, C.; Wang, X.; Omary, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2500.
- (39) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- (40) Diaz, E.; Ordonez, S.; Vega, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *305*, 7.
- (41) Ruiz-Agudo, E.; Martin-Ramos, J. D.; Rodriguez-Navarro, C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 41.

Capítulo 3

PCPs para la separación de gases de interés industrial y medioambiental



3.1. Introducción

El continuo aumento del nivel de dióxido de carbono atmosférico (Figura 3.1)¹ resultante de las emisiones antropogénicas, es uno de los mayores problemas que conciernen hoy en día a nuestra civilización debido a su implicación directa en el calentamiento global y en el cambio climático.

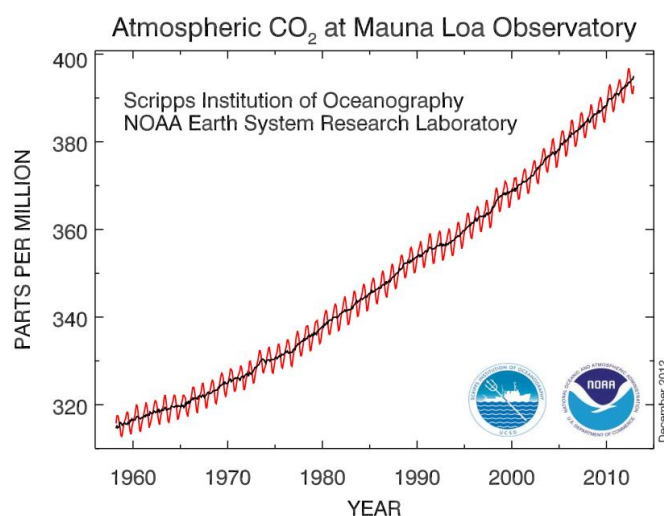


Figura 3.1. Concentración de CO₂ atmosférico durante el periodo 1958-2012 (Observatorio de Manua Loa en Mauna, Hawai). Los datos se expresan como fracción molar seca, definida como el número de moléculas de CO₂ dividido por el número de moléculas de aire seco multiplicado por un millón (ppm).²

Se considera que, estas emisiones, provenientes principalmente de la combustión de combustibles fósiles en plantas industriales (carbón, petróleo y gas natural) (Figura 3.2),³ van a ir aumentando en un futuro debido al crecimiento económico y al progreso industrial de los países desarrollados.⁴ En este sentido, los gobiernos y las industrias están colaborando conjuntamente mediante programas del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), programas de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) e iniciativas del Cambio Climático Global para definir nuevas estrategias capaces de disminuir estas emisiones.

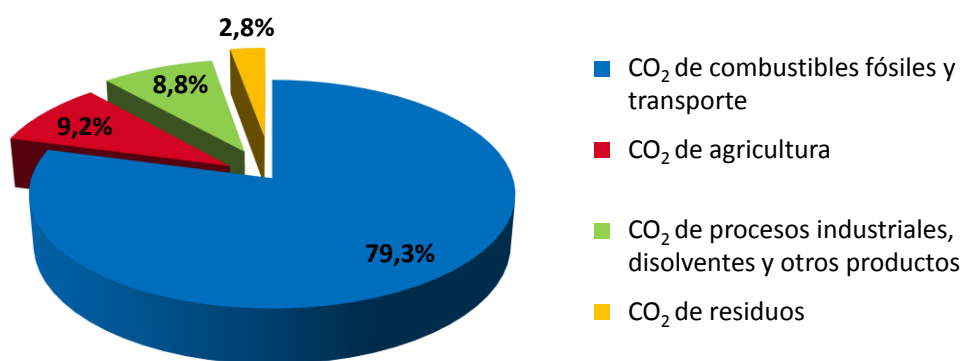


Figura 3.2. Diagrama de fuentes de emisión de gases de efecto invernadero en equivalentes de CO₂, (EU-27, 2007).⁵

Actualmente, una de las soluciones que se proponen para mitigar el calentamiento global es la captura y el almacenamiento de CO₂ (CAC). Esta medida consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte mediante gaseoductos o buques y, su posterior aislamiento de la atmósfera a largo plazo bien en formaciones geológicas a más de 1000 m de profundidad, en profundidades oceánicas o bien en forma de carbonatos inorgánicos (Figura 3.3). El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático considera que, las emisiones de CO₂ de una planta de energía podrían reducirse en un 80-90% si ésta se equipara con la tecnología de CAC. Otras opciones de mitigación que se plantean, comprenden la mejora de la eficiencia energética, la preferencia de combustibles que dependan menos del carbono como, la energía nuclear o las energías renovables y, la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero diferentes del CO₂. La aplicación generalizada de la CAC va a depender de factores, tales como: la madurez tecnológica, los costes, la difusión global, la transferencia de la tecnología a los países en desarrollo, los aspectos normativos y la percepción pública entre otras cuestiones.⁶

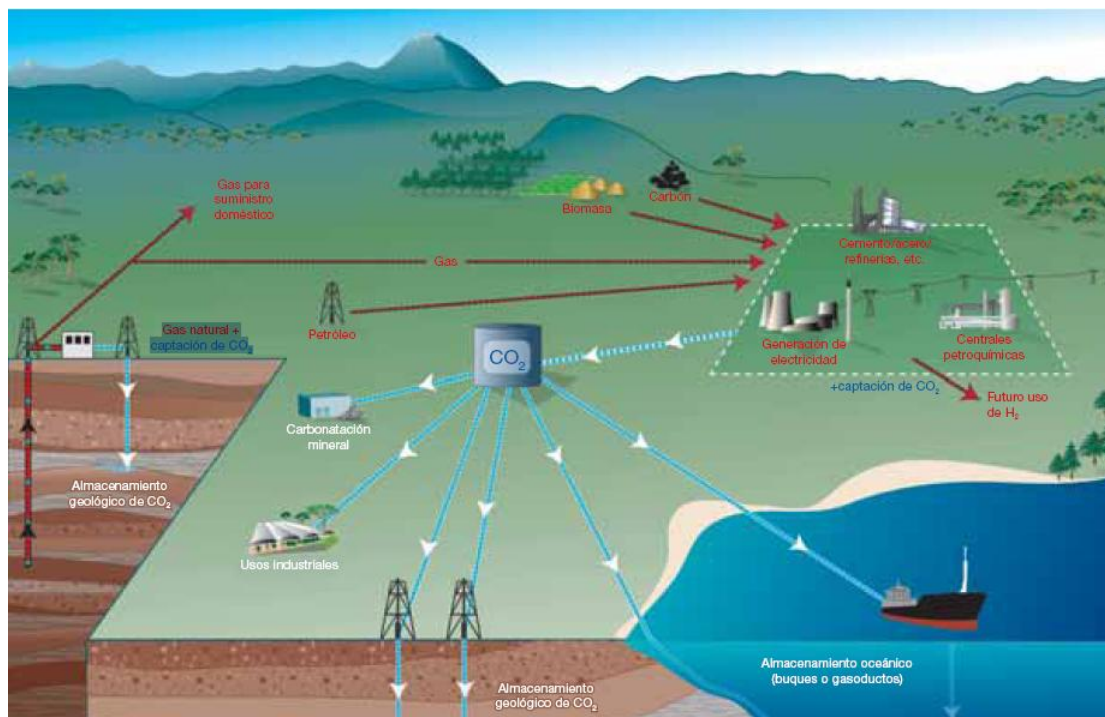


Figura 3.3. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC. En él se indican las fuentes para las que la CAC podría ser de utilidad, así como las opciones de transporte y almacenamiento del CO_2 .⁶

3.1.1 Captura de CO_2 en puntos estacionarios

Uno de los escenarios en el que las tecnologías de CAC podrían ser rápidamente implementadas es en grandes fuentes puntuales de emisión de CO_2 como centrales térmicas, plantas de procesamiento de gas natural y gas de síntesis, plantas cementeras y plantas de generación de electricidad. Sin embargo, el reto más importante para su implementación se basa en la disminución de la pérdida de la eficiencia energética de las centrales eléctricas o de los procesos industriales en general, debido al aporte de energía adicional requerido para la captura, el transporte y el almacenamiento de CO_2 . Con las tecnologías actuales, aproximadamente el 70% de los costes de CAC se deben al proceso de captura selectiva de CO_2 ,⁷ un coste que ciertamente debe reducirse para que esta solución sea viable. El alto coste mencionado se debe principalmente a la gran cantidad de energía requerida para la regeneración del material de adsorbente. De hecho, la tecnología que actualmente se usa para la captura de CO_2 (uso de soluciones acuosas de alcanolamina) conlleva una

penalización energética a la salida de la planta de, aproximadamente, el 30%. Por lo tanto, una de las consideraciones más importantes para mejorar la eficiencia energética del proceso de captura de CO₂ consiste en minimizar este aporte de energía mediante el perfeccionamiento de la termodinámica de la interacción entre el CO₂ y el material adsorbente.

Tabla 3.1. Valores de la composición de gases típica a la salida de un proceso de combustión en una central térmica.

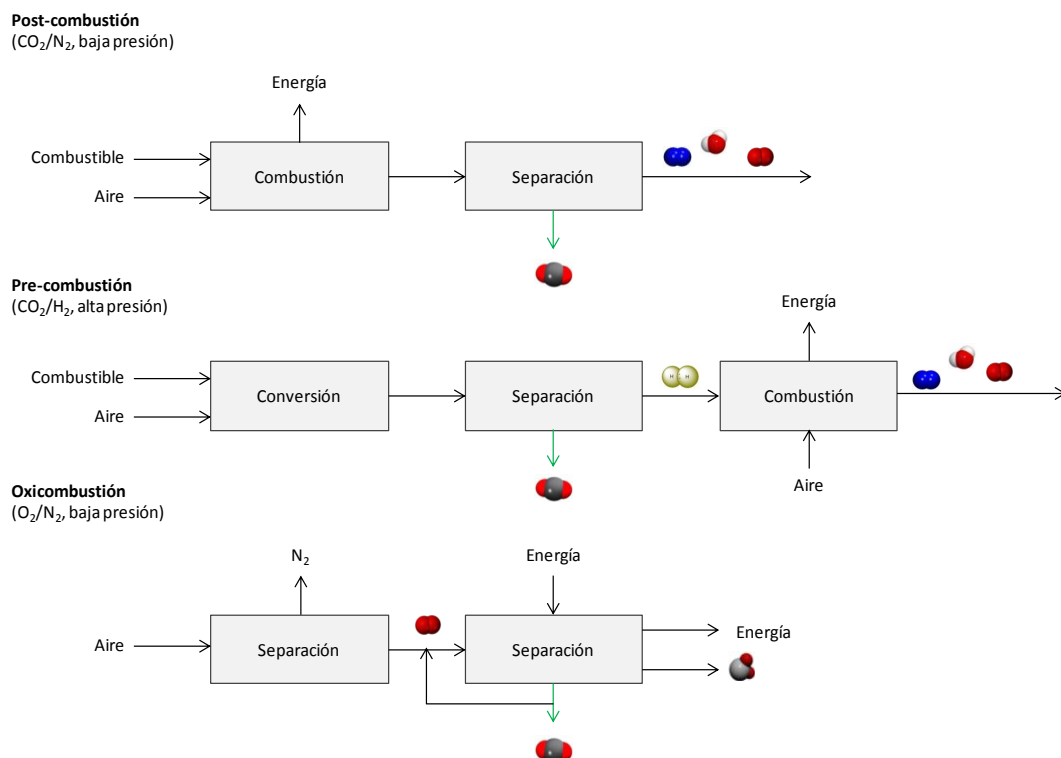
Planta 450 MW	
Temperatura*	50 – 60°C
Presión	1 bar
Composición (%v/v)	
CO ₂	9.5 – 12 %
H ₂ O	12 – 27 %
N ₂	57 – 70 %
O ₂	4.5 – 5 %
SO ₂	0.03 – 0.06 %
NO _x	0.04 – 0.08 %

*Temperatura de salida de los gases de la FGD (Unidad de desulfuración)

Por otra parte, también debe tenerse en cuenta el tipo de tecnología -ya sea post-combustión, pre-combustión o bien oxicomcombustión- que se desea implantar para reducir los requisitos de energía sobre la captura de CO₂ (Esquema 3.1).⁸ La captura de CO₂ por post-combustión, consiste en la eliminación del CO₂ procedente de la corriente de gases emitidos tras la combustión del combustible en aire antes de su liberación a la atmósfera. En la Tabla 3.1, se recoge el contenido de la corriente gaseosa emitida en una central térmica, según datos aportados por la empresa INABENSA. De los datos de esta tabla se deduce que dicho proceso se basa, fundamentalmente, en llevar a cabo la separación de una mezcla de CO₂/N₂. El N₂ presente en la corriente gaseosa emitida proviene del alto contenido en N₂ que existe en el aire usado para la combustión. Esta estrategia es la más investigada hasta la fecha debido a que puede ser instalada en poco tiempo y, además, el CO₂

capturado puede retroalimentarse a la central térmica o industria. Debe destacarse que los estudios de captura de CO₂ de esta Tesis Doctoral se han centrado en mezclas de gases que simulan la composición de las corrientes de gases emitidas después de un proceso de combustión. Alternativamente, la captura por pre-combustión se basa en una primera gasificación de aire a alta temperatura y a alta presión sobre el combustible antes de la combustión. De esta forma, se genera un gas de síntesis o *sin gas*. Este gas de síntesis consiste en una mezcla de H₂, CO, CO₂ y H₂O, que se hace reaccionar con H₂O para dar únicamente CO₂ e H₂ como productos que deben separarse. Esto conlleva la ventaja de ser una separación más fácil que la separación CO₂/N₂. Una vez que el CO₂ se elimina de la mezcla de gases, se utiliza el H₂ como combustible para la generación de electricidad, produciendo únicamente H₂O como subproducto. Otro posible método de reducción de las emisiones de CO₂ consiste en llevar a cabo la oxicomustión. En este proceso, el combustible se quema con oxígeno puro (separado previamente del aire) diluido con gas recirculado, produciendo una corriente de gases a la salida con concentraciones elevadas de CO₂ de hasta el 95 %, reduciéndose apreciablemente el volumen de gases generados, lo que facilita notablemente la captura de CO₂ utilizando las tecnologías existentes.

CAPÍTULO 3



Esquema 3.1. Esquema sobre los tipos de captura de CO₂ más relevantes.⁹

Tabla 3.2. Parámetros físicos relevantes para distintas moléculas de gases implicadas en procesos de captura de CO₂.¹⁰

	Diámetro cinético (Å)	Polarizabilidad (10⁻²⁵ cm³)	Momento dipolar (10⁻¹⁹ esu⁻¹ cm⁻¹)	Momento cuadrupolar (10⁻²⁷ esu⁻¹ cm⁻¹)
H₂	2.89	8.04	0	6.62
N₂	3.64	17.4	0	15.2
O₂	3.46	15.8	0	3.9
CO	3.76	19.5	1.10	25.0
NO	3.49	17.0	1.59	-
H₂O	2.65	14.5	18.5	-
H₂S	3.60	37.8	9.78	-
CO₂	3.30	29.1	0	43.0
NO₂	-	30.2	0	-

Como se puede observar, cada una de las tres tecnologías requiere de un proceso de separación de gases diferente: separación CO₂/N₂ (captura por

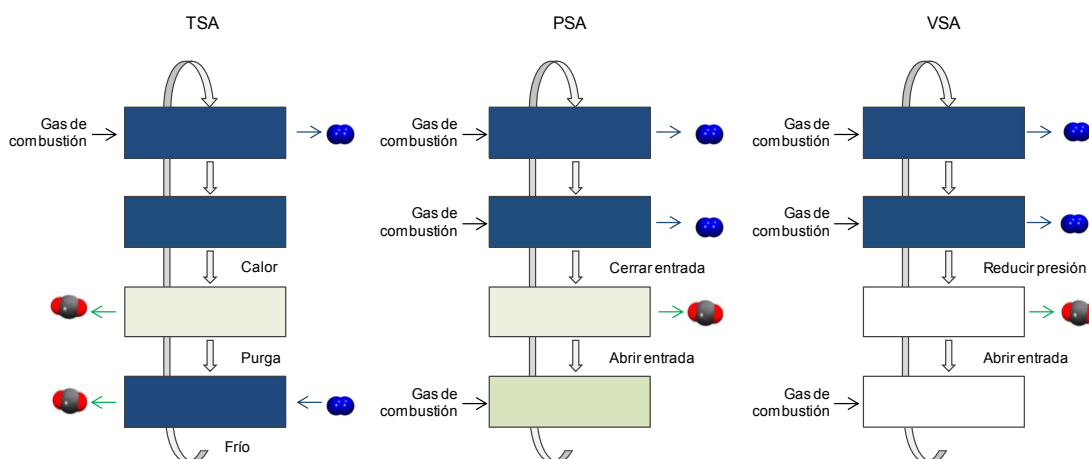
post-combustión), separación CO_2/H_2 (captura por pre-combustión) y separación O_2/N_2 (oxicombustión). Por tanto, existe la necesidad de que los materiales adsorbentes elegidos sean capaces de poder diferenciar entre las diferentes propiedades físicas de los gases que se desean separar (Tabla 3.2).

3.1.2 Regeneración del material adsorbente

En cualquier proceso de captura de CO_2 , el material adsorbente debe ser regenerado después de cada ciclo de adsorción, es decir, las moléculas de gas adsorbido en la superficie de los poros del material tienen que ser eliminadas para que éste pueda reutilizarse otra vez. La regeneración de un sólido adsorbente empaquetado en una columna de lecho fijo va acompañada generalmente de un aumento de la temperatura (TSA- temperature swing adsorption), de una oscilación de la presión (PSA- pressure swing adsorption), de una oscilación del vacío (VSA- vacuum swing adsorption), o de alguna combinación de estos procesos para conseguir la desorción de las moléculas de adsorbato.

Debido a la posibilidad de utilizar el calor procedente de la planta como fuente de energía para la regeneración del material, la opción TSA resulta especialmente prometedora para la regeneración de adsorbentes de CO_2 en muchos procesos.¹¹ En un ciclo de TSA (Esquema 3.2, a la izquierda), el adsorbente saturado en el lecho se calienta a presión ambiental hasta alcanzar la temperatura óptima de desorción del material. A medida que la temperatura aumenta, las moléculas de gas se desorben de la superficie del adsorbente, de modo que, aumenta la presión en el interior de la columna y los gases salen. Una vez que se alcanza el equilibrio a la máxima temperatura de desorción y no hay más gases que eluir de la columna, se lleva a cabo una purga de la misma. De esta forma, se arrastra cualquier gas desorbido que se encuentre en los espacios vacíos del lecho hasta que la pureza del gas eluido cae por debajo de un nivel deseado. Por último, el lecho se enfría y se prepara para el siguiente ciclo de adsorción.

En un proceso de regeneración PSA (Esquema 3.2, en el centro) o VSA (Esquema 3.2, a la derecha), la presión de la columna se disminuye tras la adsorción con el fin de desorber el gas capturado. En el caso del PSA, el gas entra a presión y fluye a través de la columna hasta su saturación. Una vez que la válvula de entrada se cierra, se disminuye la presión de la columna hasta la presión ambiental. Esta caída de presión desorbe de la superficie cantidades significativas de adsorbatos, que eluyen de la columna. Del mismo modo, en un proceso VSA, cuando se disminuye la presión de la columna por debajo de la presión atmosférica se eliminan los adsorbatos que puedan quedar retenidos en los poros. Puesto que los gases liberados en la post-combustión se encuentran cerca de la presión ambiental, la compresión o la aplicación de un vacío a un volumen tan grande de gas resulta difícil, y por lo tanto, el proceso TSA resulta el más viable.



Esquema 3.2. Diagrama esquemático de los procesos de regeneración de un material adsorbente (TSA, PSA, VSA) en una columna de lecho fijo.

La posibilidad de optimizar los parámetros en cada uno de estos ciclos de regeneración (es decir, la temperatura de desorción y la presión de entrada/salida de la corriente de gas) y su combinación en múltiples procesos, representa un aspecto a considerar a la hora de adaptar el proceso de regeneración a las propiedades del material adsorbente.¹² Por encima de todo, las estrategias de regeneración deben ser diseñadas para reducir al mínimo, el total de los costes de captura de CO₂, y como tal, habrá que compensar entre la maximización de la capacidad de trabajo (la cantidad de CO₂ que puede ser

capturado en un determinado ciclo de adsorción) y la minimización de la energía necesaria para la regeneración.^{11a,13}

3.1.3 Materiales actuales para la captura de CO₂

Existe una gran variedad de materiales que pueden ser utilizados en los procesos de captura por post-combustión, pre-combustión o por combustión oxígeno-combustible. La elección del material puede resultar un problema ya que, los materiales seleccionados deben de cumplir unos determinados criterios para que la captura de CO₂ sea viable económica y operacionalmente. El criterio más importante a tener en cuenta es la selectividad del material por el CO₂. Una alta selectividad es esencial para eliminar completamente el CO₂ contenido en los gases de combustión. La afinidad del material hacia el CO₂ es también una consideración importante para optimizar la penalización energética del proceso de captura. En efecto, si la interacción es demasiado fuerte, implica altos calores de adsorción que conducen a altos requerimientos de energía para la desorción del CO₂ capturado y, por tanto, un alto coste del proceso de regeneración. Por el contrario, una interacción débil, al tiempo que reduce el costo de la regeneración, brindaría bajas selectividades de CO₂ respecto de los otros componentes de la mezcla de gases. La cinética del proceso de adsorción/desorción juega también un papel importante, se desea una cinética rápida en las condiciones de operación. Además, el material debe presentar una alta estabilidad química y mecánica bajo las condiciones de captura y de regeneración, de manera que, pueda ser usado varios ciclos con la misma capacidad de captura. Por otro lado, debido a las grandes cantidades de CO₂ que se necesitan eliminar de la corriente de emisión, los materiales deben de capturar una alta densidad de CO₂ en un volumen de adsorbente minimizado. Por último, un criterio que tampoco se debe de olvidar a la hora de seleccionar un material es que pueda ser sintetizado fácilmente a gran escala y con un bajo coste.

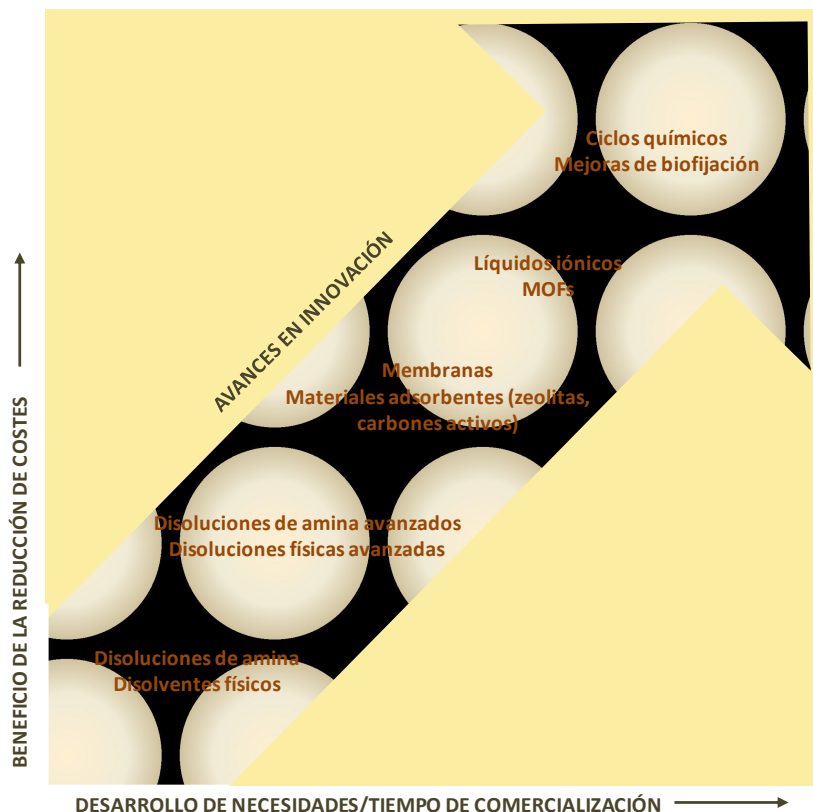
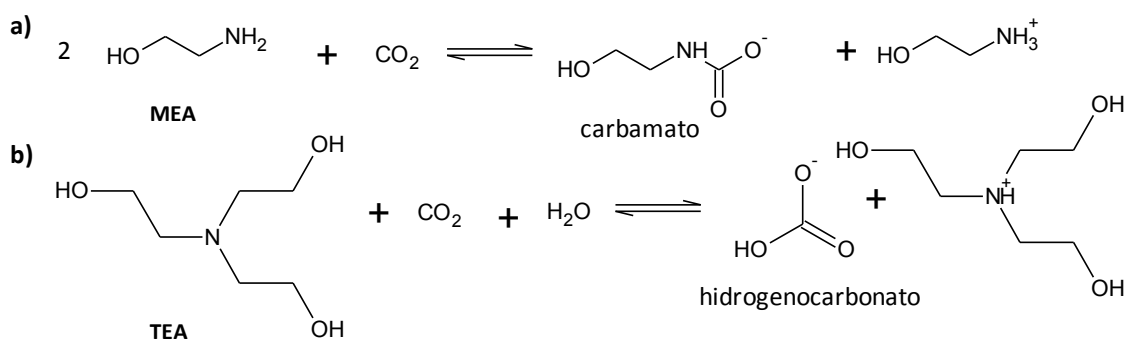


Figura 3.4. Avances en la captura de CO₂ y sus beneficios sobre la reducción de costes en función de las necesidades de desarrollo/tiempo de comercialización.¹⁴

Los principales materiales que se utilizan actualmente para la captura de CO₂ incluyen las soluciones de aminas básicas (basadas en el fenómeno de quimisorción), los materiales porosos tales como las zeolitas y los carbones activos, las membranas, etc. (Figura 3.4).

Entre las soluciones de aminas utilizadas se encuentran: la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), la trietanolamina (TEA), el 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y la N-metildietanolamina (MDEA). En este caso, la funcionalidad de la amina participa en el ataque nucleofílico del átomo de carbón del CO₂ para formar un enlace C–N, y dependiendo de la amina, va a dar lugar a la formación de una especie de tipo carbamato o de una especie de tipo hidrogenocarbonato, tal y como se muestra en el Esquema 3.3.¹⁵



Esquema 3.3. (a) Reacción del CO₂ con monoetanolamina (MEA) para dar un carbamato como producto y, (b) reacción del CO₂ con trietanolamina (TEA) para dar un hidrogenocarbonato.

Como se ha comentado anteriormente, el problema que nos encontramos con este tipo de soluciones es que requieren altas energías para su regeneración debido a que, la adsorción que se lleva a cabo es de tipo química. Otros de los inconvenientes que presentan es su limitación como adsorbentes para la captura de CO₂ a gran escala ya que, son relativamente inestables cuando se calientan y, además, son corrosivas por lo que deterioran los recipientes en los que están contenidas.

Una alternativa prometedora a la adsorción química es la adsorción física o fisisorción de CO₂, que se caracteriza por interacciones mucho más débiles entre el adsorbato y el adsorbente y, por lo tanto, los materiales adsorbentes basados en este fenómeno van a necesitar una menor cantidad de energía para su regeneración. En este sentido, las zeolitas y los carbones activos resultan una buena alternativa para la captura de CO₂ puesto que, ambos poseen una baja capacidad calorífica. En particular, las zeolitas (como la zeolita 13X),¹⁶ presentan una alta estabilidad química y térmica, por lo que son de gran interés en procesos de captura de CO₂ por post-combustión.¹⁷ En pequeñas plantas piloto, se ha visto que, en comparación con el uso de soluciones de aminas básicas, la cinética de adsorción de CO₂ en las zeolitas es más rápida y este proceso requiere una menor cantidad de energía.¹⁸ Sin embargo, su uso es limitado debido a su baja capacidad de adsorción de CO₂ y a su inestabilidad en presencia de agua.¹⁹ Además, presentan grandes entalpías de adsorción de CO₂ que traen consigo la necesidad de elevadas

temperaturas para llevar a cabo el proceso de desorción.²⁰ Este punto pone de manifiesto la importancia de la optimización de estos materiales para controlar la afinidad de las superficies de sus poros por el CO₂ y, de procedimientos de síntesis mejorados que proporcionen un mayor grado de control sobre las propiedades de la zeolita. No obstante, la naturaleza robusta de las zeolitas junto con sus bajos costes y su bien desarrollada estructura química hacen que estos materiales resulten muy atractivos en aplicaciones de captura de CO₂.

Por otro lado, los carbones activos también han atraído mucho el interés como adsorbentes de CO₂. Estos materiales porosos presentan estructuras amorfas y se pueden preparar mediante la pirólisis de varios carbones. Su relativamente uniforme potencial eléctrico en la superficie conduce a una menor entalpía de adsorción de CO₂ y, en consecuencia, a una menor temperatura para su regeneración en comparación con el comportamiento de las zeolitas a bajas presiones.²¹ Además, su elevada área superficial conduce a grandes capacidades de adsorción a altas presiones, por lo que los carbones activos son de gran interés en aplicaciones de separación de gases a altas presiones. Una ventaja adicional de los carbones activos sobre las zeolitas es su naturaleza hidrofóbica por lo que no se van a descomponer o van a disminuir su capacidad de adsorción en condiciones húmedas.²¹

Teniendo en cuenta todo lo anterior, la alta afinidad que presentan las aminas por el CO₂ y las ventajas de usar sólidos porosos como adsorbentes, resulta prometedor poder combinar ambas características con el fin de desarrollar nuevos materiales que mejoren las tecnologías existentes para la captura de CO₂. En este sentido, se han obtenido nuevos materiales a partir de la funcionalización de la superficie interna de sílices mesoporosas y de carbones activos mediante aminas, alcanolaminas o alquilaminas.²¹⁻²²

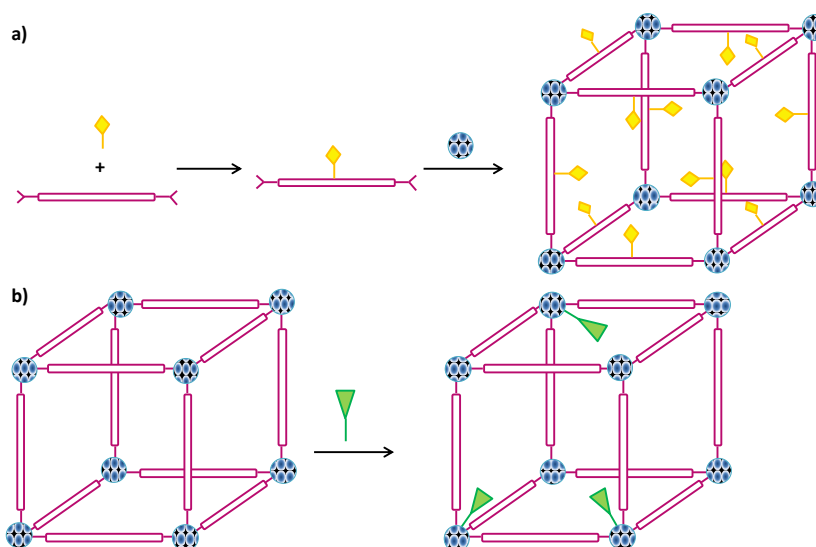
Sin embargo, la falta de cristalinidad de este tipo de materiales y la dificultad de su funcionalización hacen deseable la búsqueda de nuevos materiales que mejoren sus características. Una de las nuevas estrategias propuestas para llevar a cabo la captura de CO₂, con una baja demanda de energía y de una manera reversible,²³ es mediante el uso de un nuevo tipo de

materiales inorgánicos porosos sintéticos conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCPs). Estos sólidos microporosos cristalinos se basan en iones metálicos o clusters metálicos enlazados por espaciadores orgánicos²⁴ de tal forma que se genere una red abierta accesible a moléculas huésped. Estos materiales, al igual que las zeolitas, tienen numerosas aplicaciones en campos diversos de interés industrial como, por ejemplo, la adsorción de gases.^{10a,25} En concreto, respecto a su aplicación en procesos de captura de CO₂, se pueden encontrar en bibliografía varios ejemplos.²⁶ Debe destacarse que, Yaghi y colaboradores²⁷ fueron los primeros en presentar a los polímeros de coordinación porosos (PCPs) como materiales para la adsorción de CO₂ en condiciones ambientales. Asimismo, existen estudios sobre la implementación de estos materiales a escala industrial en sistemas de captura de CO₂.^{10a,26a-c,28}

La posibilidad de poder elegir entre multitud de metales y de espaciadores orgánicos, así como de llevar a cabo funcionalizaciones postsintéticas hace que los PCPs presenten ventajas sobre los materiales clásicos (zeolitas, carbones activos) gracias a que sus propiedades pueden modularse variando el tamaño y la forma de los poros, la funcionalización de la superficie de estos y, en consecuencia, su selectividad, su cinética y su capacidad de adsorción.

Como ya se viera en el capítulo 1, existen algunas estrategias importantes en el campo de los polímeros de coordinación que permiten mejorar su capacidad y su selectividad de adsorción de CO₂ en el proceso de post-combustión. Una de ellas consiste en sintetizar MOFs con cationes metálicos expuestos.²⁹ Es decir, después del proceso de activación, los centros metálicos pierden moléculas de disolvente coordinadas y, por tanto, quedan con posiciones de coordinación insaturadas. Como consecuencia, dichos centros metálicos tendrán una densidad de carga que, puede interaccionar fuertemente con el CO₂ que es una molécula con momento cuadrupolar y elevada polarizabilidad en comparación con el N₂ (Tabla 3.2). Otra estrategia consiste en 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), o bien llevar a

cabo la funcionalización post-sintética de los centros metálicos expuestos mediante la coordinación de grupos funcionales con afinidad por el CO_2 (Esquema 3.4).³⁰ El grado de adsorción de CO_2 va a depender de la afinidad del grupo funcional por el CO_2 . En general, cuanto mayor sea la polaridad del ligando mayor será la afinidad por el CO_2 .³¹



Esquema 3.4. Estrategia para la funcionalización de PCPs para la captura de CO_2 : (a) introducción de grupos activos en los espaciadores orgánicos; (b) coordinación de grupos activos a los centros metálicos insaturados.

Debe destacarse, que se ha observado que si el grado de funcionalización de los PCPs es muy elevado no se mejora la capacidad de adsorción de CO_2 debido a que el exceso de grupos funcionales puede actuar limitando la accesibilidad de las moléculas CO_2 en la estructura porosa.³² Por tanto, el ajuste de la afinidad de la funcionalidad de la red hacia la adsorción de CO_2 es crucial para la optimización de las propiedades adsorbentes de los materiales para el proceso de captura de CO_2 seleccionado (post-combustión, pre-combustión, o la combustión de oxígeno-gas) y, potencialmente, incluso específico para la planta de energía en el que el sistema de captura esté instalado.

En este capítulo, se presenta, en primer lugar, el estudio del efecto sobre la adsorción de CO_2 de dos series isorreticulares de PCPs basados en iones Ni^{2+} o Zn^{2+} y ligandos de tipo 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**)

obtenidos, mediante funcionalización presintética, al introducir distintos grupos funcionales (NO_2 , NH_2 , OH) en el anillo bencénico de dicho ligando. A continuación, se detalla el estudio de la funcionalización post-sintética de los centros metálicos del MOF $[\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2]$ (**HKUST-1**) con aminas bifuncionales. Ambos estudios se han centrado en la posible utilidad de estos MOFs en procesos de separación de gases y, concretamente, en la captura de CO_2 por post-combustión. Los experimentos se han llevado a cabo tanto en condiciones secas como en presencia de humedad con el objetivo de simular las condiciones experimentales reales que se dan en una corriente gaseosa emitida tras el proceso de combustión.

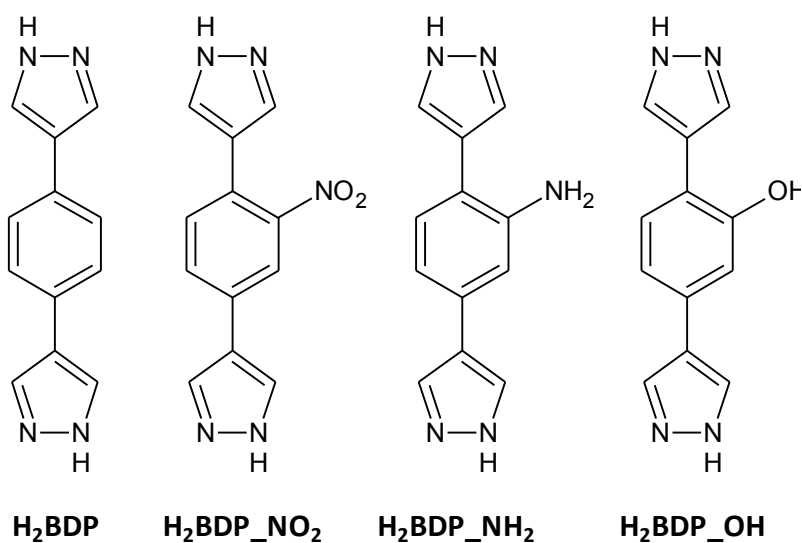
3.2. Impacto de la funcionalización de los espaciadores orgánicos en la captura de CO₂

Como se ha comentado anteriormente, una de las características de los polímeros de coordinación porosos es que son materiales cuyas estructuras pueden ser prediseñadas y, en consecuencia, sus propiedades pueden ser moduladas a partir de la elección de metales y de espaciadores o ligandos orgánicos adecuados. El concepto de diseño racional fue introducido por primera vez por O’Keeffe y col.³³, y se basa en que las condiciones de síntesis elegidas en una reacción son críticas para la obtención de una determinada topología de PCP. Esto permite que, tan pronto como se conozcan las condiciones químicas para la obtención de una determinada matriz, la modulación del tamaño de poro y la funcionalización de sus paredes se puede lograr con la modificación de la longitud de los ligandos o con la introducción de diferentes funcionalidades en el esqueleto. Por tanto, en principio, resulta posible modificar, dentro de una determinada clase de materiales, aquellas propiedades que son exclusivamente dependientes de la funcionalización introducida por el espaciador orgánico (por ejemplo, el tamaño y la forma del poro, la funcionalización superficial, la capacidad de captura, etc.). De modo que, el inmenso número de posibilidades de combinar diferentes iones metálicos y espaciadores orgánicos, así como la posibilidad de modificar la naturaleza de dichos ligandos, hace que se puedan obtener series de PCPs isorreticulares con poros de distintos tamaños, formas y funcionalizaciones que influirán en la capacidad y selectividad de adsorción de los materiales resultantes.³⁴

En este contexto, en esta Tesis Doctoral, se ha estudiado el efecto que tiene la funcionalización pre-sintética del espaciador orgánico sobre las propiedades físico-químicas de una serie de PCPs isoestructurales, con especial atención a su estabilidad térmica y química, así como a sus propiedades de captura de CO₂. Se ha partido de un ligando tipo bis-pirazolato puesto que, estudios previos, demuestran que este tipo de ligandos 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.³⁵ 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. No obstante, estos ligandos nitrogenados no han sido usados de forma sistemática para la síntesis de polímeros de coordinación porosos hasta la pasada década.

En esta Tesis Doctoral, se ha partido del ligando 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**) y se ha llevado a cabo su funcionalización pre-sintética introduciendo diferentes grupos químicos para obtener tres ligandos de tipo **H₂BDP_X** (X = NO₂, NH₂, OH, Esquema 3.5). A continuación, se han obtenido dos series de MOFs isorreticulares [**MBDP_X**] (M = Ni, Zn) basadas en los ligandos anteriormente mencionados y metales Ni²⁺ y Zn²⁺, cuyo esqueleto es isoestructural con los materiales [**NiBDP**] y [**ZnBDP**] que contienen los espaciadores orgánicos sin funcionalizar (Figura 3.11).

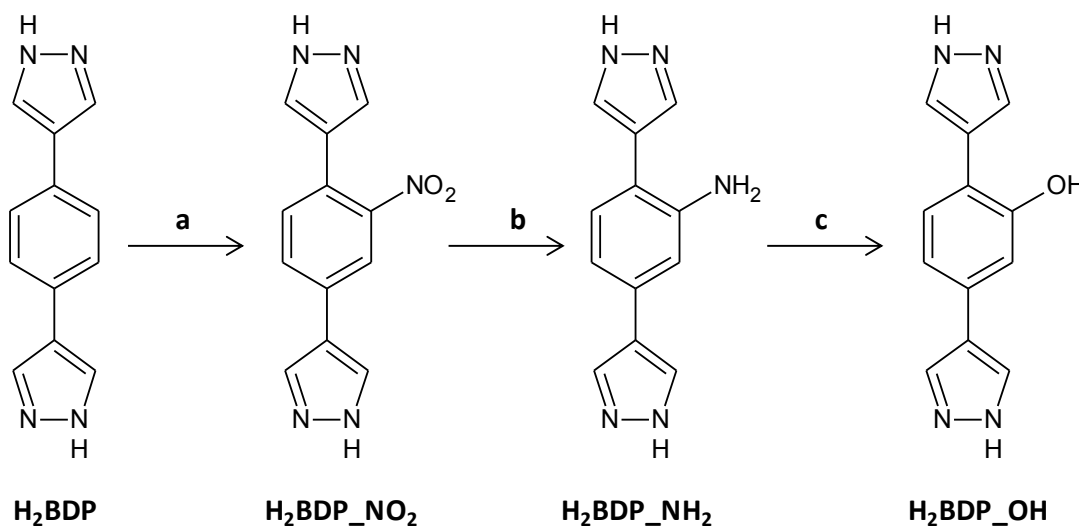


Esquema 3.5. Esquema de los ligandos funcionalizados estudiados derivados del 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**): (**H₂BDP_NO₂**), (**H₂BDP_NH₂**) y (**H₂BDP_OH**).

3.2.1 Discusión de resultados

Síntesis y caracterización estructural

Se ha elegido el ligando 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**, Esquema 3.5) como ligando padre para la preparación de una nueva serie de ligandos funcionalizados (**H₂BDP_X**, Esquema 3.6), debido a su fácil disponibilidad, con síntesis con altos rendimientos y a gran escala.³⁶ El primer grupo funcional introducido en el espaciador aromático fue el grupo nitro. Para obtener el 2-nitro [1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno], **H₂BDP_NO₂**, se llevó a cabo una nitración simple en una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico.³⁷ A continuación, se llevó a cabo una reducción del grupo nitro dando lugar al 2-amino [1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno], **H₂BDP_NH₂**.³⁸ Debido a la baja solubilidad de **H₂BDP_NO₂**, la reducción se llevó a cabo en N, N'-dimetilformamida en lugar de en una solución alcohólica.³⁹ Posteriormente, gracias a la reactividad de las sales de diazonio, fácilmente disponibles a través de aminas aromáticas primarias, el grupo amino se transformó en un grupo funcional hidroxilo,⁴⁰ conduciendo al 2-hidroxilo [1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno], **H₂BDP_OH**.



Esquema 3.6. Síntesis de ligandos funcionalizados derivados del 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno (**H₂BDP**). Donde (a) H₂SO₄/HNO₃, 1 h, temperatura ambiente, después hielo / agua, (b) **H₂BDP_NO₂** + NH₄HCO₃, Pd / C, N, N'-dimetilformamida, 110 °C, 2 h, a continuación hielo / agua, (c) **H₂BDP_NH₂** + H₂SO₄, NaNO₂, a continuación, H₂SO₄ / agua (1:1), 110 °C, 1 h.

Posteriormente, para la preparación de las series isoestructurales de PCPs basadas en los espaciadores **H₂BDP_X**, se han elegido los iones Ni²⁺ y Zn²⁺ puesto que, generalmente, dan lugar a la formación de estructuras resistentes y estables al aire. El compuesto **NiBDP** fue originalmente obtenido mediante la reacción del ligando **H₂BDP** con acetato de níquel en acetonitrilo a 80 °C en presencia de trietilamina. Debido a que el producto aislado estaba contaminado con **H₂BDP** sin reaccionar, puesto que éste es extremadamente insoluble en el disolvente de la reacción, se tuvo que llevar a cabo un procedimiento de lavado adicional en dimetilsulfóxido a 60 °C. Por otro lado, se obtuvo el **[ZnBDP]** como un producto puro, al hacer reaccionar Zn(ClO₄)₂ con **H₂BDP** en benzonitrilo y trietilamina.⁴¹ La preparación general de las especies isoestructurales de **[M₂BDP_X]** (M= Ni²⁺, Zn²⁺; X= NO₂, NH₂, OH) difiere un poco de las síntesis de los compuestos **[NiBDP]** y **[ZnBDP]**. Para la obtención de cada uno de ellos, se disolvió el correspondiente ligando funcionalizado **H₂BDP-X** (0.5 mmol) en DMF (10mL) en un tubo de Schlenk de 50 mL y se calentó la mezcla hasta 60 °C. Posteriormente, se adicionó a la solución bajo agitación Ni(CH₃COO)₂·4H₂O ó Zn(CH₃COO)₂·4H₂O, respectivamente. La mezcla se dejó a reflujo durante 5 h. Finalmente se enfrió, se filtró el precipitado resultante y éste se lavó con MeOH (3 x 10 mL) y se secó a vacío. Hay que destacar que estas condiciones de reacción también se pueden utilizar para aislar los PCPs **[NiBDP]** y **[ZnBDP]**. Además, este procedimiento sintético es reproducible y puede escalarse para obtener grandes cantidades de los PCPs objeto de estudio (para más detalles experimentales véase el Anexo A).

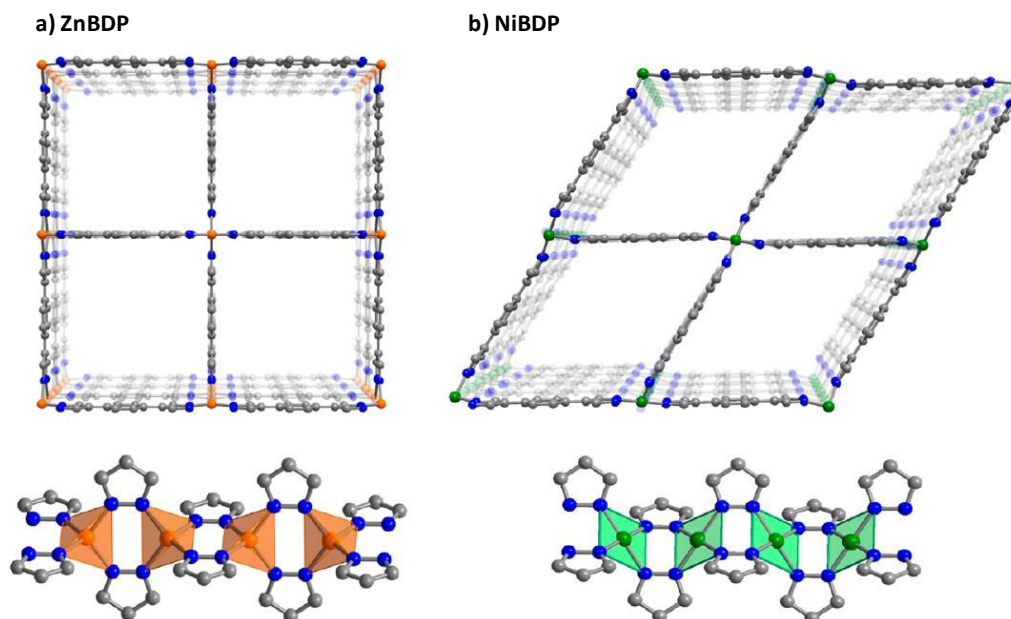


Figura 3.5. (Arriba) Estructuras de **[ZnBDP]** y **[NiBDP]** (H_2BDP = 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno) destacando su enrejado cuadrado y rómbico, respectivamente. (Abajo) Porción de sus cadenas poliméricas que evidencian la estequiometría local de los iones metálicos.

La estructura cristalina de ambas series isoestructurales se evaluó por medio de difracción de rayos X en polvo (DRXP) ante la imposibilidad de obtener monocristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X en monocristal. Sus patrones de difracción (Figura 3.6 y 3.7) revelan que todos los materiales aislados son microcristalinos. La comparación entre los patrones de difracción de los PCPs originales con los ligandos sin funcionalizar **[NiBDP]** y **[ZnBDP]** y los de los PCPs funcionalizados **[NiBDP_X]** y **[ZnBDP_X]** ($\text{X} = \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{OH}$) demuestran que los elementos de cada serie poseen estructuras topológicamente equivalentes. Al igual que el **[NiBDP]**, los compuestos **[NiBDP_X]** cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico *Imma* y disponen de una estructura porosa en la que las cadenas metálicas están dispuestas en una disposición rómbica, gobernada por la geometría plano cuadrada de los iones Ni^{2+} . Por el contrario, en el caso de **[ZnBDP]** y **[ZnBDP_X]**, las cadenas lineales de los iones metálicos Zn^{2+} coordinados tetraédricamente, están dispuestas para formar una red cuadrada (Figura 3.5). Los parámetros de la celdilla unidad para cada una de las estructuras, derivados del refinamiento de Le Bail, se recogen en las Tablas 3.3 y 3.4.

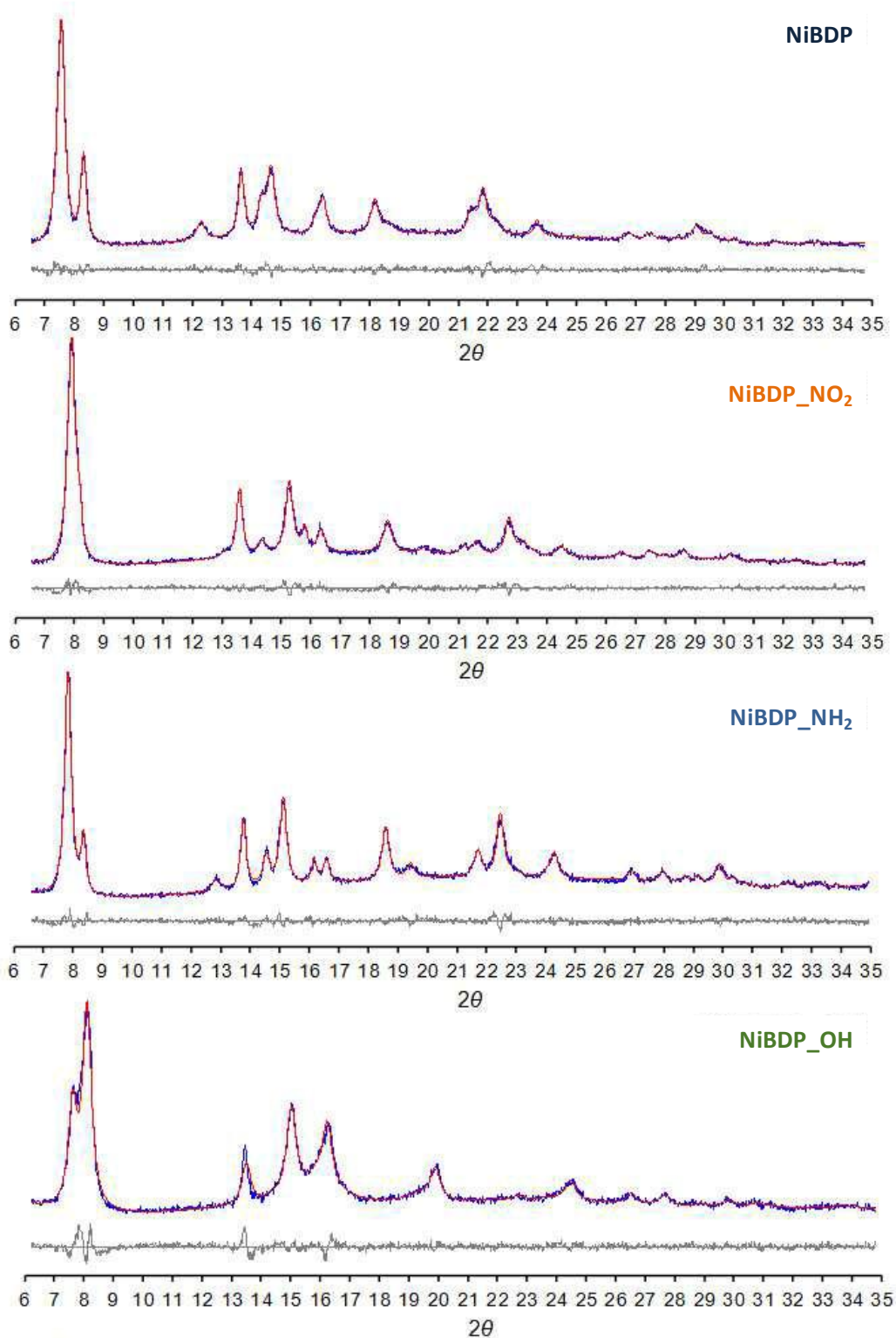


Figura 3.6. Representaciones del refinamiento de Le Bail para las especies (de arriba a abajo) [NiBDP], [NiBDP_NO₂], [NiBDP_NH₂], [NiBDP_OH]. Valores experimentales, calculados y diferencia entre ambos son dibujados en color azul, rojo y gris, respectivamente.

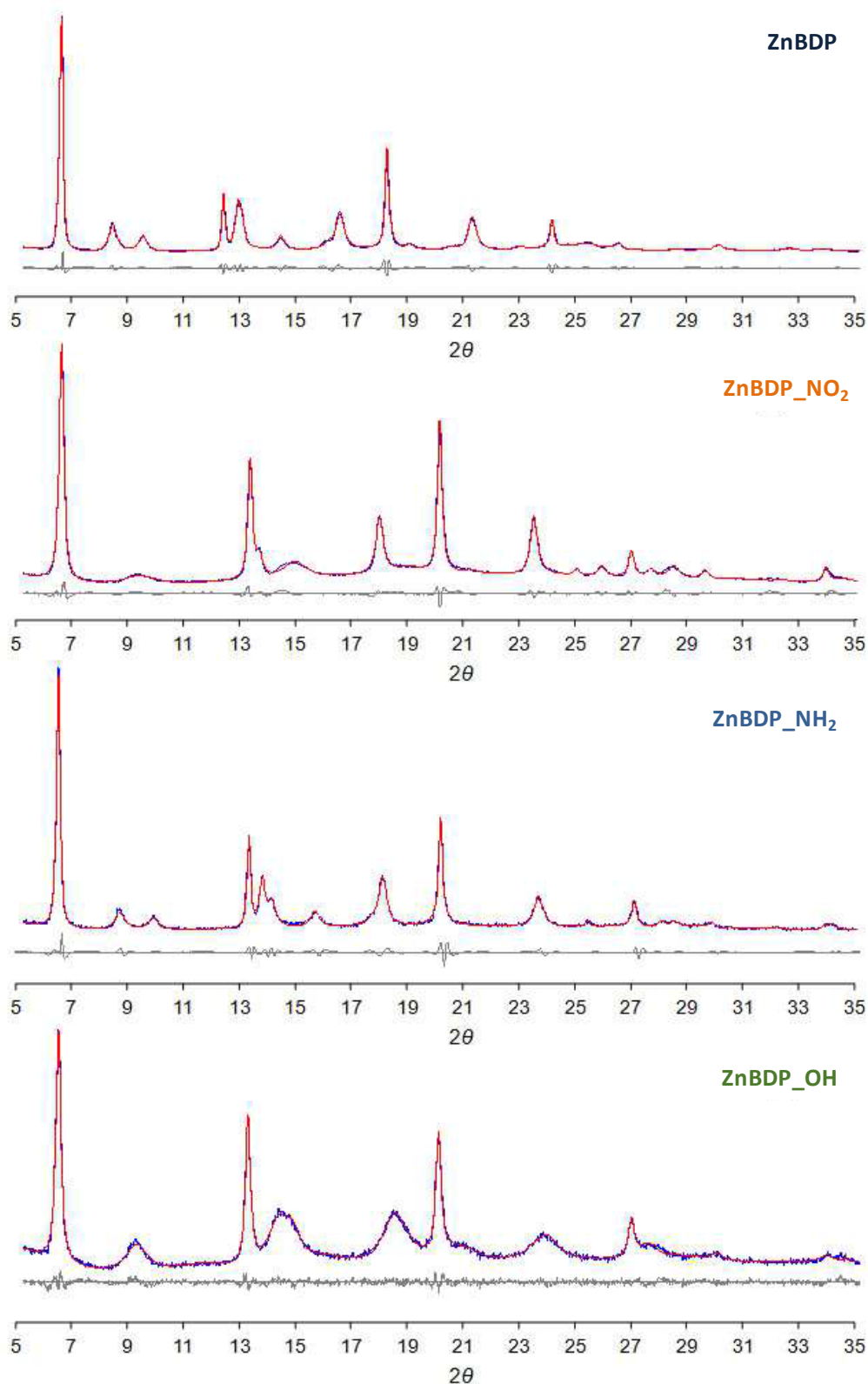


Figura 3.7. Representaciones del refinamiento de Le Bail para las especies (de arriba a abajo) [ZnBDP], [ZnBDP_NO₂], [ZnBDP_NH₂], [ZnBDP_OH]. Valores experimentales, calculados y diferencia entre ambos son dibujados en color azul, rojo y gris, respectivamente.

Tabla 3.3. Parámetros de celdilla unidad para el [NiBDP_X].

PCPs	Grupo espacial	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	β
[NiBDP]	<i>Imma</i>	6.924	22.108	14.692	2249.1	90
[NiBDP_NH ₂]	<i>Imma</i>	6.939	22.356	14.179	2199.5	90
[NiBDP_NO ₂]	<i>Imma</i>	7.040	22.762	13.758	2204.7	90
[NiBDP_OH]	<i>Imma</i>	6.658	23.037	12.271	1882.3	90

Tabla 3.4. Parámetros de celdilla unidad para el [ZnBDP_X].

PCPs	Grupo espacial	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
[ZnBDP]	<i>Cccm</i>	17.518	19.986	7.187	2516.3
[ZnBDP_NH ₂]	<i>Cccm</i>	17.566	19.913	7.267	2542.2
[ZnBDP_NO ₂]	<i>P4₂/mmc</i>	13.241	13.241	7.404	1298.2
[ZnBDP_OH]	<i>P4₂/mmc</i>	13.280	13.280	6.985	1231.9

Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR)

El éxito de la reacción de funcionalización de los espaciadores orgánicos se ha podido seguir mediante espectroscopía de infrarrojo puesto que, cada grupo funcional introducido en los espaciadores orgánicos muestra una señal característica en una determinada región del IR.⁴² Antes de la medida, cada una de las muestras se secó a vacío y se dispersó en *nujolmull*. La Figura 3.8 muestra la comparación entre los espectros IR de la estructura original del [NiBDP] y del resto de los elemento de la serie con los ligandos funcionalizados. Asimismo, los espectros IR para la serie [ZnBDP_X] se pueden ver en la Figura 3.9. Como se puede observar, en cada uno de los espectros, aparecen bandas de absorción típicas de la presencia de grupos NO₂, NH₂, OH de modo que, se puede confirmar la funcionalización de las superficies de los PCPs gracias a la funcionalización de los ligandos espaciadores.

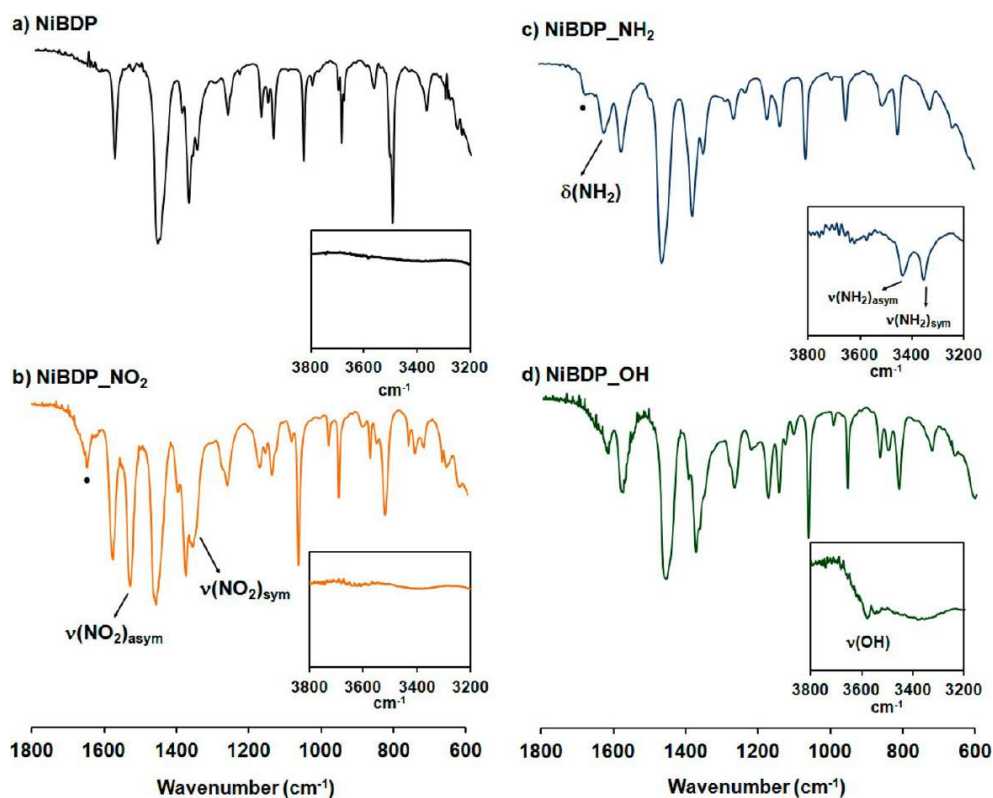


Figura 3.8. Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de **[NiBDP_X]** (X= H, NO₂, NH₂, OH) preparados con *nujol*mull. El símbolo “*” denota DMF residual.

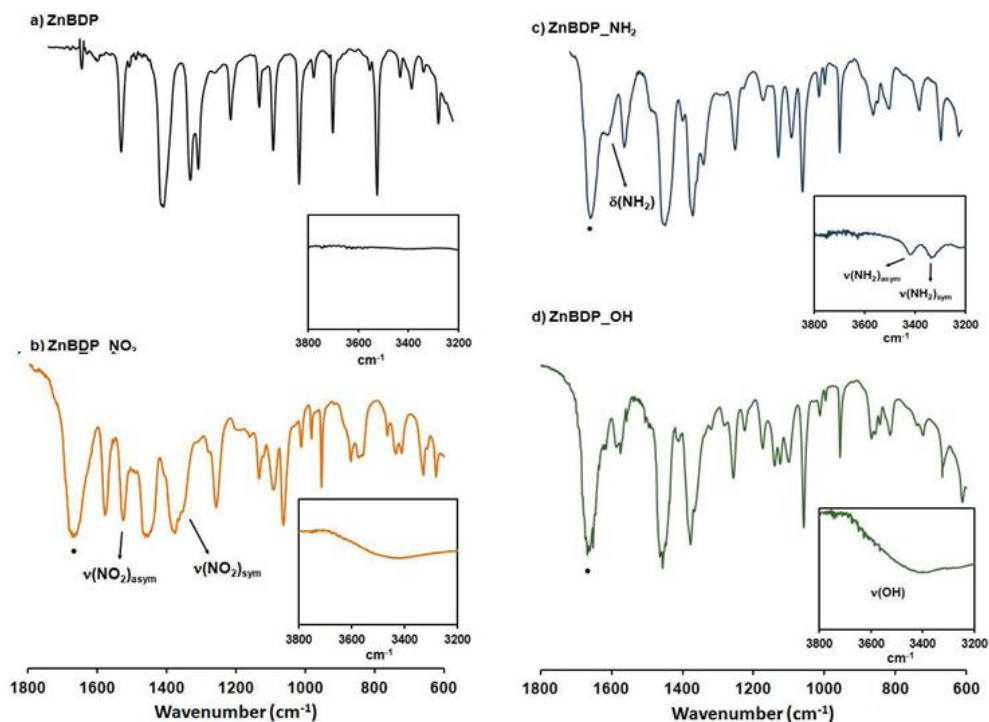


Figura 3.9. Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de **[ZnBDP_X]** (X= H, NO₂, NH₂, OH) preparados con *nujol*mull. El símbolo “*” denota DMF residual.

En los espectros de IR de cada una de las series se puede observar una banda ancha en la región entre 3000 y 3200 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración de stretching $\nu(\text{NH})$.⁴³ A continuación, se encuentra la banda de absorción relacionada con la presencia del grupo funcional introducido en el anillo de benceno. En efecto, el espectro FTIR del **H₂BDP_NO₂** muestra una banda de absorción en 1522 cm^{-1} , asignada al modo asimétrico de stretching $\nu(\text{NO})_{\text{asim}}$. Por desgracia, el modo simétrico, $\nu(\text{NO})_{\text{sim}}$, está parcialmente eclipsado por la banda fuerte del *nujolmull* que se encuentra en 1350 cm^{-1} . La presencia de numerosas bandas de absorción a bajas frecuencias complica la asignación de la vibración de stretching del enlace C–N que debería de aparecer en la región 920-850 cm^{-1} . De igual forma, el ligando funcionalizado con el grupo amino, **H₂BDP_NH₂**, presenta las dos absorciones del modo de stretching asimétrico y simétrico del enlace N–H en la región de alta frecuencia a 3422 y 3338 cm^{-1} , respectivamente. Es también posible distinguir otra banda característica a 1621 cm^{-1} relacionada con la vibración tipo bending del enlace N–H (tijeras).

En el espectro IR del ligando **H₂BDP_OH**, la región relevante para los modos de stretching del OH– muestra una señal ancha centrada en 3387 cm^{-1} (probablemente debido a la presencia de moléculas de agua sobrantes del proceso de síntesis) con un pico en 3525 cm^{-1} asignado a los grupos –OH libres sobre el espaciador aromático.

Ensayos de estabilidad térmica

Los análisis térmicos llevados a cabo sobre cada una de las especies **[MBDP_X]** (análisis termogravimétricos (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y medidas de termodifracción (TDRXP)) ponen de manifiesto que estos materiales presentan una alta estabilidad térmica incluso aquellos con los distintos grupos funcionales en los espaciadores orgánicos. En el caso de las especies **[NiBDP_X]**, se ha observado que existe cierta correlación entre sus temperaturas de descomposición siendo el **[NiBDP_NH₂]** el que presenta mayor estabilidad térmica (T_d ca. 470 °C). El resto de las especies funcionalizadas siguen la siguiente tendencia $\text{NO}_2 < \text{OH} < \text{H} < \text{NH}_2$, (temperaturas

comprendidas entre 400 y 470 °C). Sin embargo, los elementos de la serie **[ZnBDP_X]** se comportan de otra manera. En este caso, todas las muestras (excepto la funcionalizada con el grupo amino cuya T_d es aprox. 470 °C) presentan una temperatura de descomposición similar (T_d aprox. 420 °C).

Como se puede observar en las curvas de TG de cada una de las muestras, la pérdida de peso que se produce por debajo de la temperatura de descomposición, puede asignarse a la eliminación de las moléculas de disolvente que se encuentran ocluidas en las cavidades de los PCPs. En las curvas de DSC los efectos térmicos que tienen lugar debido a la pérdida de las moléculas de disolvente y a la descomposición del material están bien diferenciados (se diferencian aprox. 200 °C), lo que confirma además la estabilidad de los materiales activados. La Figura 3.10, muestra una comparación entre los análisis por TG/DSC obtenidos para las especies de Ni^{2+} . En el diagrama de TGA del **[NiBDP_NO₂]**, se observa un gran salto debido a la pérdida de disolvente (40%, debido a dos moléculas de MeOH y 2 moléculas de DMF) que va desde la temperatura ambiental a los 300 °C, equivalente a un proceso exotérmico en el DSC, seguido de un tramo de composición estable hasta los 400 °C. Las curvas de TGA de **[NiBDP_NH₂]** y **[NiBDP_OH]**, muestran una pérdida de peso del 28 % y del 25 %, respectivamente en el rango de temperaturas de 30-200 °C, debido a la pérdida de las moléculas de disolvente (1 molécula de MeOH, 1 molécula de H₂O y 1 molécula de DMF correspondientes al 30 % en el **[NiBDP_NH₂]** mientras que, 1 molécula de MeOH y 3 moléculas de H₂O correspondientes al 23% en el **[NiBDP_OH]**). Un posterior calentamiento de las muestras conduce a una pronta descomposición, a 470 °C y 430 °C para el **[NiBDP_NH₂]** y **[NiBDP_OH]**, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con los análisis elementales de las muestras (Véase Anexo A).

El comportamiento térmico de las series de **[ZnBDP_X]** se muestra en la Figura 3.10. Las tres redes funcionalizadas muestran un comportamiento similar en cuanto a la pérdida de disolvente (**[ZnBDP_NO₂]**, 48 %, correspondiente a 2 moléculas de MeOH, 5 de H₂O y 2 de DMF, **[ZnBDP_NH₂]**, 40 %, correspondiente a 1 molécula de MeOH, 1 de H₂O y 2 de

DMF, **[ZnBDP_OH]**, 38 %, correspondiente a 1 molécula de MeOH y 2 de DMF). Posteriormente, en todos los casos, hay un tramo en el que no se observa ninguna pérdida de peso hasta que se alcanza la temperatura de descomposición ($T_d = 420, 460, 420$ °C, respectivamente). Todas estas observaciones también están de acuerdo con los análisis elementales. En las curvas de DSC, aparecen los efectos endotérmicos correspondientes a la pérdida de las moléculas de disolvente y a la descomposición de la red que, de nuevo, son una prueba de la estabilidad de las fases activadas de estas redes.

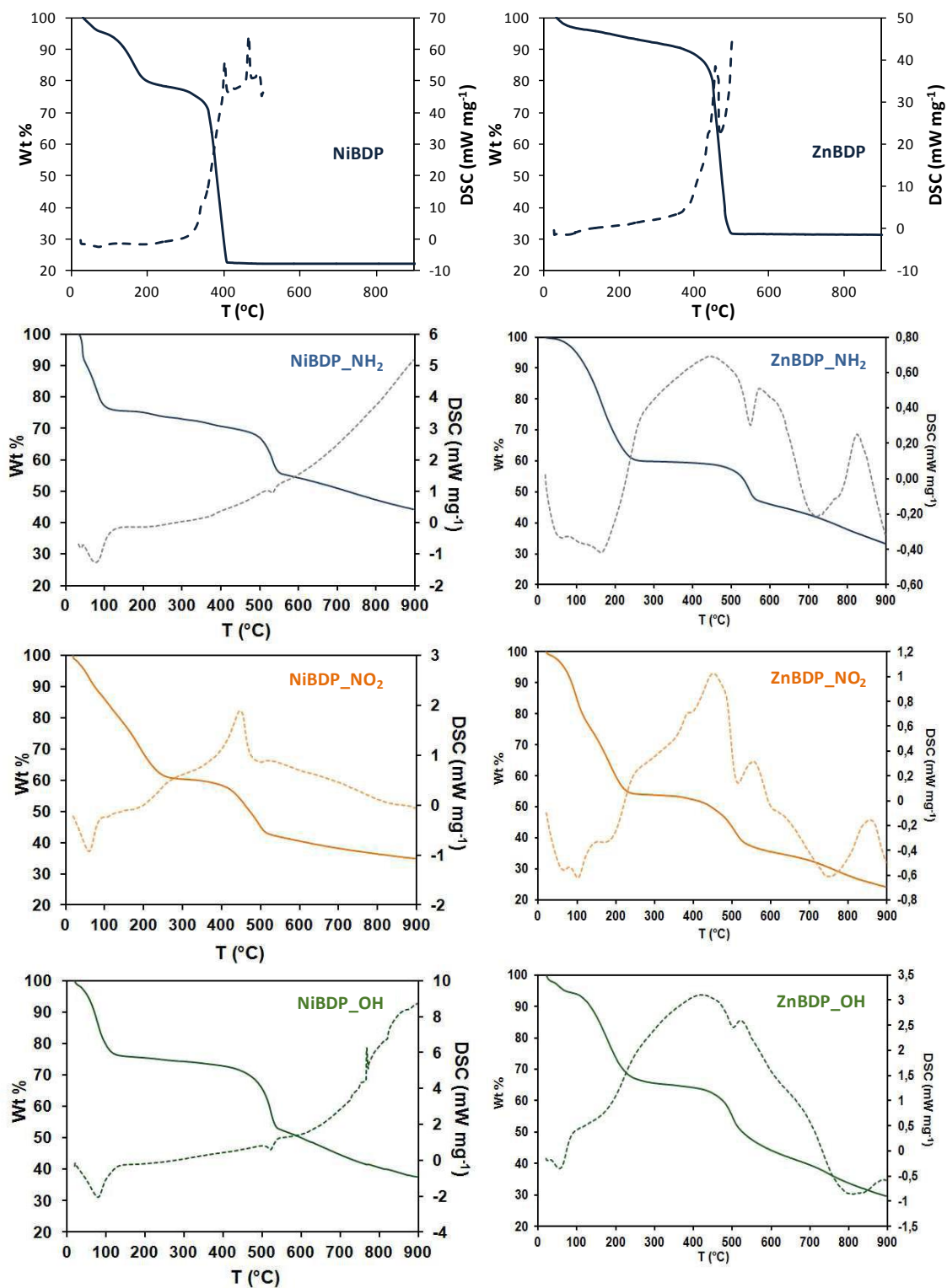


Figura 3.10. Análisis de DSC (línea punteada) y TG (línea sólida) para las especies [MBDP_X]. M = Ni²⁺, Zn²⁺; X= H, NO₂, NH₂, OH.

Asimismo, se han realizado medidas de termodifracción de las muestras [MBDP_X] (M = Ni²⁺, Zn²⁺; X= NO₂, NH₂, OH) en atmósfera de aire y en

condiciones isotérmicas a: 30 °C, 300 °C y de nuevo a 30 °C con previa solvatación del material con N, N' dimetilformamida, con el fin de observar posibles cambios estructurales en función de la temperatura. Como se observa en la Figura 3.11, a pesar de que todos los PCPs mantienen la simetría de la celdilla unidad, el proceso de desolvatación trae consigo cambios en las posiciones e intensidades de los picos de difracción (Figura 3.12). Los parámetros de cada celdilla unidad para cada una de las estructuras en las condiciones anteriormente mencionadas, derivados del refinamiento de Le Bail, se recogen en la Tabla 3.5. En la serie **[NiBDP_X]**, el eje *a*, que corresponde con la dirección de la propagación de las cadenas metálicas, es el que resulta menos afectado durante el tratamiento térmico. Por el contrario, los ejes *b* y *c* sufren mayores variaciones que se correlacionan inversamente, es decir, la pérdida de las moléculas de solvatación implica una expansión de la estructura a lo largo del eje *b* y una contracción de la misma a lo largo del eje *c*. Esta variación en los parámetros *b* y *c* de la celdilla demuestra la naturaleza flexible de estas redes tridimensionales. De hecho, los canales rómbicos al liberarse las moléculas de disolvente se deforman disminuyendo el volumen de la celdilla unidad (Figura 3.11 y Tabla 3.5).

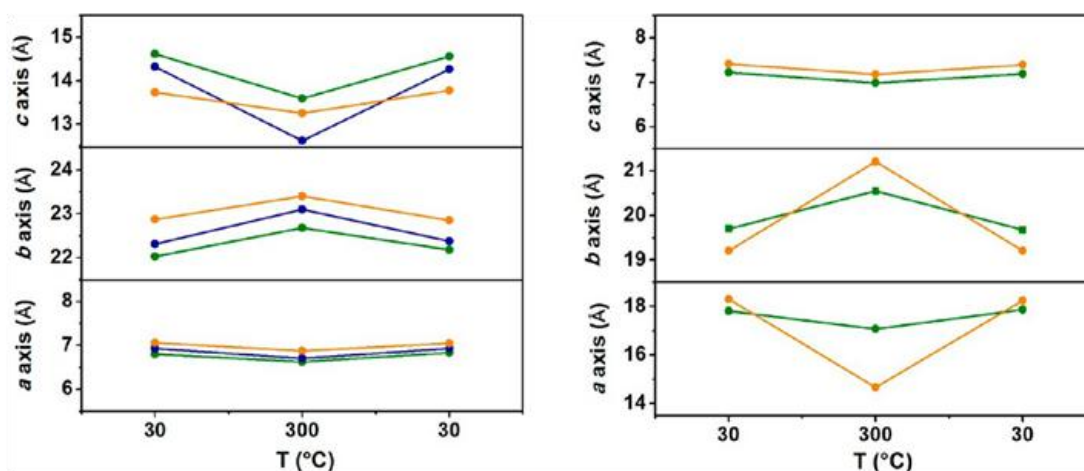


Figura 3.11. Variación de los ejes de la celdilla unidad tras la desolvatación inducida térmicamente (30-300°C) y subsiguiente resolvatación (de nuevo a 30°C). Izquierda, **[NiBDP_OH]**, **[NiBDP_NO₂]**, **[NiBDP_NH₂]**; derecha, **[ZnBDP_OH]**, **[ZnBDP_NO₂]**. Los parámetros de celdilla unidad de la especie **[ZnBDP_NH₂]** desolvatada no están disponibles, debido a su baja cristalinidad del compuesto 300°C.

Por otra parte, se ha demostrado que el PCP con el ligando sin funcionalizar, **[ZnBDP]**, presenta una red bastante rígida. Este hecho se pone de manifiesto con la medida de los difractogramas de rayos X en polvo a temperatura variable. De hecho, no observa prácticamente variación en la posición e intensidad de los picos de difracción durante el proceso de calentamiento lo que implica que no existe una variación de los parámetros de la celda unidad como consecuencia del proceso de desolvatación. Este comportamiento se atribuye a tanto a la rigidez estereoquímica del tetraedro ZnN_4 como a la rigidez de la red tetragonal policonectada.

Sin embargo, las especies **[ZnBDP_X]** muestran un alto grado de flexibilidad en la red como consecuencia de la pérdida de las moléculas de disolvente (Figura 3.11). Esto es particularmente evidente en el caso del **[ZnBDP_NH₂]** cuya fase obtenida a alta temperatura no puede volver a su forma original simplemente disminuyendo de nuevo la temperatura a 30 °C, debido a los profundos cambios ocurridos en su estructura. Por el contrario, las fases de alta temperatura de los MOFs funcionalizados con NO₂ y OH pueden recuperar su patrón de difracción original al llevar a cabo un proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente aunque la celda unidad que se obtiene es más pequeña (Tabla 3.5). Sorprendentemente, incluso para el **[ZnBDP_NH₂]**, la exposición de la fase de alta temperatura a moléculas de DMF, conduce a la obtención de la fase solvatada original, lo que es una prueba de la gran estabilidad y naturaleza flexible de este MOFs funcionalizado con grupos NH₂. En definitiva, debe destacarse que todas estas observaciones son consistentes con la naturaleza flexible de la estructuras de ambas series de PCPs, que son capaces de cerrar y abrir sus poros en función de estímulos externos (ejemplo: la temperatura, presencia de moléculas huésped).

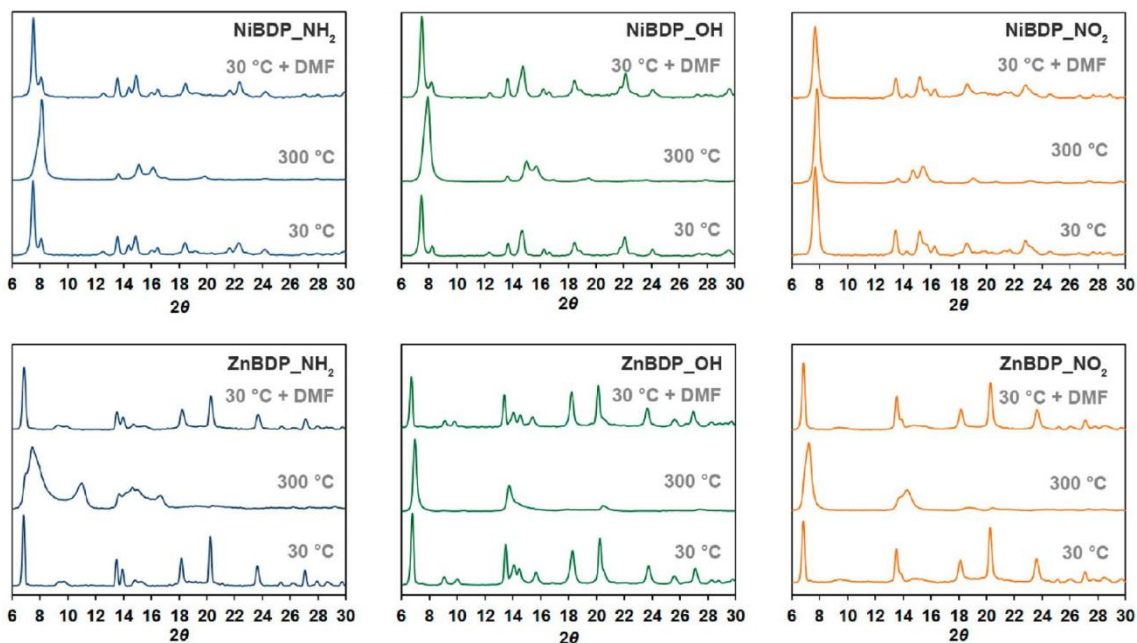


Figura 3.12. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para cada especie de [MBDP_X] (M = Ni²⁺, Zn²⁺; X= NO₂, NH₂, OH), en un mismo experimento a 30 °C, a 300 °C y de nuevo a 30 °C con previa solvatación del material con N, N' dimetilformamida.

Tabla 3.5. Parámetros de celdilla unidad para los materiales [MBDP_X] tras su síntesis (30 °C), evacuados (300 °C) y resolvatados con DMF (30 °C + DMF).

PCPs	Grupo espacial	30 °C				300 °C				30 °C + DM			
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
[NiBDP_NO ₂]	<i>Imma</i>	7.06	22.88	13.74	2222.38	6.88	23.4	13.25	2135.04	7.05	22.85	13.78	2219.30
[NiBDP_NH ₂]	<i>Imma</i>	6.93	22.32	14.32	2214.68	6.70	23.10	12.62	1953.99	6.93	22.38	14.27	2213.65
[NiBDP_OH]	<i>Imma</i>	6.80	22.04	14.62	2190.51	6.63	22.68	13.59	2045.01	6.83	22.19	14.56	2209.37
[ZnBDP_NO ₂]	<i>Cccm</i>	18.30	19.21	7.41	2606.67	14.66	21.21	7.18	2232.09	18.25	19.21	7.39	2594.52
[ZnBDP_NH ₂] ^a	<i>Cccm</i>	18.39	19.12	7.35	2585.68	n.a	n.a	n.a	n.a	18.21	19.33	7.34	2587.25
[ZnBDP_OH]	<i>Cccm</i>	17.82	19.70	7.22	2535.55	17.07	20.55	6.99	2454.19	17.88	19.68	7.19	2532.70

^aLa baja cristalinidad a alta temperatura impide el tratamiento de los datos obtenidos en el DRXP.

Propiedades de adsorción

Por último, se ha estudiado la posible aplicación de las especies [MBDP_X] 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 **[MBDP_X]**, se han medido sus isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C (Figura 3.13) y, a continuación, se ha determinado su área superficial específica de Langmuir (Tabla 3.6). Por otra parte, se han medido las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C con el fin de evaluar el volumen de microporos a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Tabla 3.6). Los resultados demuestran que, todos los MOFs funcionalizados son permeables tanto al N₂ como al CO₂ a pesar de la presencia de diferentes grupos funcionales en los espaciadores orgánicos.

Las superficies específicas de Langmuir calculadas están comprendidas entre 1044 y 1645 m² g⁻¹ y 1484 y 2860 m² g⁻¹ para las especies **[NiBDP_X]** y **[ZnBDP_X]**, respectivamente. Además, siguen el siguiente orden **[NiBDP_NH₂]**>**[NiBDP_NO₂]**>**[NiBDP_OH]**>**[NiBDP]** para la serie de Ni²⁺, y **[ZnBDP]**>**[ZnBDP_NO₂]**>**[ZnBDP_NH₂]**>**[ZnBDP_OH]** para la serie de Zn²⁺. La disminución de las áreas superficiales para los MOFs funcionalizados de Zn²⁺, en comparación con la estructura **[ZnBDP]**, sigue la tendencia V/Z y puede atribuirse en gran parte tanto a la reducción del espacio libre disponible como al aumento del peso molecular de cada una de las especies, como consecuencia de la introducción de los sustituyentes en el espaciador orgánico. Dentro de los materiales funcionalizados, la especie **[ZnBDP_NO₂]** es la que presenta una mayor área superficial, junto con la presencia de un ciclo de histéresis característico de los materiales flexibles. Esta característica se observa también en la isoterma del MOF funcionalizado con el grupo amino aunque, en menor medida. Por el contrario, la especie **[ZnBDP_OH]** muestra la menor capacidad de adsorción de N₂, con una clásica isoterma tipo I. Suele ocurrir que, en el caso de MOF flexibles con grupos hidroxilo decorando las paredes de sus poros, se producen interacciones de enlace de hidrógeno en el interior de la red que pueden ser la causa de la obtención de una fase cerrada y por

consiguiendo la disminución de la capacidad de adsorción.⁴⁴ Cabe destacar que, aunque el [ZnBDP] se comporta como una red muy rígida, la introducción de grupos funcionales aumenta su flexibilidad.

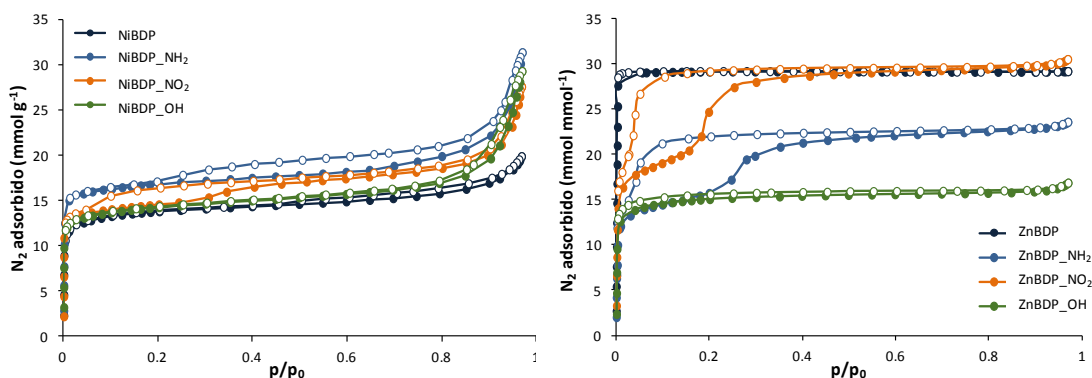


Figura 3.13. Izquierda: isothermas de adsorción de N₂ medidas a -196 °C para [NiBDP], [NiBDP_NO₂], [NiBDP_NH₂], [NiBDP_OH]. Los símbolos llenos representan el proceso de adsorción y los vacíos el proceso de desorción. Derecha: isothermas de adsorción de N₂ medidas a -196 °C para [ZnBDP], [ZnBDP_NO₂], [ZnBDP_NH₂], [ZnBDP_OH]. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

Tabla 3.6. Superficies de Langmuir, BET (N₂, -196 °C) y Dubinin-Radushkevich (CO₂, 0 °C) para las dos series de [NiBDP_X] y [ZnBDP_X] (X = H, NO₂, NH₂, OH). Muestras activadas a 180 °C durante 12 horas.

	S _{BET} , m ² g ⁻¹	S _{Langmuir} , m ² g ⁻¹	S _{DR} , m ² g ⁻¹
[NiBDP]	1066 (18)	1350 (9)	1480
[NiBDP_NO ₂]	1131 (17)	1423 (9)	2350
[NiBDP_NH ₂]	1305 (22)	1645 (8)	990
[NiBDP_OH]	1103 (18)	1394 (10)	1980
[ZnBDP]	2288 (41)	2857 (2)	1220
[ZnBDP_NO ₂]	1875 (52)	2358 (5)	730
[ZnBDP_NH ₂]	1345 (21)	1788 (78)	600
[ZnBDP_OH]	1170 (22)	1484 (7)	1420

Por otra parte, se midieron las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C (Figura 3.14) con el fin de investigar la capacidad de adsorción de CO₂ de cada una de las especies funcionalizadas y así, determinar su potencial aplicación

en la captura de CO_2 .^{9,26b} Los resultados muestran que la introducción de los grupos funcionales en el ligando orgánico BDP, da lugar a un aumento general en la capacidad de adsorción en la región de bajas presiones, lo que resulta de gran interés para la aplicación que se persigue. Esto puede ser debido al estrechamiento en el tamaño de poros, que origina un aumento de las interacciones adsorbato-adsorbente. En el caso de la introducción de grupos NH_2 , este hecho resulta particularmente evidente puesto que, se van a dar interacciones por enlaces de hidrógeno entre dichos grupos y las moléculas de CO_2 debido al momento cuadrupolar de éstas, lo que explica la mejora de la capacidad de adsorción.⁴⁵ Estos resultados se van a confirmar con posteriores experimentos de cromatografía de gas inversa.

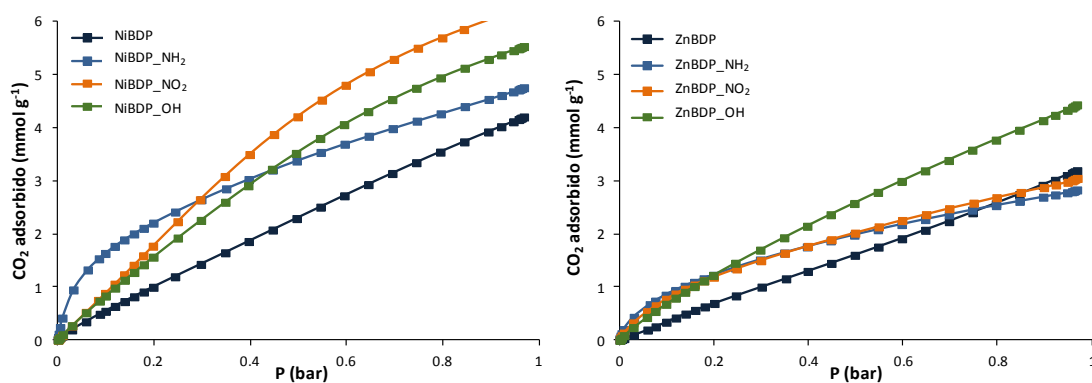


Figura 3.14. Izquierda: isothermas de adsorción de CO_2 medidas a $0\text{ }^\circ\text{C}$ para [NiBDP], [NiBDP_ NO_2], [NiBDP_ NH_2], [NiBDP_ OH]. Derecha: isothermas de adsorción de CO_2 medidas a $0\text{ }^\circ\text{C}$ para [ZnBDP], [ZnBDP_ NO_2], [ZnBDP_ NH_2], [ZnBDP_ OH].

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 construyeron columnas cromatográficas de 0.5 cm de diámetro interno que se rellenaron con cada una de las muestra pelletizadas a tamaños inferiores a 0.5 mm con el fin de evitar caídas de presión en la columna (para más detalles véase Anexo A). Posteriormente, se estudió la selectividad de adsorción de los materiales

mediante la inyección de una mezcla compleja de gases (1 mL), compuesta por cantidades equimoleculares de C₂H₂, H₂, CH₄ y CO₂, sobre un flujo inerte (15 mL min⁻¹) de He (gas portador). Para cuantificar la fortaleza de la interacción de estas moléculas huésped con los materiales funcionalizados, se calcularon, mediante métodos cromatográficos, los calores de adsorción a cubrimiento cero (ΔH_{ads}) a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron ([1.17]).⁴⁶

Tabla 3.7. Calores de adsorción (ΔH_{ads}), constantes de Henry (K_H) y coeficientes de partición $\alpha_{x/y}$ para CH₄, C₂H₂, H₂O y CO₂ obtenidos para [NiBDP_X] a partir de las medidas de cromatografía de gas inversa a temperatura variable.

Adsorbato (A)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	K_H (cm ³ m ⁻²)*	α_{CH_4/A^*}	α_{CO_2/A^*}	$\alpha_{C_2H_2/A^*}$	α_{H_2O/A^*}
[NiBDP]						
C ₂ H ₂	-25	0.098	0.072	0.74	1	54
CO ₂	-20	0.052	0.097	1	1.35	101
CH ₄	-	0.005	1	10	13.8	1000
H ₂ O	-42.49	5.294	0.001	0.01	0.018	1
[NiBDP_NH₂]						
C ₂ H ₂	-32.55	0.267	0.02	0.35	1	38
CO ₂	-27.8	0.089	0.056	1	2.8	115
CH ₄	-	0.005	1	17.85	50	2052
H ₂ O	-51	10.265	0.0005	0.009	0.026	1
[NiBDP_NO₂]						
C ₂ H ₂	-23.32	0.062	0.09	0.81	1	-
CO ₂	24.74	0.122	0.12	1	1.23	-
CH ₄	-	0.005	1	8.13	10	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-
[NiBDP_OH]						
C ₂ H ₂	-26.16	0.194	0.26	0.77	1	-
CO ₂	-21.30	0.068	0.33	1	1.29	-
CH ₄	-	0.005	1	3.6	4.66	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-

*Valores calculados a 25 °C.

La relación directa entre el volumen de retención (V_s) y la constante de Henry (K_H) permitió también calcular el valor de la constante de Henry a 25 °C (Tablas 3.7 y 3.8). Los resultados obtenidos para la serie de [NiBDP_X],

muestran que los volúmenes de retención siguen la siguiente tendencia $H_2O > C_2H_2 > CO_2 > CH_4 > H_2$ (véase la Figura 3.15, el agua no se muestra porque se ha medido por separado). La interacción del H_2 con las redes es casi despreciable, y, por lo tanto, se ha tomado como valor de referencia para calcular el volumen muerto de la columna.

Tabla 3.8. Calores de adsorción (ΔH_{ads}), constantes de Henry (K_H) y coeficientes de partición $\alpha_{x/y}$ para CH_4 , C_2H_2 , H_2O y CO_2 obtenidos para [ZnBDP_X] a partir de las medidas de cromatografía de gas inversa a temperatura variable.

Adsorbato (A)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	K_H (cm ³ m ⁻²)*	α_{CH_4/A^*}	α_{CO_2/A^*}	$\alpha_{C_2H_2/A^*}$	α_{H_2O/A^*}
[ZnBDP]						
C ₂ H ₂	20.16	0.015	0.85	1.02	1	-
CO ₂	19.66	0.009	0.84	1	0.98	-
CH ₄	-	0.005	1	2.39	2.35	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-
[ZnBDP_NH₂]						
C ₂ H ₂	20.16	0.015	0.11	0.89	1	-
CO ₂	19.66	0.009	0.13	1	1.13	-
CH ₄	-	0.005	1	16.6	18.7	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-
[ZnBDP_NO₂]						
C ₂ H ₂	20.16	0.015	0.31	0.90	1	-
CO ₂	19.66	0.009	0.35	1	1.11	-
CH ₄	-	0.005	1	5.74	6.39	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-
[ZnBDP_OH]						
C ₂ H ₂	20.16	0.015	0.18	0.34	1	-
CO ₂	19.66	0.009	0.54	1	2.9	-
CH ₄	-	0.005	1	12.1	35.7	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-

*Valores calculados a 25 °C.

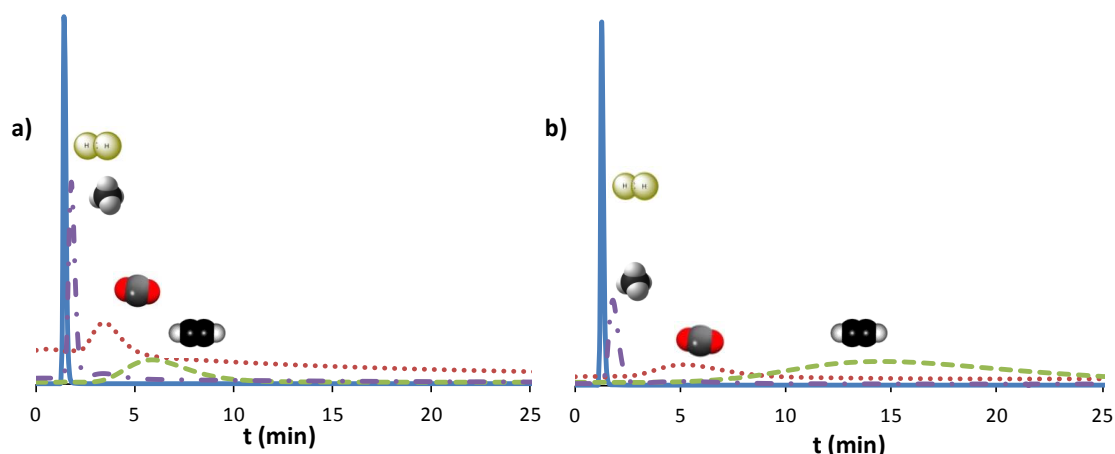


Figura 3.15. Cromatogramas obtenidos para una mezcla equimolecular de C_2H_2 , H_2 , CH_4 , y CO_2 , a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Las curvas se presentan sólo para (a) **[NiBDP]** y (b) **[NiBDP-NH₂]** (véase además el Anexo A, donde se recogen los cromatogramas para el resto de las especies).

Debe destacarse que, la introducción de grupos funcionales polares en la estructura de estos PCPs es responsable de una mejora en la interacción de la matriz porosa con adsorbatos polares (mayores energías de adsorción), lo que conlleva un aumento de los coeficientes de partición de los adsorbatos apolares (CH_4) frente a los polares (CO_2 , C_2H_2) (Tablas 3.7 y 3.8). Este hecho significa que los PCPs funcionalizados con grupos polares presentan una mayor selectividad en la adsorción de moléculas polares (CO_2 , C_2H_2) en presencia de moléculas apolares (CH_4) que la matriz porosa sin funcionalizar. Sin embargo, la selectividad de adsorción (coeficientes de partición) entre CO_2/C_2H_2 no se incrementa significativamente debido a la funcionalización de la red lo que puede atribuirse a la naturaleza semejante de estos dos adsorbatos (poseen propiedades físicas similares: ambas son moléculas cuadrupolares con tamaño y forma similares). A partir de estos resultados, se puede concluir que los materiales sintetizados son adecuados para propósitos de purificación de gases, en particular para la eliminación de pequeñas impurezas de gases y vapores polares (por ejemplo, humedad, CO_2 , C_2H_2) presentes en el gas natural.

Experimentos de adsorción dinámica. Curvas de ruptura

Con el objetivo de evaluar la eficacia de un material para separar una determinada mezcla de gases en condiciones experimentales lo más próximas posibles a una situación real, es necesario realizar medidas de las curvas de ruptura de dicha mezcla de gases. Para ello, se utiliza un flujo de la mezcla de gases que se desea separar que se hace pasar en continuo por una columna que contiene empaquetado el material objeto de estudio. Por lo tanto, en esta Tesis Doctoral, con el objetivo de determinar la potencial aplicación de las series **[MBDP_X]** aisladas para la captura de CO₂ del flujo de gases emitido por una planta de energía, se han llevado a cabo medidas de las curvas de ruptura de mezclas de gases complejas (mezclas de CH₄/CO₂/C₂H₂ y CO₂/N₂) sobre columnas en las que estaban empaquetados cada uno de los MOFs funcionalizados.

En primer lugar, se midieron las curvas de ruptura de una mezcla compleja de gases, cuya composición consistía en CH₄ (10 mL min⁻¹), CO₂ (5 mL min⁻¹) y C₂H₂ (5 mL min⁻¹), sobre el sistema **[NiBDP]**, para evaluar cualitativamente, la interacción de la red con estos gases. Como era de esperar, los resultados muestran que el CH₄ no queda retenido en la columna en el rango de temperaturas estudiadas (0-50 °C). El CO₂ y el C₂H₂ interaccionan fuertemente con la matriz porosa puesto que quedan retenidos en ella durante más tiempo (elevados tiempos de ruptura: 4.89 min para el CO₂ y 7.303 min para el C₂H₂) en las condiciones experimentales ensayadas (Figura 3.16). Para ambos gases, la interacción es prácticamente igual de fuerte, y, por consiguiente, en la mezcla CH₄/CO₂/C₂H₂, tanto el CO₂ como el C₂H₂ van a ser retenidos conjuntamente aunque, el C₂H₂ tenga un tiempo de ruptura algo superior.

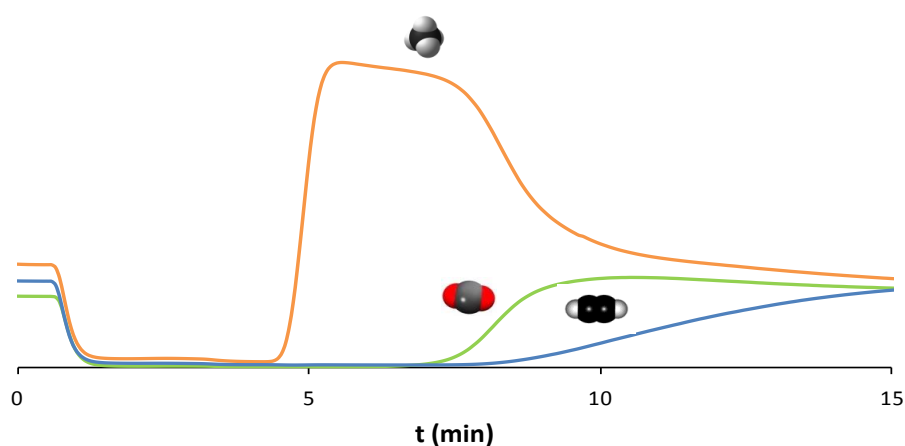


Figura 3.16. Curva de ruptura para una mezcla de CO_2 (5 mL min^{-1}), CH_4 (10 mL min^{-1}) y C_2H_2 (5 mL min^{-1}) de la especie de **[NiBDP]** medida a 0°C .

Posteriormente, se llevó a cabo un experimento más amplio sobre todos los PCPs **[MBDP_X]** funcionalizados, para estudiar la capacidad de los distintos elementos de la serie en la captura de CO_2 de una mezcla de gases que simulaba la composición de las emisiones de una planta de energía, según los datos aportados por la compañía INABENSA (filial de Abengoa). Para ello, se utilizó un flujo compuesto por 1.4 mL min^{-1} de CO_2 y 8.6 mL min^{-1} de N_2 .⁴⁷ De nuevo, los resultados muestran que el N_2 no es retenido por los PCPs estudiados, mientras que, en el intervalo de temperaturas ensayado (0 - 50°C), las matrices porosas tienen una alta interacción con el CO_2 . La funcionalización de 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 funcionalizados con grupos polares, especialmente con NH_2 (como ya se discutió en los estudios de adsorción estática) (Figura 3.17). De hecho, en la región de bajas presiones de las isotermas de CO_2 a 0°C , se puede observar que las especies **[MBDP-NH₂]** son las que presentan una mayor capacidad de adsorción (véase la Tabla 3.9). Debe destacarse que, las cantidades de CO_2 retenido a 50°C , temperatura típica del flujo de gases de combustión emitido por una planta de combustible fósil, son 0.28 y 0.32 mmol g^{-1} para **[ZnBDP-NH₂]** y **[NiBDP-NH₂]**, respectivamente (véase además el Anexo A,

donde se recogen las curvas de ruptura de una mezcla CO₂/N₂ para el resto de las especies).

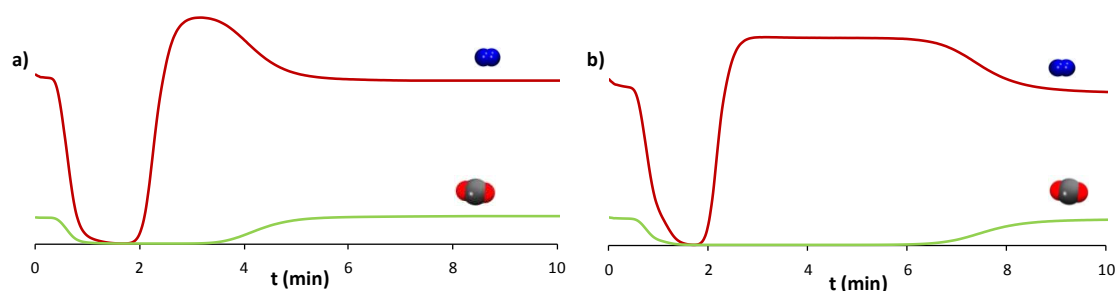


Figura 3.17. Curva de ruptura de una mezcla de CO₂ (1.4 mL min⁻¹), N₂ (8.6 mL min⁻¹) para las especies (a) [ZnBDP] y (b) [ZnBDP_NH₂] medidas a 0 °C (véase además el Anexo A, donde se recogen las curvas de ruptura para el resto de las especies).

Tabla 3.9. Cantidad de CO₂ (en mmol g⁻¹) retenida en condiciones dinámicas de un flujo de N₂/CO₂ 85:15.

	0 °C	25 °C	50 °C
[ZnBDP]	0.34	-	-
[ZnBDP_NO ₂]	0.63	0.27	0.16
[ZnBDP_NH ₂]	1.02	0.57	0.28
[ZnBDP_OH]	0.50	0.20	0.15
[NiBDP]	0.69	0.32*	0.17
[NiBDP_NO ₂]	1.07	0.38	0.24
[NiBDP_NH ₂]	1.34	0.54	0.32
[NiBDP_OH]	0.89	0.35*	0.23
[NiBDP_SO ₃]	1.04	-	-

*Calculado a 30 °C

3.3. Funcionalización de los centros metálicos de un PCP con aminas bifuncionales

Entre los diferentes clases de PCPs, el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ (btc = ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico) o **HKUST-1** (Figura 3.18), sintetizado y caracterizado estructuralmente por primera vez por S. Chui y col. en 1999,⁴⁸ es uno de los PCPs comerciales más estudiados, como consecuencia de su elevada superficie específica (S_{BET} comprendida entre 1300 y 1600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), elevado volumen de poros ($0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y elevada estabilidad química y térmica (es estable hasta los 250 $^\circ\text{C}$). Además, el pequeño tamaño de sus cavidades y la presencia de centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas asegura una elevada interacción de la matriz porosa con las moléculas de adsorbato.^{49,50} La presencia de centros metálicos insaturados en las estructuras de los PCPs puede emplearse también como una posible vía para funcionalizar este tipo de sistemas con el fin de desarrollar materiales para la captura eficiente de CO_2 .

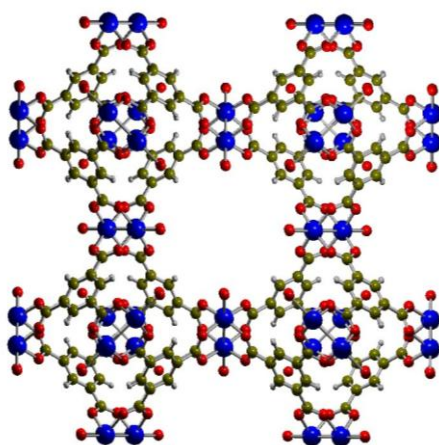


Figura 3.18. Estructura cristalina del $\text{Cu}_3(\text{benceno-1,3,5-tricarboxilato})_2$. **Cobre**, **Carbono**, **Oxígeno**, **Hidrógeno**.

Por otra parte, como ya se mencionó en la introducción de este capítulo, es bien conocida la afinidad de las aminas básicas por el CO_2 . De modo que, en este caso, se ha llevado a cabo el estudio del efecto de la funcionalización

de los centros metálicos de Cu^{2+} del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ con diferentes aminas bifuncionales (Figura 3.19) con el objetivo de estudiar el efecto de la presencia de estas aminas en la eficiencia de este material para la captura de CO_2 . En este sentido, estudios previos de Jeffrey Long y col. describieron la funcionalización con etano-1,2-diamina de centros metálicos de Cu^{2+} con posiciones de coordinación insaturadas en el sistema $\text{H}_3[(\text{Cu}_4\text{Cl}_3)(\text{BTTri})_8]$ ($\text{H}_3\text{BTTri} = 1,3,5\text{-tris}(1H\text{-}1,2,3\text{-triazol-}5\text{-il})\text{benceno}$) (Figura 1.20) observando un claro aumento de las interacciones de CO_2 con la red.⁵¹



Figura 3.19. Aminas bifuncionales utilizadas en el presente estudio.

3.3.1 Discusión de resultados

Síntesis y caracterización estructural

En una síntesis típica para la obtención de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, se disolvieron $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (H_3btc) en una relación 3:2 en una mezcla EtOH/ H_2O (1:1). La solución resultante se hizo reaccionar en condiciones solvotermales a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvo un sólido microcristalino de color azul, de fórmula $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. El posterior análisis de este material mediante difracción de rayos X en polvo demostró que se trataba de una fase pura isoestructural al material de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ publicado por Chui y col., conocido comúnmente como **HKUST-1**⁴⁸ (para más detalles experimentales véase el Anexo A).

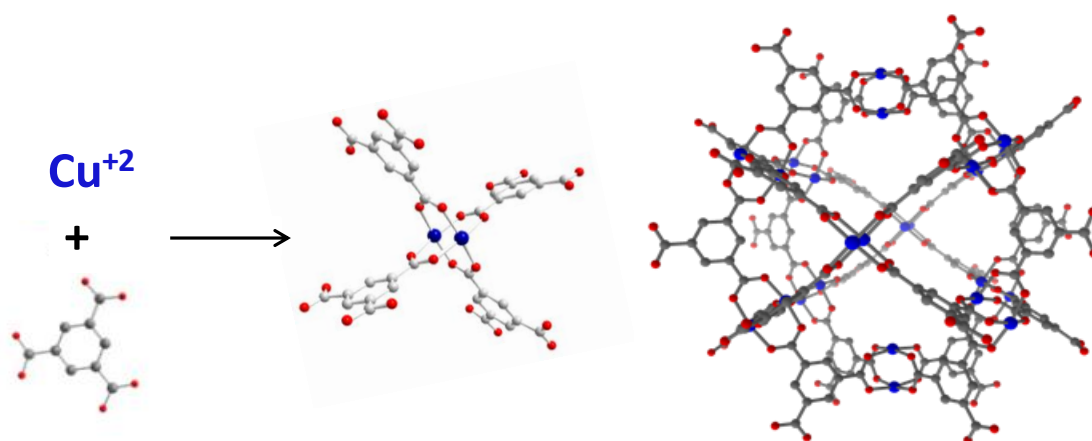


Figura 3.20. Iones de Cu^{2+} y moléculas de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (izquierda) forman las unidades de tipo rueda de molino (paddle wheel) $\text{Cu}_2\text{BTC}_4^{8-}$ (centro) que se conectan para dar lugar a una red tridimensional con tamaño de poro uniforme (derecha). El tipo de cavidad visualizado es de 12 Å de diámetro y se puede observar cómo los centros metálicos insaturados decoran la superficie del poro.

El polímero **$[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$** cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial $Fm-3m$, con un parámetro de celdilla unidad $a = 26.343(5)$ Å y un volumen de celdilla $V = 18,280(7)$ Å³ ($Z = 16$, densidad $D_x = 0.96$ g cm⁻³). Su estructura cristalina se basa en una red tridimensional neutra de canales interconectados formados por unidades de cobre dimérico tetracarboxilato $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR}_4)]$ (R = anillo aromático), con una estructura de tipo rueda de molino (paddle wheel) característica del acetato de cobre enlazado por conectores benceno-1,3,5-tricarboxilato. Estas unidades crean un sistema tridimensional de canales con ventanas de 8.6×8.6 Å que dan acceso a cavidades de 12 y 13.5 Å de diámetro (véanse las Figuras 3.20 y 3.21). Los sitios de coordinación axiales de los iones Cu^{2+} están ocupados por ligandos acua débilmente enlazados al centro metálico, debido al efecto Jahn-Teller, que apuntan hacia el centro del poro. La disposición de las 12 moléculas de agua distribuidas en forma de cubooctaedro confiere una naturaleza hidrofílica a dichos poros. Asimismo, existen otro tipo de poros más pequeños de 5 Å de diámetro y que son menos hidrofílicos que los anteriores puesto que la decoración interior del poro consiste en cuatro anillos de benceno (Figura 3.21a).

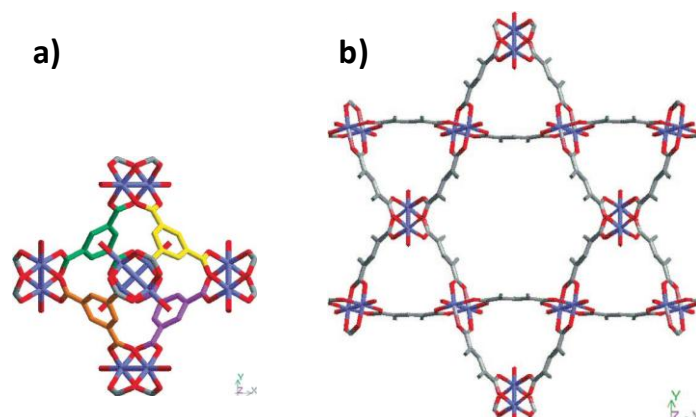


Figura 3.21. a) Unidades estructurales básicas (SBU) para el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ visualizadas a lo largo de la dirección $[100]$; b) perspectiva de la estructura del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ a lo largo de la diagonal $[111]$ de la celdilla unidad, mostrando un motivo hexagonal de 13.5 Å de diámetro en los intersticios del nanoporo.⁴⁸

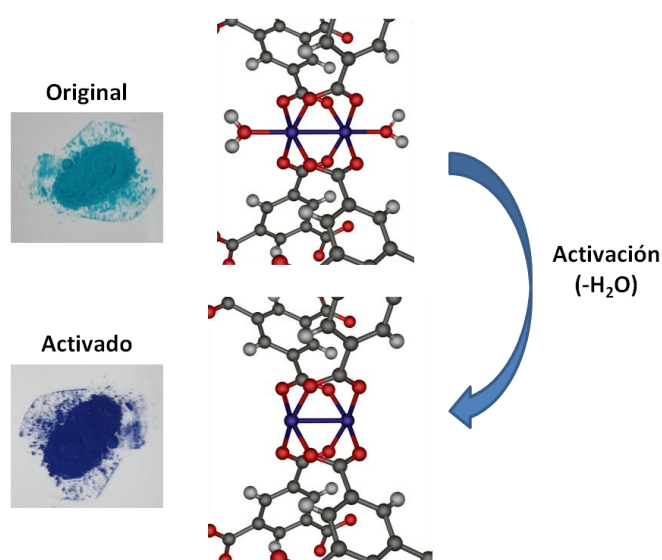


Figura 3.22. Cambios de color en la muestra de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ debido al proceso de activación para dar $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. El cambio de color se debe a la pérdida de las moléculas de agua coordinadas a los centros Cu^{2+} y, como consecuencia, a un cambio en la geometría de los centros metálicos.

Las moléculas de agua coordinadas axialmente a los centros de Cu^{2+} se pueden eliminar fácilmente mediante la activación térmica del compuesto a 150 °C (Figura 3.22). El proceso de activación del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ va acompañado de un cambio de color (de azul turquesa a un azul oscuro intenso) debido a la modificación del entorno de coordinación de los centros metálicos. Este

proceso de deshidratación no provoca la destrucción de la conectividad de la red que, gracias a él, alcanza una porosidad accesible del 40.7%.

Funcionalización de los centros metálicos

Una vez que el material se ha activado, la presencia de centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas abre la posibilidad de funcionalizarlo usando los ligandos adecuados. Dicha funcionalización se llevó a cabo empleando etano-1,2-diamina (en), 3-(aminometil)piridina (3pico) y 4-(aminometil)piridina(4pico) (Figura 3.19) siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el $[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(1,4\text{-bencenodicarboxilato})_3]$ (MIL-101).⁵² De esta forma, se obtuvieron los compuestos $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{etano-1,2-diamina})_{2.4}$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@\text{en}$), $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(3\text{-aminometilpiridina})_2$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$), y $\text{Cu}_3(\text{btc})_2(4\text{-aminometilpiridina})_{1.5}$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@4\text{pico}$) (Figura 3.23). Es interesante destacar que el distinto grado de saturación del material alcanzado en cada caso con las diferentes diaminas puede deberse a los impedimentos estéricos de los distintos residuos en los poros del sistema.

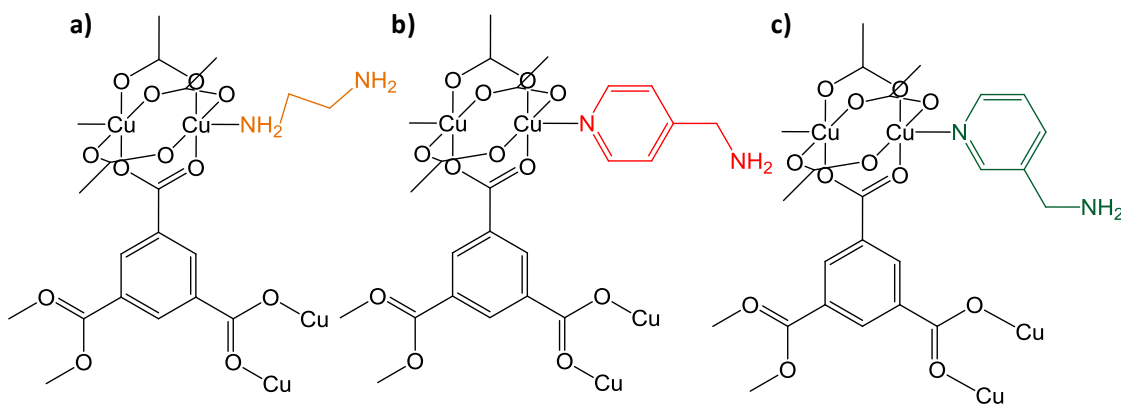


Figura 3.23. Esquema de la funcionalización del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ con etano-1,2-diamina (en) (a); 4-(aminometil)piridina(4pico) (b); y 3-(aminometil)piridina(3pico) (c).

En la Figura 3.24, se representan los espectros IR de los materiales funcionalizados comparados con el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ original. Como puede observarse, en el caso del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@\text{en}$ aparecen bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de tensión N-H de las aminas primarias ($3370 - 3490 \text{ cm}^{-1}$), lo que es indicativo de la funcionalización del sistema. En el caso de los otros dos compuestos funcionalizados, $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ y

[Cu₃(btc)₂]@4pico, la presencia de dichas bandas es menos evidente lo que puede deberse al menor contenido en residuos de amina primaria en estos sistemas.

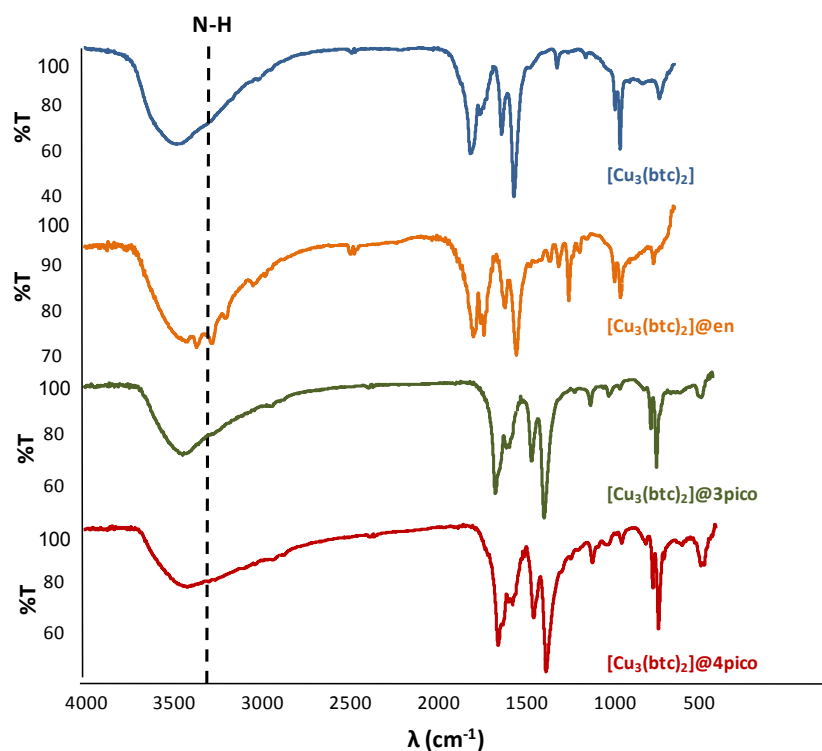


Figura 3.24. Espectros de IR obtenidos para el **[Cu₃(btc)₂(H₂O)₃]** en comparación con **[Cu₃(btc)₂]@en**, **[Cu₃(btc)₂]@3pico** y **[Cu₃(btc)₂]@4pico**. En ellos, se puede observar la presencia de las bandas de absorción correspondientes a la tensión N-H debido a la funcionalización de los centros metálicos con aminas.

Los estudios de difracción de rayos X en polvo demostraron que los PCPs funcionalizados son monofásicos y preservan la estructura del PCP original **[Cu₃(btc)₂(H₂O)₃]**. 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 3.25).

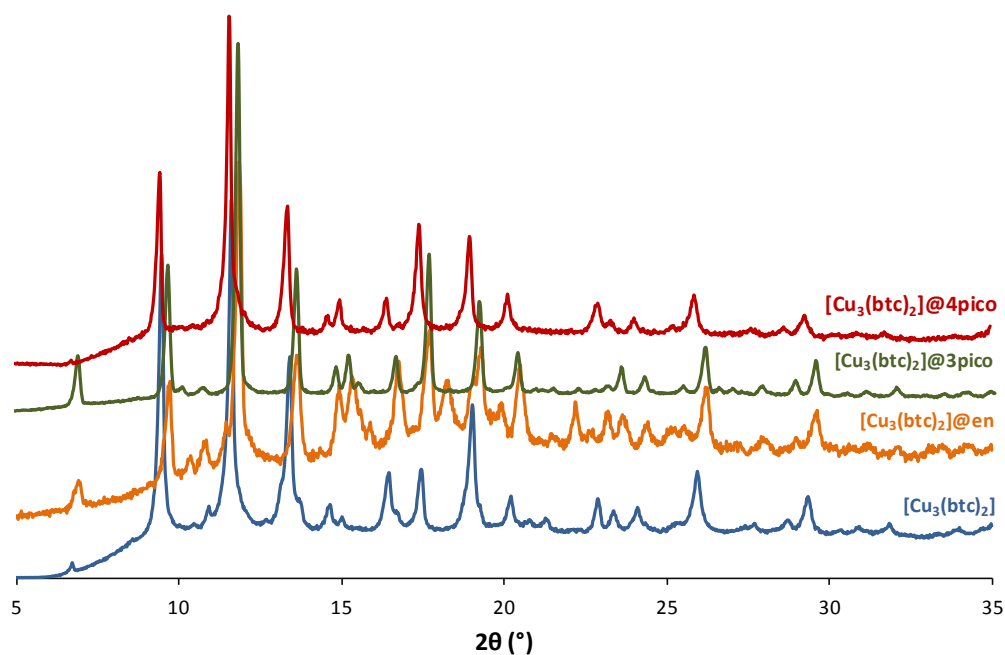


Figura 3.25. Difractogramas de rayos X en polvo para $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ en comparación con $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@en$, $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@4\text{pico}$. Se puede observar la similitud de todos los patrones de difracción lo que pone de manifiesto que las especies funcionalizadas mantienen poseen el mismo esqueleto estructural que el material original.

Ensayos de estabilidad térmica

Se han estudiado las propiedades térmicas de los PCPs funcionalizados mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera reactiva de aire. Se ha podido comprobar que dichos compuestos poseen una estabilidad térmica similar al $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. De hecho, son estables hasta, aproximadamente, 325°C , 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 3.26).

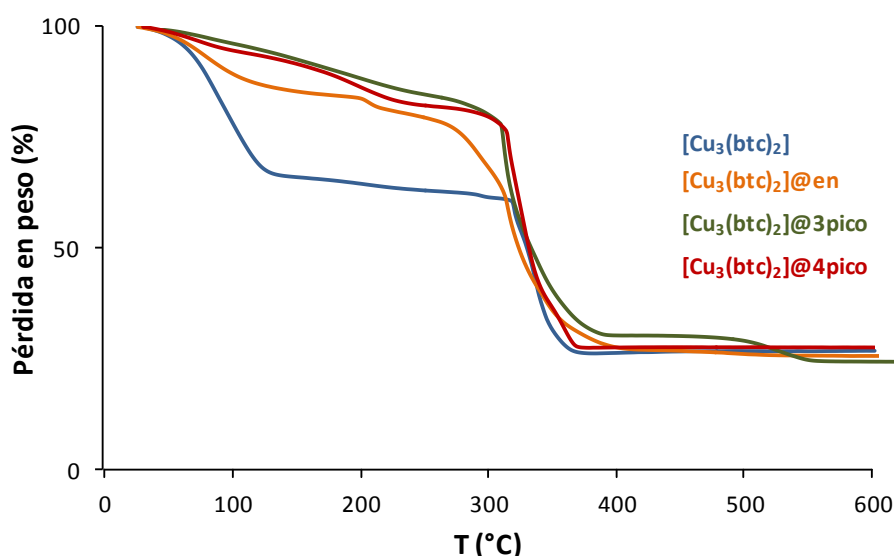


Figura 3.26. Diagrama de análisis termogravimétrico del $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@en \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{C}_7\text{H}_8$ y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@4\text{pico} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.8\text{C}_7\text{H}_8$.

Por otro lado, la pérdida de peso observada debido a la eliminación de las moléculas de disolvente, es consistente con las composiciones de los compuestos calculadas a partir del análisis elemental de las muestras (véase el Anexo A)

Ensayos de estabilidad mecánica

Para que los PCPs puedan tener una potencial aplicación práctica en la captura de CO_2 , además de tener una elevada estabilidad térmica, deben mostrar también estabilidad mecánica. Esta propiedad permite que el material pulverulento pueda ser modelado fácilmente compactándolo por presión sin necesidad de utilizar aglutinantes. Por tanto, se han llevado a cabo ensayos de estabilidad mecánica de los MOFs sintetizados para verificar esta propiedad.

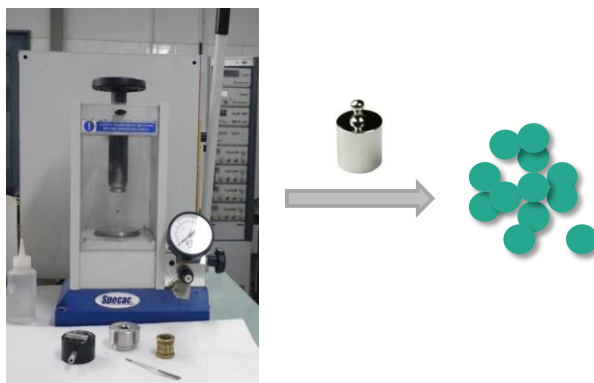


Figura 3.27. Prensa utilizada y pastillas de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtenidas tras aplicar una presión de 0.2 GPa.

Concretamente, se han realizado ensayos de estrés mecánico de las especies $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ y $[\text{Cu}(\text{btc})_2]@3\text{pico}$. Estos ensayos consistieron en fabricar pastillas con 100 mg de muestra a las que se les aplicó presiones específicas de 0.2 GPa (2 ton cm^{-2}) y 0.4 GPa (4 ton cm^{-2}) durante un minuto (Figura 3.27). Posteriormente, las pastillas obtenidas se tamizaron a través de un tamiz de 0.5 mm. A las muestras obtenidas de esta manera, con un tamaño de partícula de 0.5 mm, se les registró un difractograma de rayos X en polvo (para comprobar si se había modificado la cristalinidad) y se midió sus isothermas de adsorción-desorción de N_2 (-196 °C) y CO_2 (0 °C, 25 °C, 50 °C) (para comprobar si el material seguía siendo poroso). Los datos obtenidos se compararon con los de las muestras originales (antes de aplicar presión).

De los resultados se deduce que el MOF sin funcionalizar $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ pierde cristalinidad después de ser sometido a altas presiones, puesto que se observa un ensanche gradual de los picos de difracción, indicativo de una cierta amorfización (Figura 3.28a). Asimismo, su capacidad de adsorción de N_2 a -196 °C disminuye un 40% cuando se somete a una presión de 0.2 GPa y un 75% cuando se somete a una presión de 0.4 GPa. Esto quiere decir que, la estructura porosa de este compuesto colapsa parcialmente al ser sometido a estrés mecánico por aplicación de presión (Figura 3.28b). Un comportamiento similar se observa con respecto a la adsorción de CO_2 a 0, 25 y 50 °C (Figura 29).

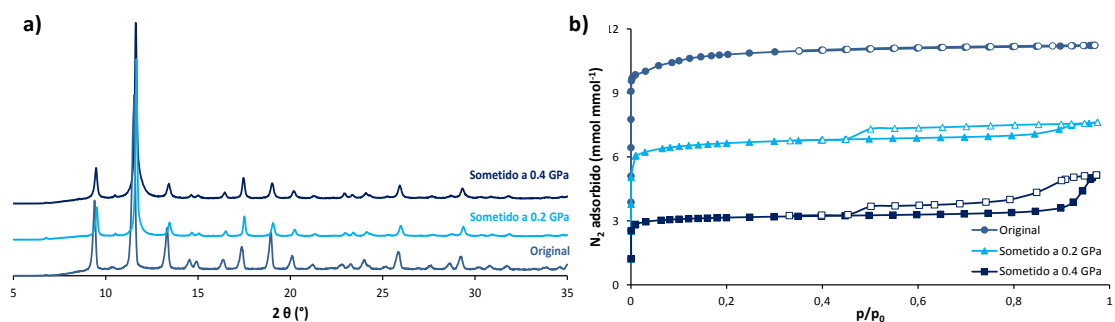


Figura 3.28. (a) Datos de DRXP y (b) isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C ; para $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ antes y después de los ensayos de estrés mecánico. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

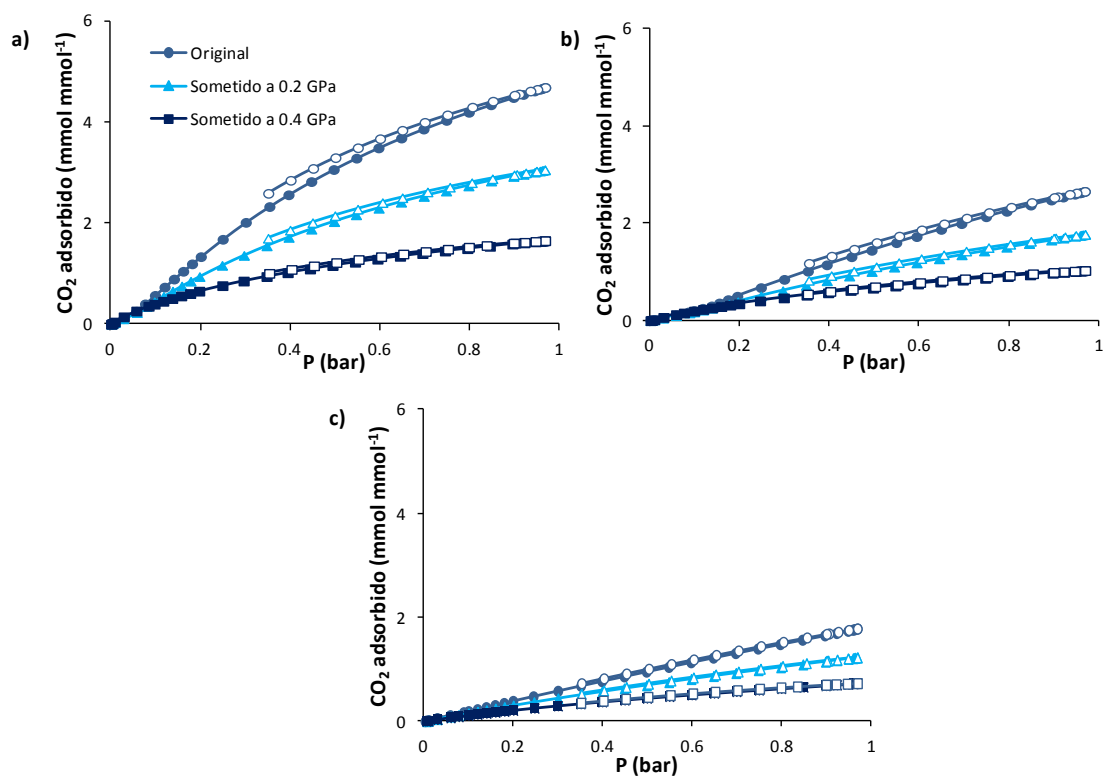


Figura 3.29. Isothermas de adsorción de CO_2 a (a) 0 °C , (b) 25 °C y (c) 50 °C para el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ antes y después de los ensayos de estrés mecánico. La desorción se denota con los símbolos vacíos.

Sin embargo, la especie funcionalizada $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ muestra un comportamiento diferente con respecto al $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. En este caso, cuando se aplica una presión de 0.2 GPa la cristalinidad del compuesto no se ve afectada significativamente. Sin embargo, cuando se aplican presiones superiores (0.4

GPa) se observa una importante amorfización de la muestra (Figura 3.29a), lo que estaría de acuerdo con una importante modificación estructural del sistema. Las medidas de adsorción de N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) y CO_2 ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$) sobre la muestra sometida a una presión de 0.2 GPa demuestran que su porosidad prácticamente no varía por efecto de la presión, puesto que sólo se observa una pérdida de porosidad del 20% (Figuras 29b, c y d). Sin embargo, la muestra sometida a una presión de 0.4 GPa experimenta una pérdida de porosidad casi total. Por tanto, estos resultados ponen de manifiesto que la especie $[Cu_3(btc)_2]@3pico$ prácticamente no pierde sus características porosas cuando se somete a presiones de hasta 0.2 GPa, lo que es suficiente para poder llevar a cabo su modelado y utilizarla en aplicaciones prácticas.

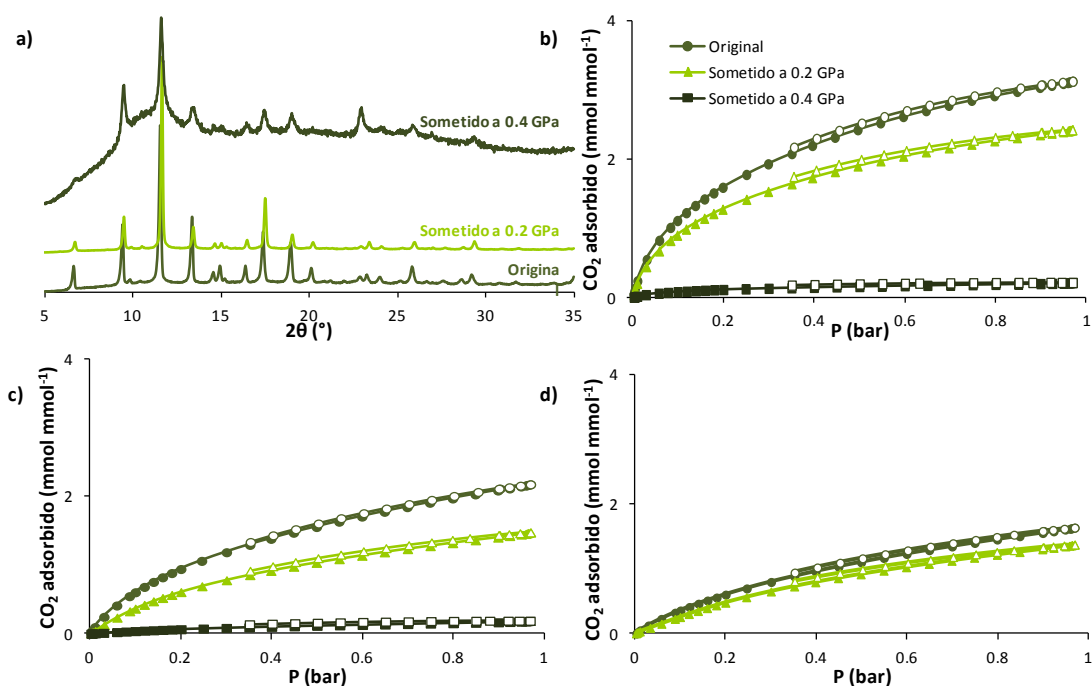


Figura 3.29. Datos de DRXP (a) e isothermas de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $25\text{ }^\circ\text{C}$ (c) y $50\text{ }^\circ\text{C}$ (d) para el $[Cu_3(btc)_2]@3pico$ antes y después del ensayo de estrés mecánico a 0.2 GPa y 0.4 GPa.

Propiedades de adsorción

Por último, se ha estudiado la posible aplicación de las especies funcionalizadas en procesos de adsorción selectiva y en procesos 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 de adsorción avanzados (cromatografía de gas inversa y medidas de curvas de ruptura).

Experimentos de adsorción estática

En primer lugar, se estudió si las cavidades de los MOFs funcionalizados postsintéticamente eran accesibles a moléculas huésped. Para ello, se llevaron a cabo medidas de adsorción de N₂ a -196 °C. Las isothermas de adsorción de N₂ ponen de manifiesto que la introducción del grupo funcional amina en **[Cu₃(btc)₂]@en**, **[Cu₃(btc)₂]@3pico** y **[Cu₃(btc)₂]@4pico** provoca la pérdida de permeabilidad de la matriz porosa frente al N₂. Este hecho es particularmente evidente con las aminas más voluminosas, es decir, con la 3-(aminometil)piridina y en la 4-(aminometil)piridina (Figura 31).

Debe destacarse, que con objeto de resaltar el efecto de la funcionalización del **[Cu₃(btc)₂]** en la captura de CO₂, en las isothermas se representan los mmol de CO₂ adsorbidos por mmol de **[Cu₃(btc)₂]** en lugar de la representación gravimétrica habitual en la que se expresan los mmol de CO₂ por g de **[Cu₃(btc)₂]**. Este tipo de representación tiene también su aspecto práctico ya que, equivale a una representación de la cantidad de gas adsorbida en función del volumen de adsorbente. Eso resulta muy práctico porque puede ocurrir que la capacidad de adsorción gravimétrica esté sobremagnificada si el material es muy poco denso, lo que conduciría a un tamaño de cartucho de adsorbente extremadamente grande. En nuestro caso, como se puede considerar que no hay un cambio apreciable en la estructura del sistema tras la funcionalización (no hay cambio en el patrón de DRXP) no habría cambio en el volumen de la celdilla cristalina del **[Cu₃(btc)₂]** y sólo habría un aumento en la densidad del material. En cuanto a su aplicación práctica eso supone que un cartucho de purificación empaquetado con **[Cu₃(btc)₂]** funcionalizado tendría mayor capacidad de adsorción que uno relleno de **[Cu₃(btc)₂]** sin funcionalizar.

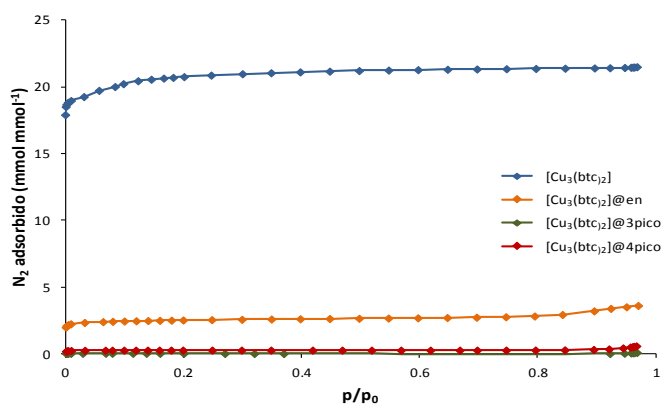


Figura 3.31. Efecto de la funcionalización de los centros metálicos con aminas en las isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C para $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$, $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@\text{en}$, $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ y $[\text{Cu}(\text{btc})_2]@4\text{pico}$.

A continuación, se estudió la capacidad de adsorción de los polímeros de coordinación sintetizados frente al CO_2 , como ejemplo de gas de interés medioambiental. Para ello, se midieron las isothermas de adsorción de CO_2 a 0, 25 y 50 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.32).

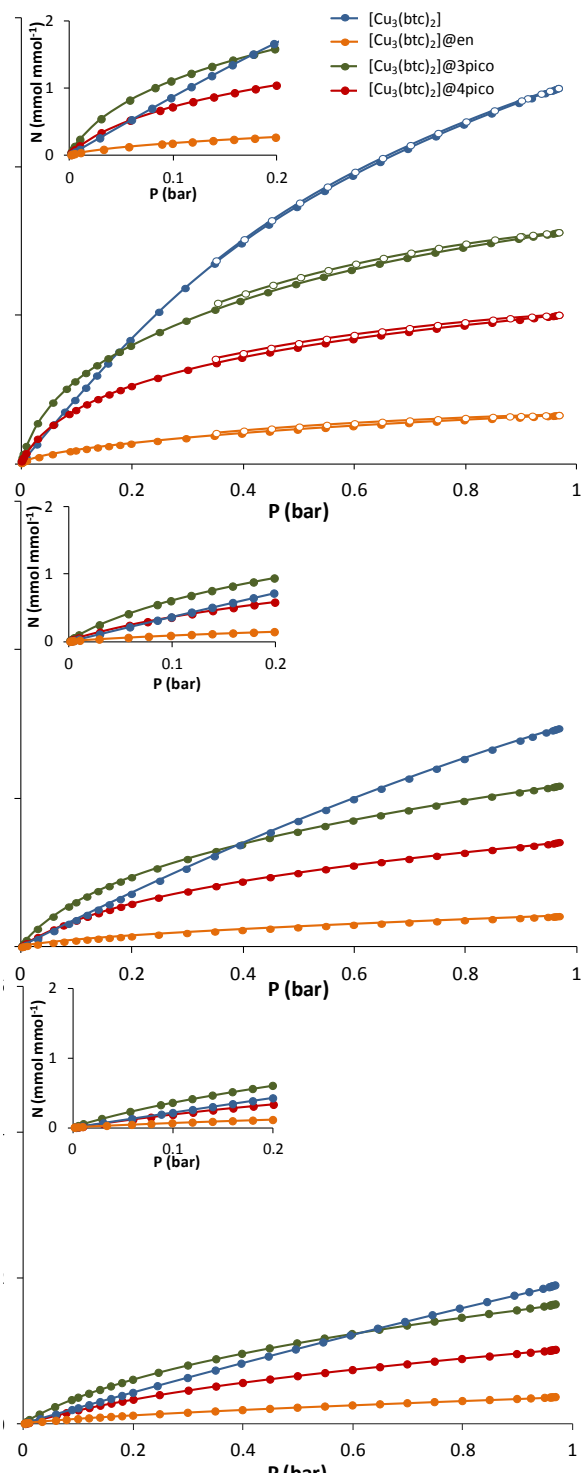


Figura 3.32. Efecto de la funcionalización con aminas de los centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas, sobre la adsorción de CO₂ a (a) 0, (b) 25 y (c) 50 °C. La gráfica insertada destaca la región de bajas presiones ($P_{\text{CO}_2} < 0.2$ Pa). Las isothermas están expresadas en mmol de adsorbato por fórmula unidad de $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@\text{X}$ con el objetivo de destacar el efecto de la funcionalización en la adsorción de CO₂.

Las isothermas de adsorción de CO₂, en el rango de temperaturas (0-50 °C), ponen de manifiesto que al contrario que el N₂ a -196 °C, las moléculas de CO₂ pueden difundir a través de las matrices porosas de **[Cu₃(btc)₂]** funcionalizadas con aminas, como consecuencia de la mayor energía cinética de estas moléculas de adsorbato y de la mayor energía térmica de la red porosa.⁵³ Debe destacarse que las isothermas de los sistemas **[Cu₃(btc)₂]@3pico** y **[Cu₃(btc)₂]@4pico** muestran una pendiente muy pronunciada en la región de bajas presiones parciales ($P_{CO_2} < 0.1$) lo que es indicativo de una fuerte interacción entre las moléculas de CO₂ y la matriz porosa. La región de bajas presiones es de un mayor interés práctico debido a que se asemeja al contenido en CO₂ en la corriente gaseosa emitida en una central térmica o industria, según datos aportados por la empresa INABENSA (Tabla 3.1). Esta característica es especialmente significativa en el caso del **[Cu₃(btc)₂]@3pico** que muestra la mayor pendiente en la región de bajas presiones (véase Figura 3.32). Este hecho resulta de gran interés teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo pretende conseguir capturar y, por tanto, separar gases de efecto invernadero, tales como el CO₂ procedente de las emisiones de procesos de combustión.

Por otro lado, se calcularon las áreas superficiales de los compuestos (S_{DR}) a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C (Tabla 3.10) mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich ([1.10]), definida en el capítulo 1. A 0 °C, se sabe que el CO₂ sólo se adsorbe en poros con un tamaño inferior a 1 nm y,⁵⁴ por lo tanto, en este caso, parece más correcta la aplicación de un método que tenga en cuenta el llenado cooperativo de microporos para obtener los parámetros de adsorción en lugar del método de BET, basado en la adsorción en multicapa.

Tabla 3.10. Valores de S_{DR} determinados para cada compuesto a partir de sus correspondientes isothermas de adsorción de CO_2 a 0 °C. (Véase el Anexo A para más detalles experimentales).

	$S_{DR}, m^2 g^{-1}$
[Cu₃(btc)₂]	2705
[Cu₃(btc)₂]@en	210
[Cu₃(btc)₂]@3pico	686.3
[Cu₃(btc)₂]@4pico	451.7

Con el fin de cuantificar la energía de interacción del CO_2 con los sistemas funcionalizados, mediante métodos isostéricos, se ha procedido a realizar la medida de las isothermas de adsorción de CO_2 a distintas temperaturas, lo que nos permite, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron ([1.11]),⁴⁶ obtener los calores isostéricos de adsorción (Tabla 3.11) para cada uno de los compuestos estudiados. Para la aplicación de esta ecuación, se ha supuesto que la fase adsorbida permanece invariable y en equilibrio termodinámico en el rango de temperaturas estudiado.

Tabla 3.11. Valores de ΔH_{ads} determinados para cada compuesto a partir de la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron a dos temperaturas dadas.

	$\Delta H_{ads}, kJ mol^{-1}$ (T: 0 °C -25 °C)	$\Delta H_{ads}, kJ mol^{-1}$ (T: 25 °C -50 °C)
[Cu₃(btc)₂]	25.9	16.5
[Cu₃(btc)₂]@en	29.4	13.3
[Cu₃(btc)₂]@3pico	33.8	22.8
[Cu₃(btc)₂]@4pico	33.5	29.8

Los datos de los calores de adsorción obtenidos son indicativos del efecto positivo de la funcionalización en el calor de adsorción. Se puede observar que la introducción de la funcionalización conduce a un incremento de 6-8 $kJ mol^{-1}$

en el calor de adsorción de CO_2 en el sistema $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ con respecto al $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ original.

De acuerdo tanto con los valores de calores de adsorción así como con las isotermas de adsorción obtenidas, el compuesto $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ podría considerarse un candidato adecuado para eliminar el CO_2 de los gases emitidos en un proceso de combustión debido a que éste queda fuertemente retenido en la matriz porosa en dichas condiciones de presión parcial de CO_2 y temperatura de trabajo, mientras que el N_2 presenta una nula interacción con las matrices porosas estudiadas.⁵⁵ Por otro lado, debe destacarse la mejora significativa del comportamiento de la especie $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ para la captura de CO_2 en comparación con la especie $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@4\text{pico}$. Este hecho posiblemente está relacionado con razones de tipo estereoquímico. En este sentido, una posible explicación podría estar relacionada con la fijación del CO_2 por interacciones cooperativas de ácido-base de Lewis con aminas y los centros metálicos adyacentes (Figura 3.33). Esta situación es más favorable para el sistema $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ comparada con el sistema $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@4\text{pico}$ debido a la diferente separación del grupo amino respecto del centro metálico adyacente, siendo de 4.2 Å y 5.6 Å, respectivamente. La situación extrema podría ser la formación de un carbamato, como bien han descrito García-España y colaboradores en su trabajo sobre un sistema macrocíclico de poliamina de cobre (II).⁵⁶

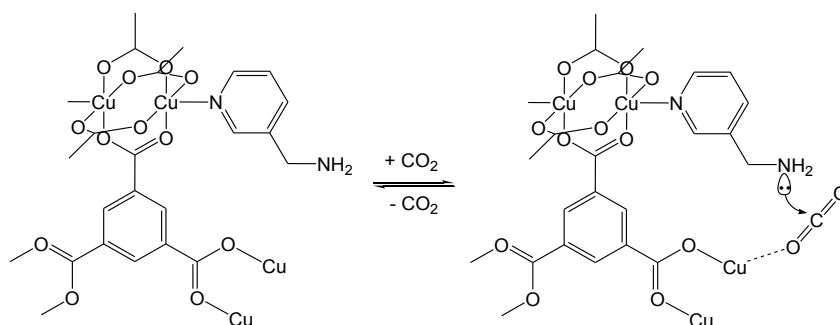


Figura 3.33. Mecanismo propuesto para la fijación del CO_2 en el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ a partir de interacciones ácido-base de Lewis con las aminas básicas colgantes y centros metálicos adyacentes.

Experimentos de adsorción dinámica. Cromatografía de gas inversa

Como consecuencia de la mayor selectividad de la especie **[Cu₃(btc)₂]@3pico** con respecto del sistema **[Cu₃(btc)₂]** original en el proceso de adsorción de CO₂, se ha procedido a llevar a cabo un estudio en detalle para determinar el comportamiento de **[Cu₃(btc)₂]@3pico** en procesos de adsorción en sistemas multicomponente con objeto de reproducir de forma más fiel la composición del gas emitido por una planta térmica.

Con este fin, se ha llevado a cabo el estudio de 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 combustión en una central térmica. Asimismo, se ha estudiado el efecto del vapor de agua en dicho proceso de separación dado que el agua siempre estará presente en dicha corriente de gases y será un adsorbato que competirá con el CO₂ en el proceso de separación.

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 40-60 °C, usando He como gas portador y empleando una mezcla equimolecular de N₂, CO₂ e H₂ (véase el Anexo A para mayor detalle experimental)

Los resultados obtenidos muestran tiempos de retención elevados del CO₂ tanto para el **[Cu₃(btc)₂]** como para el **[Cu₃(btc)₂]@3pico**. Estos tiempos son mayores en el caso del **[Cu₃(btc)₂]@3pico** que para el PCP original lo que significa que el CO₂ interacciona más fuertemente con esta matriz porosa. Por otra parte, el N₂ y el H₂ muestran una interacción muy débil con los PCPs estudiados (Figura 3.34).

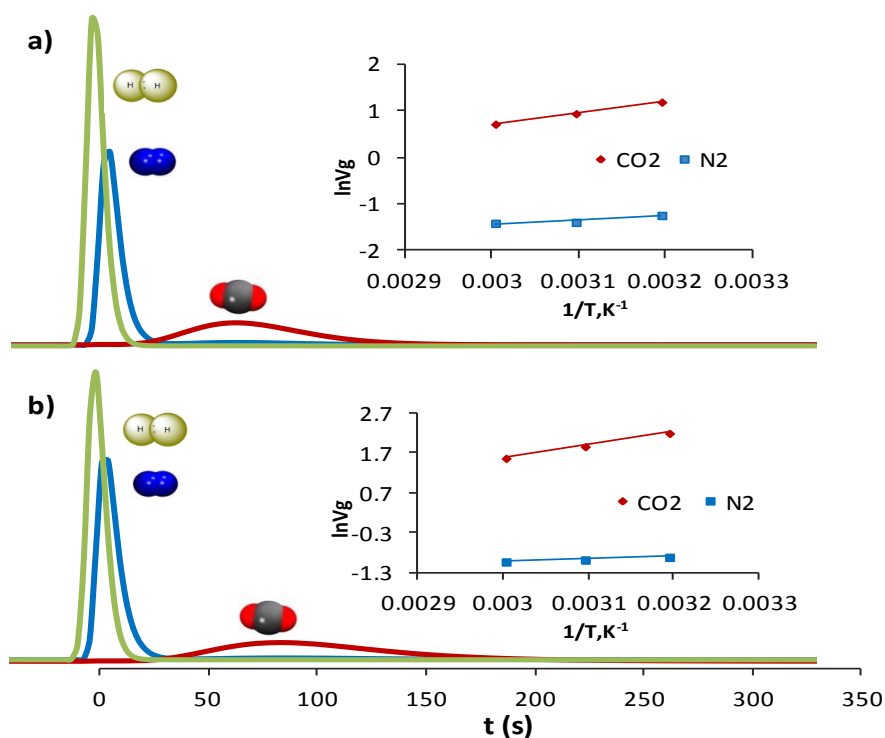


Figura 3.34. Cromatogramas a 60 °C para una mezcla equimolecular de H_2 , N_2 y CO_2 que se ha hecho pasar a través de una columna cromatográfica empaquetada con (a) $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ y (b) $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$, usando un flujo de He de 30 mL min^{-1} . Las gráficas insertadas representan la variación del volumen retenido V_s (en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) en función de la temperatura de adsorción (40 - 60 °C).

Para cuantificar la fortaleza de la interacción de estas moléculas huésped con los MOFs estudiados, se han calculado, mediante métodos cromatográficos, sus calores de adsorción a cubrimiento cero (ΔH_{ads}) a partir de la variación de los volúmenes de retención (V_s) en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Clausius–Clapeyron ([1.17]).⁴⁶

Posteriormente, gracias a la relación directa entre el volumen de retención (V_s) y la constante de Henry (K_H) se pudieron calcular las constantes de Henry a 50 °C (Tabla 3.12), temperatura a la que típicamente se encuentra la corriente de gases a la salida del proceso de combustión en una central térmica. Los elevados valores de ΔH_{ads} y K_H para el CO_2 y el $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ pueden explicarse debido a la interacción cooperativa de los sitios básicos de la amina y los centros de Cu adyacentes con posiciones de coordinación insaturadas. La interacción del H_2 con las redes es casi

despreciable, y, por lo tanto, se ha tomado como valor de referencia para calcular el volumen muerto de la columna. Es interesante resaltar que los resultados obtenidos de calores de adsorción son similares a los obtenidos mediante el método isostérico lo que confirma la mejora de la interacción del CO₂ con la matriz porosa tras el proceso de funcionalización. Debe destacarse, asimismo, que el H₂O posee un valor de K_H a 50 °C inferior para el **[Cu₃(btc)₂]@3pico** que para el **[Cu₃(btc)₂]**. Este resultado es muy interesante y demuestra que, el bloqueo de posiciones de coordinación libres en el **[Cu₃(btc)₂]@3pico** debido a la presencia de las aminas bifuncionales, disminuye la interacción del esqueleto estructural con el H₂O y favorece la interacción con el CO₂ como se puede deducir de los coeficientes de partición H₂O/CO₂ (Tabla 3.12).⁵⁷

Tabla 3.12. Calores de adsorción (ΔH_{ads}), constantes de Henry (K_H) y coeficientes de partición $\alpha_{x/y}$ para H₂O, CO₂ y N₂ obtenidos a partir de las medidas de cromatografía de gas inversa a temperatura variable en **[Cu(btc)₂]** y **[Cu(btc)₂]@3pico**.

	[Cu(btc)₂]	[Cu(btc)₂]@3pico
$-\Delta H_{ads}$ CO₂ (kJ mol⁻¹)	21.4	28.2
$-\Delta H_{ads}$ N₂ (kJ mol⁻¹)	12.6	11.8
$-\Delta H_{ads}$ H₂O (kJ mol⁻¹)	42.6	41.1
K_H CO₂ (cm³ m⁻²)^[a]	0.04	0.11
K_H N₂ (cm³ m⁻²)^[a]	0.002	0.003
K_H H₂O (cm³ m⁻²)^[a]	22.9	3.5
α_{CO_2/H_2O}	0.002	0.03
α_{N_2/H_2O}	0.0001	0.001
α_{CO_2/N_2}	20	37

^[a]Valores calculados a 50 °C.

Experimentos de adsorción dinámica. Curvas de ruptura

Para estudiar el comportamiento de estos materiales sobre la captura de CO₂ en condiciones dinámicas, se midieron las curvas de ruptura de N₂/CO₂ tanto en condiciones secas como en condiciones húmedas, 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 diseñado y desarrollado por nuestro equipo de investigación (Figura 1.18). Las medidas se han llevado a cabo de la siguiente manera: el PCP, previamente peletizado, 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, se inyectó en la columna la mezcla de gases con la composición que se deseaba estudiar obtenida en un mezclador de gases (condiciones secas: flujo de 1.4 mL min⁻¹ CO₂ y de 8.6 mL min⁻¹ de N₂; condiciones húmedas: se burbujeó la mezcla de gases a través de un baño de agua a 100 °C) (Figura 3.35).

En condiciones secas a 50 °C, se observó una adsorción de 0.15 mmol de CO₂ por mmol de **[Cu₃(btc)₂]** en comparación con los 0.17 mmol de CO₂ adsorbidos por mmol de **[Cu₃(btc)₂]**@3pico. De la misma manera, en condiciones húmedas y a 50 °C, 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 (Figura 3.35 y 3.36). Estos resultados indican que en el PCP funcionalizado con la 3-(aminometil)piridina, se observa un aumento en la capacidad de adsorción de CO₂ así como un aumento en la selectividad de adsorción de CO₂ frente a H₂O (Tabla 3.13). También, debe destacarse que, como se ha comentado anteriormente, el **[Cu₃(btc)₂]** presenta una gran afinidad por las moléculas de agua. No obstante, se puede observar que la capacidad de adsorción de CO₂ para el **[Cu₃(btc)₂]** en condiciones húmedas es prácticamente igual a la obtenida en condiciones secas, es decir, pequeñas cantidades de moléculas de agua adsorbidas no afectan a la capacidad de adsorción de CO₂ e incluso podrían ayudar a aumentar significativamente la capacidad de adsorción del **[Cu₃(btc)₂]**.⁵⁷ Según Yazaydin,⁵⁸ esto se debe a interacciones Coulómbicas entre las moléculas de CO₂ y las moléculas de H₂O que han sido introducidas en el sistema y que se encuentran coordinadas a los centros metálicos expuestos de la red. Sin embargo, la capacidad de adsorción de CO₂ en el **[Cu₃(btc)₂]** disminuye cuando aumenta la carga de moléculas de agua y

además se ha demostrado que el compuesto se degrada. En bibliografía, se pueden encontrar varios estudios sobre el efecto del agua en la adsorción de CO₂ de diferentes MOFs.^{57,59}

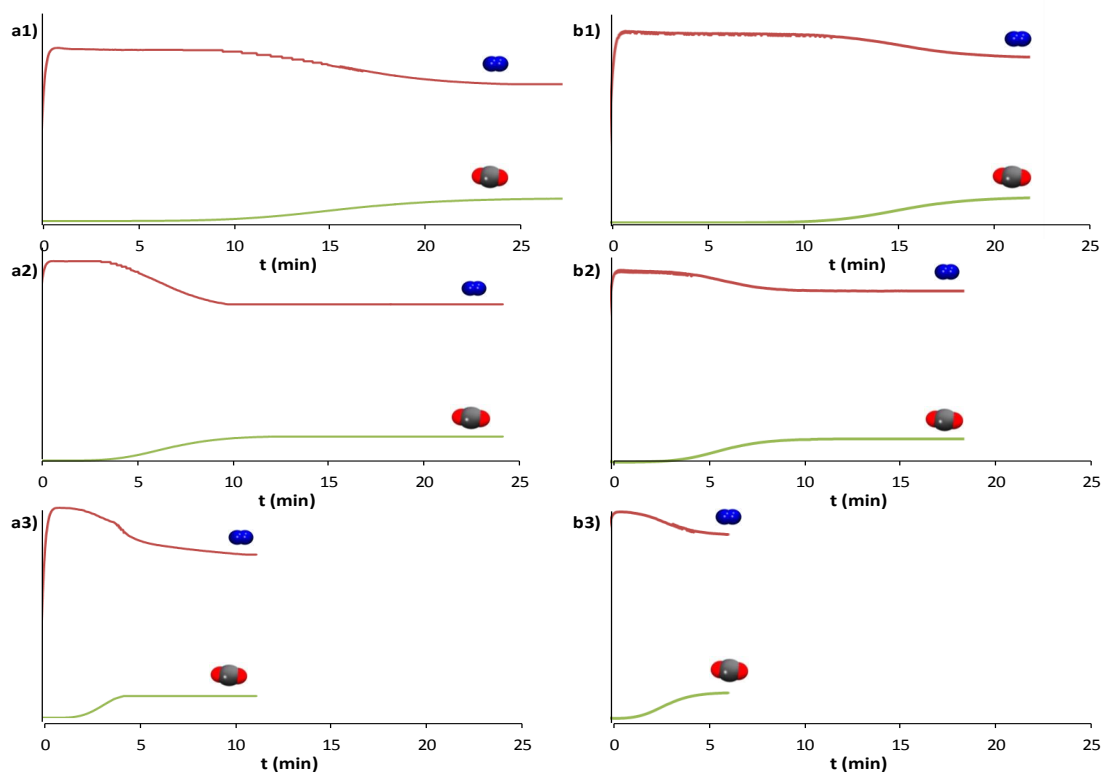


Figura 3.35. Curvas de ruptura para (a) $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ en condiciones secas a (a1) 0 °C, (a2) 25 °C y (a3) 50 °C y para (b) $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ en condiciones secas a (b1) 0 °C, (b2) 25 °C y (b3) 50 °C.

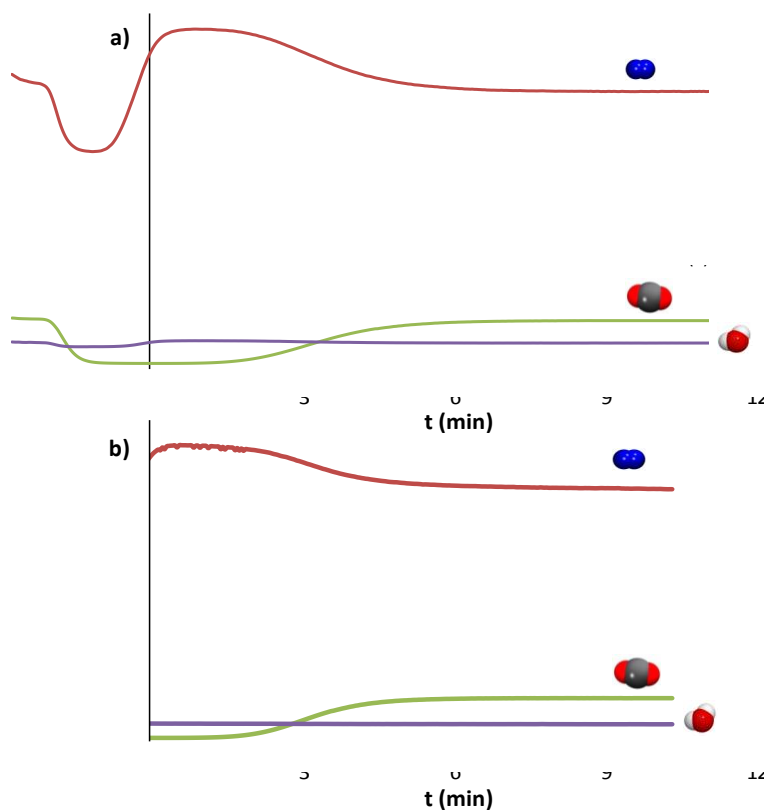


Figura 3.36. Curvas de ruptura a 50 °C en condiciones húmedas para (a) $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ y (b) $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$.

Tabla 3.13. Capacidades de adsorción hasta la saturación para el CO_2 a partir de la medida de las curvas de ruptura en $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ y $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$ expresados en capacidad volumétrica (Tabla 3a) y gravimétrica (Tabla 3b).

Tabla 3a

	0 °C	25 °C	50 °C
Condiciones secas			
mmol CO_2 mmol ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$	0.64	0.27	0.15
mmol CO_2 g ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$	1.05	0.45	0.24
mmol CO_2 mmol ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$	0.97	0.37	0.17
mmol CO_2 g ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$	1.05	0.4	0.18
Condiciones húmedas			
mmol CO_2 mmol ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$	-	-	0.15
mmol CO_2 g ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$	-	-	0.24
mmol CO_2 mmol ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$	-	-	0.23
mmol CO_2 g ⁻¹ $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$	-	-	0.24

Tabla3b

	0 °C	25 °C	50 °C
Condiciones secas			
g CO ₂ g ⁻¹ [Cu ₃ (btc) ₂]	0.046	0.020	0.011
g CO ₂ g ⁻¹ [Cu ₃ (btc) ₂] @3pico	0.046	0.018	0.008
Condiciones húmedas			
g CO ₂ g ⁻¹ [Cu ₃ (btc) ₂]	-	-	0.011
g CO ₂ g ⁻¹ [Cu ₃ (btc) ₂] @3pico	-	-	0.011

3.4. CONCLUSIONES

En este capítulo, se han presentado dos estrategias de funcionalización de PCPs que permiten aumentar la capacidad y selectividad de adsorción de las matrices porosas resultantes frente a la captura de CO₂.

La primera de dichas estrategias, ha consistido en la funcionalización presintética del ligando espaciador **H₂BDP** (1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno) con diferentes grupos funcionales (X = NO₂, NH₂, OH) lo que ha permitido obtener dos series isoestructurales de PCPs [**MBDP_X**] (M= Zn²⁺, Ni²⁺). Estudios de difracción de rayos X en polvo han confirmado la naturaleza cristalina e isoestructural de todos los materiales obtenidos. Por otra parte, los análisis de TG/DSC han demostrado que estas especies son muy estables térmicamente (temperaturas de descomposición entre 400-470 °C). Asimismo, los experimentos de termodifracción han puesto de manifiesto el alto grado de flexibilidad de las redes con espaciadores funcionalizados **BDP_X**. Dichos PCPs experimentan cambios importantes en los parámetros de la red después del proceso de desolvatación que implican una expansión de la estructura a lo largo del eje *b* y una contracción de la misma a lo largo del eje *c*. Esta variación, demuestra la naturaleza flexible de estas redes tridimensionales y, contrasta con la rigidez observada en el PCP original, con ligandos sin funcionalizar [**ZnBDP**].

Por otra parte, se ha estudiado el efecto de la funcionalización de los ligandos en la capacidad y selectividad de adsorción de CO₂ en las series aisladas [**MBDP_X**]. Para ello, se han llevado a cabo medidas de isothermas de adsorción monocomponente, además de experimentos avanzados de cromatografía de gas inversa a temperatura variable y medidas de curvas de ruptura. Las medidas de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C muestran que la introducción de los grupos funcionales en el ligando orgánico BDP, da lugar a un aumento general en la capacidad de adsorción en la región de bajas presiones. Esto puede ser debido al estrechamiento en el tamaño de poros, que origina un aumento de las interacciones adsorbato-adsorbente. En el caso

de la introducción de grupos NH_2 , este hecho resulta particularmente evidente puesto que, se van a dar interacciones por enlaces de hidrógeno entre dichos grupos y las moléculas de CO_2 debido al momento cuadrupolar de éstas, lo que explica la mejora de la capacidad de adsorción. Por otra parte, los estudios de cromatografía de gas inversa a temperatura variable revelan que la presencia de distintos grupos funcionales en los ligandos influye claramente en la resolución de mezclas de gases que contienen moléculas con diferente polaridad (ej: N_2/CO_2 ; CH_4/CO_2). Debe destacarse que, la introducción de grupos funcionales polares en la estructura de estos PCPs es responsable de una mejora en la interacción de la matriz porosa con adsorbatos polares (mayores energías de adsorción), lo que conlleva un aumento de los coeficientes de partición de los adsorbatos apolares (CH_4) frente a los polares (CO_2 , C_2H_2). Este hecho significa que los PCPs funcionalizados con grupos polares presentan una mayor selectividad en la adsorción de moléculas polares (CO_2 , C_2H_2) en presencia de moléculas apolares (CH_4) que la matriz porosa sin funcionalizar. Sin embargo, esta funcionalización de los ligandos no mejora la selectividad de adsorción de los PCPs en la resolución de mezclas complejas de gases con tamaño, forma y propiedades físicas similares (ej: $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$). Finalmente, estos datos están de acuerdo con los resultados obtenidos de los estudios de adsorción en condiciones dinámicas utilizando una mezcla de gases con una composición similar a las emisiones de procesos de combustión industrial en una planta de energía (datos aportados por INABENSA). De hecho, las medidas de las curvas de ruptura de una mezcla de composición 1.4 mL min^{-1} de CO_2 y 8.6 mL min^{-1} de N_2 han mostrado los mayores tiempos de ruptura para el CO_2 y, como consecuencia, las mayores cantidades de CO_2 retenido por gramo de compuesto, para los PCPs funcionalizados con grupos polares, especialmente con NH_2 lo que concuerda con los estudios de adsorción estática. Debe destacarse que, las cantidades de CO_2 retenido a 50°C , temperatura típica del flujo de gases de combustión emitido por una planta de combustible fósil, son 0.28 y 0.32 mmol g^{-1} para **[ZnBDP_NH₂]** y **[NiBDP_NH₂]**, respectivamente.

La segunda estrategia de funcionalización de redes de PCPs, con el objetivo de mejorar su capacidad y selectividad en la captura de CO₂, ha consistido en funcionalizar los centros metálicos con posiciones de coordinación insaturadas de Cu²⁺ del conocido **[Cu₃(btc)₂]** con diferentes aminas bifuncionales. Concretamente, la funcionalización ha sido llevada a cabo empleando etano-1,2-diamina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina. Todos los materiales funcionalizados se han caracterizado y sus propiedades se han comparado con las del PCP original. Se ha demostrado que todas las especies mantienen la estabilidad térmica de la especie original (temperatura de descomposición de 325 °C). Sin embargo, se ha visto que el PCP funcionalizado con la 3-(aminometil)piridina, **[Cu₃(btc)₂]@3pico**, presenta una mejor estabilidad mecánica que el PCP original cuando es sometido a presiones de 0.2 GPa. A dicha presión, el PCP funcionalizado muestra una pérdida de cristalinidad y porosidad insignificante en comparación con el PCP original, el cual experimenta una pérdida en su capacidad de adsorción de N₂ a -196 °C del 40%. Debe destacarse que los materiales que poseen una buena estabilidad mecánica pueden ser moldeados por presión sin necesidad de utilizar aglutinantes.

Para comprobar si el efecto de la funcionalización mejora la capacidad y selectividad de adsorción de CO₂, se han llevado a cabo medidas de isothermas de adsorción monocomponente, además de experimentos avanzados de cromatografía de gas inversa a temperatura variable y medidas de curvas de ruptura. Las medidas de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C ponen de manifiesto que la introducción de las funcionalidades provoca la pérdida de permeabilidad de la matriz porosa frente al N₂. Alternativamente, las medidas de las isothermas de adsorción de CO₂ en el rango de temperaturas (0 – 50 °C) muestran, para los sistemas **[Cu₃(btc)₂]@3pico** y **[Cu₃(btc)₂]@4pico**, una pendiente muy pronunciada en la región de bajas presiones parciales (P_{CO₂} < 0.1), indicativo de una fuerte interacción entre las moléculas de CO₂ y la matriz porosa. Este hecho resulta especialmente significativo para el sistema **[Cu₃(btc)₂]@3pico** comparado con el sistema **[Cu₃(btc)₂]@4pico** debido, posiblemente a razones de tipo estereoquímico. En este sentido, una posible

explicación podría estar relacionada con la fijación del CO₂ por interacciones cooperativas de ácido-base de Lewis con aminas y los centros metálicos adyacentes. En este sentido, la separación del grupo amino respecto del centro metálico adyacente para el **[Cu₃(btc)₂]@3pico** es 4.2 Å, menor que la del **[Cu₃(btc)₂]@4pico**, 5.6 Å.

Por otro lado, los estudios de cromatografía de gas inversa a temperatura variable de una mezcla equimolecular de CO₂/N₂/H₂ sobre los sistemas **[Cu₃(btc)₂]@3pico** y **[Cu₃(btc)₂]**, muestran tiempos de retención del CO₂ más elevados para el **[Cu₃(btc)₂]@3pico** que para el PCP original lo que pone de manifiesto una mayor fortaleza en la interacción del CO₂ con la matriz porosa. Además, el estudio de la interacción con el H₂O señala que, ésta disminuye en el caso del **[Cu₃(btc)₂]@3pico** con respecto al **[Cu₃(btc)₂]** original como consecuencia del bloqueo de la mayoría de las posiciones de coordinación insaturadas. Efectivamente, las medidas de las curvas de ruptura en condiciones secas de una mezcla de composición 1.4 mL min⁻¹ de CO₂ y 8.6 mL min⁻¹ de N₂ han demostrado una adsorción de 0.15 mmol de CO₂ por mmol de **[Cu₃(btc)₂]** en comparación con los 0.17 mmol de CO₂ adsorbidos por mmol de **[Cu₃(btc)₂]@3pico**. De la misma manera, en condiciones húmedas y a 50 °C, 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. Luego, estos resultados, corroboran 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.

Finalmente, hay que indicar que el proceso de adsorción de CO₂ en estos compuestos es completamente reversible por lo que, los adsorbentes pueden ser regenerados fácilmente con un coste energético muy bajo, simplemente calentándolos a 80 °C durante 1 hora en un flujo continuo de aire.

3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Rackley S. A. *Carbon Capture and Storage*; Elsevier, 2010.
- (2) ESRL ESRL's *Global Monitoring Division, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*, 2010.
- (3) Quadrelli, R. P., S. *Energy Policy* **2007**, 35.
- (4) Pachauri, R. K. R., A. *IPCC Fourth Assessment Report*; Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- (5) EEA "Annual European Community greenhouse gas inventory 1990–2007 and inventory report 2009," 2009.
- (6) Metz B., D. O., de Coninck H., Loos M., Meyer L. "Informe especial del IPCC, La captación y el almacenamiento del CO₂," 2005.
- (7) Haszeldine, R. S. *Science* **2009**, 325, 1644.
- (8) (a) Herzog, H. J. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 148A (b) Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I. *J. Environ. Sci.* **2008**, 20, 14.
- (9) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 724.
- (10) (a) Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477 (b) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton: FL, 2004 (c) Yuri Yampolskii, I. P., Benny Freeman *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*: England, 2006.
- (11) (a) Berger, A. H.; Bhowan, A. S. *Energy Procedia* **2011**, 4, 562 (b) Merel, J.; Clause, M.; Meunier, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 209.
- (12) (a) Ishibashi, M.; Ota, H.; Akutsu, N.; Umeda, S.; Tajika, M.; Izumi, J.; Yasutake, A.; Kabata, T.; Kageyama, Y. *Energy Convers. Manage.* **1996**, 37, 929 (b) Mulgundmath, V.; Tezel, F. H. *Adsorption* **2010**, 16, 587.
- (13) (a) House, K. Z.; Harvey, C. F.; Aziz, M. J.; Schrag, D. P. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 193 (b) Rubin, E. S. C., C.; Rao, A. B. *Energy Policy* **2007**, 35.
- (14) Ritter, S. *Chem. Eng. News* **2007**, 85, 7.
- (15) da Silva, E. F.; Svendsen, H. F. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2007**, 1, 151.
- (16) Cejka, J. C., A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim: Germany, 2010.
- (17) (a) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 1095 (b) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 3893 (c) Ghoufi, A.; Gaberova, L.; Rouquerol, J.; Vincent, D.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 119, 117 (d) Himeno, S.; Tomita, T.; Suzuki, K.; Yoshida, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 98, 62 (e) Kusakabe, K.; Kuroda, T.; Murata, A.; Morooka, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 649.
- (18) Zhang, J.; Webley, P. A.; Xiao, P. *Energy Convers. Manage.* **2007**, 49, 346.
- (19) (a) Li, G.; Xiao, P.; Webley, P.; Zhang, J.; Singh, R.; Marshall, M. *Adsorption* **2008**, 14, 415 (b) Li, G.; Xiao, P.; Webley, P. A.; Zhang, J.; Singh, R. *Energy Procedia* **2009**, 1, 1123.
- (20) Konduru, N.; Lindner, P.; Assaf-Anid, N. M. *AIChE J.* **2007**, 53, 3137.
- (21) Plaza, M. G.; Garcia, S.; Rubiera, F.; Pis, J. J.; Pevida, C. *Chem. Eng. J.* **2010**, 163, 41.
- (22) (a) Jadhav, P. D.; Chatti, R. V.; Biniwale, R. B.; Labhsetwar, N. K.; Devotta, S.; Rayalu, S. S. *Energy Fuels* **2007**, 21, 3555 (b) Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J. J. *Fuel* **2007**, 86, 2204 (c) Plaza, M. G.; Pevida, C.; Arias, B.; Casal, M. D.; Martin, C. F.; Feroso, J.; Rubiera, F.; Pis, J. J. *J. Environ. Eng.* **2009**, 135, 426.
- (23) T., Y. R. *Gas Separation by Adsorption Processes*; Butterworth: Stoneham, 1978.
- (24) Natarajan, S.; Mandal, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4798.
- (25) (a) Corma, A.; Garcia, H.; Llabres i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4606 (b) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7502 (c) Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191 (d) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2334 (e) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 3042 (f) Lee, J. Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. B. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450 (g) Morris, R. E.; Wheatley, P. S.

- Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966 (h) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- (26) (a) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 796 (b) D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058 (c) Li, J.-R.; Ma, Y.-G.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.-M.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791 (d) Thiruvengatachari, R.; Su, S.; An, H.; Yu, X. X. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2009**, *35*, 438.
- (27) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
- (28) (a) Ferey, G.; Serre, C.; Devic, T.; Maurin, G.; Jobic, H.; Llewellyn, P. L.; De Weireld, G.; Vimont, A.; Daturi, M.; Chang, J.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 550 (b) Keskin, S.; van Heest, T. M.; Sholl, D. S. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 879 (c) Ma, S.; Zhou, H.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44.
- (29) Dietzel, P. D. C.; Johnsen, R. E.; Fjellvaag, H.; Bordiga, S.; Groppo, E.; Chavan, S.; Blom, R. *Chem. Commun.* **2008**, 5125.
- (30) Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970.
- (31) Liu Y., W. Z. U., Zhou H. *Greenhouse Gas Sci. Technol.* **2012**, *2*.
- (32) Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K. H.; Boyd, P. G.; Alavi, S.; Woo, T. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1826.
- (33) (a) Ohrstrom, L. L., K. *Molecular Based Materials: The Structural Network Approach*, 2005 (b) O'Keeffe, M.; Eddaoudi, M.; Li, H.; Reineke, T.; Yaghi, O. M. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3 (c) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705.
- (34) O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675.
- (35) (a) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1311 (b) Galli, S.; Masciocchi, N.; Colombo, V.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Lopez-Garzon, F. J.; Domingo-Garcia, M.; Fernandez-Morales, I.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1664 (c) Masciocchi, N.; Galli, S.; Colombo, V.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Seyyedi, B.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7902 (d) Quartapelle Procopio, E.; Linares, F.; Montoro, C.; Colombo, V.; Maspero, A.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7308.
- (36) (a) Lozan, V.; Solntsev, P. Y.; Leibelng, G.; Domasevitch, K. V.; Kersting, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3217 (b) Maspero, A.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Palmisano, G. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 956.
- (37) Gross, R. S.; Guo, Z.; Dyck, B.; Coon, T.; Huang, C. Q.; Lowe, R. F.; Marinkovic, D.; Moorjani, M.; Nelson, J.; Zamani-Kord, S.; Grigoriadis, D. E.; Hoare, S. R. J.; Crowe, P. D.; Bu, J. H.; Haddach, M.; McCarthy, J.; Saunders, J.; Sullivan, R.; Chen, T.; Williams, J. P. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5780.
- (38) Jagtap, P. G.; Baloglu, E.; Southan, G. J.; Mabley, J. G.; Li, H.; Zhou, J.; Van Duzer, J.; Salzman, A. L.; Szabo, C. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 5100.
- (39) (a) Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2573 (b) Li, N. H.; Frechet, J. M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1100.
- (40) Raiford, L. C.; Colbert, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 1454.
- (41) Choi, H. J.; Dinca, M.; Dailly, A.; Long, J. R. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 117.
- (42) Colthup N. B.; Daly, L. H. W., S.E. *Introduction to IR and Raman spectroscopy*. New York, 1975.
- (43) Zecchina, A.; Cerruti, L.; Coluccia, S.; Borello, E. *J. Chem. Soc.* **1967**, 1363.
- (44) Biswas, S.; Ahnfeldt, T.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9518.
- (45) Arstad, B.; Fjellvaag, H.; Kongshaug, K. O.; Swang, O.; Blom, R. *Adsorption* **2008**, *14*, 755.
- (46) Diaz, E.; Ordonez, S.; Vega, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *305*, 7.
- (47) 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.
- (48) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (49) (a) Wang, Q. M.; Shen, D.; Bulow, M.; Lau, M. L.; Deng, S.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217 (b) Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V.; Bulow, M.; Wang, Q. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713 (c) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81 (d)

- Dathe, H.; Peringer, E.; Roberts, V.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 753
(e) Alaerts, L.; Seguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 7353 (f) Krawiec, P.; Kramer, M.; Sabo, M.; Kunschke, R.; Froede, H.; Kaskel, S. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8*, 293.
- (50) Chen, B.; Xiang, S.; Qian, G. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115.
- (51) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784.
- (52) Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Ferey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144.
- (53) Navarro, J. A. R.; Barea, E.; Rodriguez-Dieguez, A.; Salas, J. M.; Ania, C. O.; Parra, J. B.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3978.
- (54) (a) Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martin-Martinez, J. M.; Molina-Sabio, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. *Langmuir* **1987**, *3*, 76 (b) Setoyama, N.; Suzuki, T.; Kaneko, K. *Carbon* **1998**, *36*, 1459.
- (55) Mofarahi, M.; Khojasteh, Y.; Khaledi, H.; Farahnak, A. *Energy* **2008**, *33*, 1311.
- (56) Garcia-Espana, E.; Gavina, P.; Latorre, J.; Soriano, C.; Verdejo, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5082.
- (57) Liu, J.; Wang, Y.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Willis, R. R.; Le Van, M. D. *Langmuir* **2010**, *26*, 14301.
- (58) 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.
- (59) (a) Kizzie, A. C.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Langmuir* **2011**, *27*, 6368 (b) Liu, J.; Benin, A. I.; Furtado, A. M. B.; Jakubczak, P.; Willis, R. R.; LeVan, M. D. *Langmuir* **2011**, *27*, 11451 (c) Soubeyrand-Lenoir, E.; Vagner, C.; Yoon, J. W.; Bazin, P.; Ragon, F.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Chang, J.-S.; Llewellyn, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10174.

CONCLUSIONES

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se centra en dos de las posibles aplicaciones más importantes en las que se sitúan actualmente los polímeros de coordinación porosos: *i*) purificación del aire (Capítulo 2); *ii*) separación de gases de interés industrial y medioambiental (Capítulo 3). Con este fin, se ha demostrado que es posible diseñar y sintetizar PCPs con propiedades estructurales que los hacen adecuados para este tipo de aplicaciones.

En el capítulo 2, se detalla la síntesis y la caracterización de MOFs robustos con propiedades hidrofóbicas para su posible aplicación en la captura de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y que, podrían implementarse en sistemas avanzados de purificación de aire (membranas, filtros de máscaras de gas y tejidos protectores).

En concreto, se ha preparado y caracterizado un PCP, análogo estructuralmente al MOF-5, de fórmula $[Zn_4O(4\text{-carboxi-3,5-dimetilpirazol})_3]$ ($[Zn_4O(\text{dmcapz})_3]$) y una serie isoreticular de MOFs de fórmula general $[Ni_8(OH)_4(OH_2)_2(L)_6]$ (H_2L1 = ácido 1*H*-pirazol-4-carboxílico; H_2L2 = ácido 4-(1*H*-pirazol-4-il)benzoico, H_2L3 = 4,4'-benceno-1,4-diilbis(1*H*-pirazol); H_2L4 = 4,4'-buta-1,3-diino-1,4-diilbis(1*H*-pirazol), H_2L5 = 4,4'-(benceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), H_2L5-CH_3 = 4,4'-(2,5-dimetilbenceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), H_2L5-CF_3 = 4,4'-(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil)diidietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol)). Se ha demostrado que el uso de ligandos orgánicos con grupos pirazolato ha sido decisivo a la hora de sintetizar estructuras muy estables, gracias a la naturaleza más robusta de los enlaces de coordinación M–N(pirazolato) en comparación con los enlaces de coordinación M–O(carboxilato), que se encuentran típicamente en la mayoría de los PCPs sintetizados. De hecho, todos los compuestos aislados muestran una elevada estabilidad térmica (>300°C) y química (estables en disolventes orgánicos comunes a reflujo, en agua y en disoluciones ligeramente ácidas o básicas), así como algunos de ellos presentan, también, una elevada

estabilidad mecánica cuando son sometidos a presiones superiores a 0.2 GPa - $[\text{Ni}_8(\text{L4})_6]$ ($\text{L4} = 4,4'$ -buta-1,3-diino-1,4-diilbis(1*H*-pirazol)) es estable incluso cuando es sometido a una presión de 0.4 GPa-.

Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que la longitud y la funcionalización de los ligandos, tiene un impacto significativo sobre el tamaño y la polaridad de los poros, sobre la estabilidad de la red y, consecuentemente, sobre las propiedades funcionales de la misma. En este sentido, debe destacarse, que a pesar de que todas las especies presentan en mayor o menor medida propiedades hidrofóbicas, el MOF $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ ($\text{L5-CF}_3 = 4,4'$ -(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil]diitino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol)), que contiene grupos funcionales trifluorometilo altamente apolares, es el único que presenta propiedades superhidrofóbicas, que superan incluso a las de los mejores carbones activos.

En vista de las propiedades hidrofóbicas de las especies presentadas en el capítulo 2, se ha estudiado su posible aplicación práctica en procesos de purificación de aire simulando condiciones ambientales reales en las que siempre va a existir humedad y, por tanto, las moléculas de agua van a ser un fuerte competidor del adsorbato de interés. En concreto, se ha estudiado la eficiencia de estos sistemas en la captura de compuestos orgánicos tóxicos entre los que se incluyen análogos de agentes de guerra química -dietilsulfuro (DES, modelo del gas Mostaza) y diisopropilfluorofosfato (DIFP, modelo del gas Sarín)-. Asimismo, y con el fin de establecer la validez de los resultados, éstos se han comparado con el carbón activo de alta hidrofobicidad Blücher-101408, que constituye la base de los sistemas de filtrado Saratoga® de última generación, y con el PCP $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$, que se caracteriza por la presencia de centros de coordinación insaturados. Los resultados obtenidos demuestran que la hidrofobicidad de estos materiales afecta decisivamente a su capacidad para capturar eficientemente DES en condiciones operativas extremas (80% de humedad relativa), por lo que el PCP más hidrofóbico $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ ($\text{L5-CF}_3 = 4,4'$ -(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil]diitino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol))) muestra el mejor comportamiento, similar al obtenido para el carbón activo Blücher-101408. Por otra parte, se ha comprobado que la

hidrofobicidad de estos PCPs no es tan determinante en su eficiencia frente a la captura de DIFP en las condiciones de humedad anteriores, sino que, en este caso, el tamaño de las cavidades de la matriz porosa es realmente el factor clave que determina la eficiencia de la interacción entre el PCP y el adsorbato de interés. De hecho, el MOF $[Zn_4O(dmcapz)_3]$ es el que presenta una interacción más eficiente con el DIFP, incluso en presencia de humedad extrema, superando el comportamiento del carbón activo Blücher-101408.

El capítulo 3 se centra en el estudio del efecto de la funcionalización mediante métodos pre-sintéticos y post-sintéticos de MOFs, para su aplicación en procesos de separación de gases de interés industrial y medioambiental.

Así, se ha demostrado que es posible llevar a cabo con éxito el diseño y la funcionalización pre-sintética del ligando espaciador, H_2BDP (1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno), con diferentes grupos funcionales polares ($X = NO_2, NH_2, OH$), para obtener dos series isoestructurales de PCPs $MBDP_X$ ($M = Zn^{2+}, Ni^{2+}$). Para cada una de las series aisladas $MBDP_X$, se ha estudiado el efecto de la funcionalización de los ligandos frente a la capacidad y selectividad de adsorción de CO_2 de mezclas de gases complejas. De los resultados obtenidos, se deduce que, la funcionalización de los ligandos no mejora la selectividad de adsorción de los PCPs en la resolución de mezclas complejas de gases con propiedades físico-químicas similares (CO_2/C_2H_2 , ambos son polares y tienen tamaño y forma similar). Sin embargo, esta estrategia si es adecuada para la resolución de mezclas de gases que contienen moléculas con polaridades diferentes (N_2/CO_2 ; CH_4/CO_2). Asimismo, se ha demostrado que la capacidad de adsorción del CO_2 se ve claramente incrementada por la introducción de grupos NH_2 en los espaciadores orgánicos de las matrices porosas gracias a la formación de enlaces de hidrógeno con el adsorbato.

Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que la funcionalización post-sintética llevada a cabo sobre el conocido MOF $[Cu_3(btc)_2]$ (HKUST-1), introduciendo aminas bifuncionales (etano-1,2-diamina, 3-(aminometil)piridina y 4-(aminometil)piridina) en los centros metálicos $Cu(II)$ con posiciones de coordinación insaturadas, permite también mejorar las propiedades selectivas de las matriz porosa frente a la captura de CO_2 . Los resultados revelan que, la

especie funcionalizada con la 3-(aminometil)piridina sufre un aumento significativo de la capacidad de adsorción de CO₂ así como, de la selectividad de adsorción de CO₂ frente a H₂O, en comparación con la especie sin funcionalizar.

En definitiva, en esta Tesis Doctoral, se ha demostrado que los estudios de adsorción avanzados (medidas de isothermas de adsorción, medidas de cromatografía de gas inversa a temperatura variable y de curvas de ruptura y medidas de cinéticas de adsorción del adsorbato de interés) son adecuadas para determinar la potencial aplicación práctica de los MOFs en procesos de separación y captura de gases de interés industrial y ambiental simulando condiciones operativas reales. Asimismo, se ha puesto de manifiesto claramente que es posible modular las propiedades adsorbentes de los MOFs llevando a cabo funcionalizaciones pre-sintéticas o post-sintéticas de las matrices porosas consiguiendo mejorar, en algunos casos, las propiedades de otros materiales porosos convencionales (ej. carbones activos). Este hecho abre una puerta hacia la investigación de nuevos polímeros de coordinación porosos avanzados que sustituyan a los materiales clásicos en sus aplicaciones convencionales, disminuyendo así los costes y, en definitiva, mejorando los procesos.

CONCLUSIONS

This PhD Thesis focuses on two of the most important applications of porous coordination polymers: *i*) air purification (Chapter 2); *ii*) gas separation for industrial and environmental applications (Chapter 3). To this end, it has been proved that is possible to design and to synthesize PCPs with certain structural properties that make them suitable for such applications.

Chapter 2 details the synthesis and characterization of robust hydrophobic MOFs for their potential application in the capture of volatile organic compounds (VOCs). These materials could be implemented in advanced air purification systems (membranes, filters gas masks and protective tissues).

Specifically, we have prepared and characterized an analogue of MOF-5, with formula $[Zn_4O(4\text{-carboxy-3,5-dimethylpyrazol})_3]$ ($[Zn_4O(\text{dmcapz})_3]$) and an isorecticular series of MOFs named $[Ni_8(OH)_4(OH_2)_2(L)]$ (shortened as $[Ni_8(L)_6]$) ($H_2L1 = 1H\text{-pyrazole-4-carboxylic acid}$; $H_2L2 = 4\text{-}(1H\text{-pyrazole-4-yl})\text{benzoic acid}$; $H_2L3 = 4,4'\text{-benzene-1,4-diy}lbis(1H\text{-pyrazole})$, $H_2L4 = 4,4'\text{-buta-1,3-diyne-1,4-diy}lbis(1H\text{-pyrazole})$; $H_2L5 = 4,4'\text{-}(benzene-1,4-diyldiethyne-2,1-diy}l)bis(1H\text{-pyrazole})$; $H_2L5\text{-CH}_3 = 4,4'\text{-}(2,5\text{-dimethylbenzene-1,4-diyldiethyne-2,1-diy}l)bis(1H\text{-pyrazole})$, $H_2L5\text{-CF}_3 = 4,4'\text{-}([2,5\text{-bis(trifluoromethyl)benzene-1,4-diy}l)diethyne-2,1-diy}l)bis(1H\text{-pyrazole})$). It has been proved that the use of organic ligands with pyrazolate groups has been decisive to obtain very stable structures, due to the robustness of the M–N(pyrazolate) coordination bonds compared with the M–O(carboxylate) ones, which are typically found in most of the reported PCPs. In fact, all isolated compounds show high thermal and chemical stability ($> 300\text{ }^\circ\text{C}$ and stable in common organic solvents under reflux, in water and in slightly acidic or basic solutions) stability. Some of them also present high mechanical stability after the application of pressures up to 0.2 GPa $[Ni_8(L4)_6]$ ($H_2L4 = 4,4'\text{-buta-1,3-diyne-1,4-diy}lbis(1H\text{-pyrazole})$) is even stable up to 0.4 GPa).

Moreover, it has been shown that the length and the functionalization of the ligands, has a significant impact on the size and polarity of the pores, on the stability of the network and, consequently, on its functional properties. In this regard, it should be noted that, although all the species are more or less hydrophobic, the MOF $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ ($\text{L5-CF}_3 = 4,4'\text{-}[\text{2,5-bis(trifluoromethyl)benzene-1,4-diyl}]$ diethyne-2,1-diyl}bis(1*H*-pyrazole)), that contains the highly non polar trifluoromethyl functional groups, is the only one with superhydrophobic properties, that even beats those of the best activated carbons.

Considering the hydrophobic properties of the above mentioned species, we have studied their potential practical application in air purification processes simulating real environmental conditions, where moisture is always present as a strong competitor of the target adsorbate during the adsorption process. Specifically, we have studied the efficiency of these systems in the capture of harmful organic volatile compounds including analogues of chemical warfare agents -diethylsulfide (DES, Mustard gas model) and diisopropylfluorophosphate (DIFP, Sarin gas model)-. Moreover, in order to assess the significance of the results, they were compared with the highly hydrophobic activated carbon Blücher-101408, which is at the basis of last generation Saratoga® filtering systems, and the $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ PCP, with coordinative unsaturated open metal sites. The results demonstrated that the hydrophobicity of these materials decisively affects their ability to efficiently capture DES in extreme operating conditions (80% relative humidity), so that the most hydrophobic PCP $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2(\text{L5-CF}_3)_6]$ ($\text{L5-CF}_3 = 4,4'\text{-}[\text{2,5-bis(trifluoromethyl)benzene-1,4-diyl}]$ diethyne-2,1-diyl}bis(1*H*-pyrazole)), shows the best behaviour, compared to that obtained for the activated carbon Blücher-101408. Moreover, it was found that the hydrophobicity of these PCPs is not so critical in the efficient capture of DIFP under moisture, but in this case, the size of the cavities of the porous framework is actually the key factor that determines the efficiency of the interaction between the PCP and the adsorbate of interest. In fact, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ presents the most efficient interaction with DIFP, even under extreme moist conditions, overcoming the performance of activated carbon Blücher-101408.

Chapter 3 is focused on the study of the effect of pre-synthetic and post-synthetic functionalisation on MOFs, for their use in gas separation processes of industrial and environmental interest.

Thus, it has been proved that is possible to successfully perform the design and pre-synthetic functionalisation of the organic ligand 1,4-bis(1*H*-pyrazol-4-yl)benzene (H₂BDP), with different polar functional groups (X = -H, -NO₂, -NH₂, -OH), to obtain two series of isorecticular pyrazolate-based frameworks MBDP_X (M = Ni²⁺, Zn²⁺). For each isolated series MBDP_X, we have studied the effect of the functionalisation of the ligands against their capacity and selectivity towards CO₂ adsorption from complex gas mixtures.

The results show that functionalisation does not improve the adsorption selectivity of these MOFs in mixtures of gases with similar physicochemical properties (i.e. CO₂/C₂H₂, both are polar and have similar size and shape). However, this strategy is suitable for the resolution of gas mixtures containing molecules with highly differentiated polarities (i.e. N₂/CO₂ or CH₄/CO₂). Thus, it has been shown that CO₂ adsorption capacity is clearly increased in such materials containing the -NH₂ substituent due to the formation of hydrogen bonds with the adsorbate.

On the other hand, it has been revealed that post-synthetic functionalisation on the well-known MOF [Cu₃(btc)₂] (HKUST-1), by introducing bifunctional amines ((ethane-1,2-diamine, 3-(aminomethyl)pyridine y 4-(aminomethyl)pyridine) in the unsaturated Cu(II) open metal sites, can also enhance the selectivity for CO₂ capture.

The results show that, the species containing 3-(aminomethyl)pyridine undergo a significant increase in their CO₂ adsorption capacity and selectivity even in presence of H₂O, in comparison with the non functionalised PCP.

In conclusion, in this PhD Thesis, it has been shown that advanced adsorption studies (adsorption isotherm measurements, pulse gas chromatography and measurement of breakthrough curves and adsorption kinetics of volatile organic compounds) are suitable for determining the potential practical application of MOFs in gas capture and separation processes of

industrial and environmental interest, simulating real operative conditions. It has also been clearly demonstrated that it is possible to modulate the adsorptive properties of MOFs by pre-synthetic or post-synthetic functionalisation on the porous frameworks getting, in some cases, materials with improved properties compared to conventional porous materials (e.g. activated carbons). This fact paves the way for the research of new advanced porous coordination polymers to replace traditional materials in conventional applications, thereby reducing costs and improving processes.

Anexos

ANEXO A. Detalles experimentales

ANEXO B. Lista de publicaciones
relacionadas con esta Tesis Doctoral

Anexo A

Detalles experimentales



A1. MATERIALES

Compuestos presentados en la Tesis doctoral:

[Zn₄O(dmcapz)₃]: [Zn₄O(4-carboxi-3,5-dimetilpirazol)₃]

[Ni₈(L)₆]: [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(L)₆] donde, L:

H₂L1 = ácido 1*H*-pirazol-4-carboxílico; **H₂L2** = ácido 4-(1*H*-pirazol-4-il)benzoico, **H₂L3** = 4,4'-benceno-1,4-diilbis(1*H*-pirazol); **H₂L4** = 4,4'-buta-1,3-diino-1,4-diilbis(1*H*-pirazol), **H₂L5** = 4,4'-(benceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), **H₂L5-CH₃** = 4,4'-(2,5-dimetilbenceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol), **H₂L5-CF₃** = 4,4'-(2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil]dielino-2,1-diil)bis(1*H*-pirazol).

[MBDP_X]: **M**= Zn²⁺, Ni²⁺; **H₂BDP**= (1,4-bis (1*H*-pirazol-4-il) benceno); **X**= NO₂, NH₂, OH.

[Cu₃(btc)₂]: Cu₃(benceno-1,3,5-tricarboxilato)₂(H₂O)₃

[Cu₃(btc)₂]_{@en}: Cu₃(btc)₂(etano-1,2-diamina)_{2.4}

[Cu₃(btc)₂]_{@3pico}: Cu₃(btc)₂(3-(aminometil)piridina)₂

[Cu₃(btc)₂]_{@4pico}: Cu₃(btc)₂(4-(aminometil)piridina)_{1.5}

A2. MÉTODOS

Análisis elemental. La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de los MOFs **[Zn₄O(dmcapz)₃]**, serie **[Ni₈(L)₆]** y serie **[Cu₃(btc)₂]_{@amina}** 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. En el caso de la serie **[MBDP_X]**, los análisis elementales se registraron en un equipo PERKIN ELMER CHN ANALYZER 2400 SERIES II, de la Università dell'Insubria en Como.

Análisis por espectroscopía 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) para el **[Zn₄O(dmcapz)₃]** y las series **[Ni₈(L)₆]** y **[Cu₃(btc)₂]_{@amina}** (empleando KBr como medio dispersante en las pastillas) y SHIMADZU FTIR-21 PRESTIGE (Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Universidad de Insubria), en el caso de la

ANEXO A

serie **[MBDP_X]** (las muestras se mezclaron con nujol para formar una emulsión y, posteriormente, la pastilla obtenida fue soportada entre dos placas de KBr).

Análisis termogravimétrico. Los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido de los compuestos **[Zn₄O(dmcapz)₃]** y de las series **[Ni₈(L)₆]** y **[Cu₃(btc)₂]**@amina 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 °C min⁻¹, disponible en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. En el caso de la serie **[MBDP_X]**, se llevaron a cabo medidas simultáneas de análisis de TG y DSC sobre cada una de las muestras, que se realizaron en un NETZSCH STA 409PC LUXX (Universidad de Insubria), bajo atmósfera de N₂ y con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta los 900 °C.

Medidas de difracción de rayos X en polvo. Los datos de difracción de rayos X en polvo de **[Zn₄O(dmcapz)₃]** y de las series **[Ni₈(L)₆]** y **[MBDP_X]** han permitido resolver la estructura de estos compuestos. Previamente a la medida, los compuestos fueron manualmente molturados usando un mortero de ágata y, posteriormente, depositados en el orificio de un portamuestras de aluminio de fondo cero. Los datos de difracción de rayos X se midieron en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance (disponible en el Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales de la Universidad de Insubria, Como, Italia), equipado con una fuente de radiación CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), un filtro de Ni en el haz difractado y un detector lineal Lynxeye. El generador se fijó a 40 kV y 40 mA. La resolución de las estructuras cristalinas de los compuestos arriba mencionados mediante métodos computacionales *ab initio* fue llevada a cabo por el grupo del Prof. Norberto Masciocchi (Universidad de Insubria, Como, Italia). Los datos experimentales detallados referentes al registro de los difractogramas, así como de la resolución estructural se pueden consultar en los artículos correspondientes que se adjuntan como anexos.

Por otra parte, los difractogramas de DRXP de los distintos MOFs que se han medido de forma rutinaria con objeto de comprobar la pureza de fase de los materiales obtenidos en diferentes síntesis, verificar la cristalinidad de estos materiales después de los ensayos de estabilidad química o mecánica, etc. 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 ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) y un

detector Lynxeye. Antes de las medidas, los compuestos siempre se han molturado manualmente usando un mortero de ágata y, posteriormente, se han depositado en el orificio de un portamuestras de monocristal de silicio de fondo cero. Los datos se registraron en un rango 2θ de 3-35° cada 0.02° y a intervalos de tiempo de 0.5 segundos.

Medidas de termodifracción. Las medidas de termodifracción se realizaron midiendo los difractogramas de rayos X en polvo de cada una de las muestras y a temperatura variable, con el fin de determinar su respuesta estructural a cambios de temperatura. Los difractogramas se midieron en una atmósfera de aire reactiva, en un difractómetro BRUKER AXS D8 y utilizando un dispositivo para calentar la muestra fabricado por la Oficina Elettrotecnica di Tenno (Ponte Arche, Italia). Antes de llevar a cabo las medidas, las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata y, a continuación, se depositaron en un portamuestras de aluminio de fondo cero. Los difractogramas se registraron a bajo ángulo, calentando *in situ* con incrementos de temperatura de 20 °C, empezando desde temperatura ambiente (25 °C) y hasta que se observó la pérdida total de la cristalinidad del compuesto. Se llevaron a cabo refinamientos Le Bail de los datos obtenidos para confirmar la estabilidad de la estructura de estos compuestos después del proceso de calentamiento y antes de que se produjera la pérdida de cristalinidad. En el caso de la serie $[\text{Ni}_8(\text{L})_6]$, también, se hicieron ciclos consecutivos de calentamiento-enfriamiento para evaluar la estabilidad de las redes durante activaciones térmicas consecutivas en el rango 50-200°C durante cinco veces.

Ensayos de estabilidad mecánica. Se ha llevado a cabo la caracterización mediante DRXP y adsorción de N_2 a -196 °C de pastillas de, aproximadamente, 100 mg del PCP objeto de estudio obtenidas tras la aplicación de valores específicos de presión de 0.2 GPa y 0.4 GPa durante 1 minuto utilizando una prensa. A continuación, se molturaron las pastillas y se registraron los correspondientes difractogramas de rayos X en polvo (difractómetro Bruker D2-PHASER) para comprobar si la cristalinidad de este PCP se había modificado. Finalmente, se midieron las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196 °C (Micromeritics Star 3000) en el rango de bajas presiones (0-1 atm) para comprobar si el material seguía siendo poroso.

Ensayos de estabilidad química. Se investigó agitando 20 mg del PCP objeto de estudio en 20 mL de disoluciones acuosas a distinto pH y en disolventes orgánicos comunes (agua, metanol, ciclohexano, benceno) a temperatura ambiente y a reflujo durante diferentes períodos de tiempo. La evaluación de la estabilidad del

ANEXO A

[Zn₄O(dmcapz)₃] frente a la hidrólisis se llevó a cabo mediante el estudio de la evolución de una suspensión de 100 mg de muestra en 25 mL de agua a 80 °C. Después de cada ensayo, se filtró la disolución y se registró el correspondiente difractograma de RX en polvo del sólido (difractómetro Bruker D2-PHASER) con el fin de comprobar si éste se había modificado después del tratamiento químico.

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 y/o volumen de poros, 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) y Langmuir permitieron determinar el área superficial específica de cada una de las muestras mediante las isotermas de N₂ a -196 °C. Por otro lado, en el caso de la serie **[MBDP_X]**, se midieron las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C, con el fin de poder calcular el volumen de microporos utilizando la ecuación de Dubinin- Radushkevich. Antes de llevar a cabo las medidas, las muestras se activaron mediante calentamiento - **[Zn₄O(dmcapz)₃]** (120 °C, 7 h); **[Ni₈(L)₆]** (130 °C y 7 h); **[MBDP_X]** (180 °C y 12 h); **[Cu₃(btc)₂]** (180 °C, 7 h); **[Cu₃(btc)₂]**@en, **[Cu₃(btc)₂]**@3pico y **[Cu₃(btc)₂]**@4pico (120 °C, 7 h)- y desgasificación a 10⁻¹ Pa. En el caso de la serie **[Ni₈(L)₆]**, las muestras habían sido intercambiadas previamente con CH₂Cl₂ durante 7 h.

Medidas de adsorción de vapor de agua. Para verificar el efecto de la humedad sobre los PCPs (**[Zn₄O(dmcapz)₃]**) y (**[Ni₈(L)₆]**) sintetizados por nuestro grupo de investigación, así como sobre los carbones activos suministrados por Blücher, se midieron sus isotermas de adsorción de agua a 25 °C en un equipo Hydrosorb 1000 de QUANTACHROME, de la Universidad Técnica de Dresde (Alemania). Además, se llevaron a cabo varios ciclos de adsorción-desorción con el fin de comprobar la estabilidad de estos materiales frente a la hidrólisis. Antes de las medidas, las muestras se activaron durante 7 horas a 120 °C (**[Zn₄O(dmcapz)₃]**) o 12 horas a 130 °C (**[Ni₈(L)₆]** y carbones activos) y desgasificaron a 10⁻¹ Pa.

Empaquetamiento de los MOFs en las columnas cromatográficas y acondicionamiento de las mismas. Para evitar caídas de presión en la columna, no se han utilizado las muestras pulverulentas obtenidas tras los procesos de síntesis, sino que éstas han sido tratadas previamente de la siguiente forma:

[Zn₄O(dmcapz)₃], **HKUST-1** y serie **[MBDP_X]** se emulsionaron con un 10% de almidón y agua. El disolvente de la emulsión se eliminó a vacío y, se obtuvo una pasta sólida que se molturó sobre un tamiz con luz de malla de 0.5 mm (**[Zn₄O(dmcapz)₃]**, **HKUST-1**) o 0.1 mm (**[MBDP_X]**). Los *pellets* obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en polvo y medida de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Estas medidas demostraron que los materiales mantenían su cristalinidad y su porosidad.

[Ni₈(L4)₆], **[Ni₈(L5)₆]** y **[Ni₈(L5-CF₃)₆]** se mezclaron con arena antes de rellenar la columna (70 % de arena y 30 % de MOF). Este procedimiento no fue necesario para el carbón activo Blücher-101408, que se usó tal y como se recibió.

[Cu₃(btc)₂] y **[Cu₃(btc)₂]_{@3pico}** fueron compactadas por presión con el objetivo de agregar las partículas de pequeño tamaño. Se utilizaron 100 mg de cada muestra y se fabricaron pastillas con un diámetro de 1 cm y 1 mm de grosor por aplicación de presión que, posteriormente, fueron molturadas con un tamiz hasta obtener esferas de 0.1 mm de tamaño.

A continuación, se procedió al empaquetamiento del material objeto de estudio dentro de las columnas de vidrio cromatográficas (0.4 cm diámetro interno × 15 cm longitud). Por último, se acondicionó la columna haciéndole pasar un flujo de He (30 mL min⁻¹) y se termostató a la temperatura deseada (180 °C para el **[Zn₄O(dmcapz)₃]** y **HKUST-1** y 303 °C para la serie **[Ni₈(L5)₆]** y los carbones activos) durante 12 h, dentro del horno de un cromatógrafo de gases. Las masas secas de las especies utilizadas en cada una de las columnas son: **[Zn₄O(dmcapz)₃]** 0.500 g, **HKUST-1** 0.975 g, **[Ni₈(L4)₆]** 0.341 g, **[Ni₈(L5)₆]** 0.261 g, **[Ni₈(L5-CF₃)₆]** 0.347 g, **B-101408** 0.905 g, **[NiBDP]** 0.466 g, **[NiBDP-NH₂]** 0.326 g, **[NiBDP-NO₂]** 0.641 g, **[NiBDP-OH]** 0.484 g, **[ZnBDP]** 0.378 g, **[ZnBDP-NH₂]** 0.306 g, **[ZnBDP-NO₂]** 0.403 g, **[ZnBDP-OH]** 0.400 g, **[Cu₃(btc)₂]** 0.605 g, **[Cu₃(btc)₂]_{@3pico}** 0.929 g.

Medidas de cromatografía de gases en fase inversa a temperatura variable. La medida de adsorción de gas a cubrimiento cero fue llevada a cabo usando la técnica de cromatografía de gases en fase inversa,¹ 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.

ANEXO A

Serie **[Ni₈(L)₆]**. Estudio de la selectividad de adsorción de compuestos orgánicos volátiles. Se inyectó en una columna cromatográfica que contenía el PCP objeto de estudio 0.2 µL del COV correspondiente a 1 bar de presión sobre un flujo inerte (15 mL min⁻¹) de He usado como gas portador. El tiempo de retención del VOC 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.

Serie **[MBDP_X]**, **[Cu₃(btc)₂]** y **[Cu₃(btc)₂@3pico]**. Estudio de la selectividad en la captura de CO₂ de mezclas de gases complejas. Se inyectaron mezclas complejas de gases (1 ml) a diferentes temperaturas (40-60 °C), compuestas por: 0.25 mL de cada gas: C₂H₂, H₂, CH₄ y CO₂, 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= 26 (C₂H₂), 2 (H₂), 16 (CH₄) y 44 (CO₂). El volumen muerto de la columna se calculó usando el tiempo de retención del hidrógeno como referencia. El tiempo de retención del agua se determinó usando un detector de conductividad térmica (TCD) configurado en el cromatógrafo de gases para tal fin.

Evaluación de los procesos de adsorción dinámicos de COVs. Para llevar a cabo la evaluación de la cinética de adsorción de los COVs, en condiciones dinámicas, tanto secas como húmedas, se ha desarrollado un dispositivo experimental basado en dos flujos de gases (N₂ y Ar) regulados por controladores de flujo másico (Bronkhorst), microburbujeradores y una microbalanza de alta precisión Sartorius M2P equipada con el software Sarto-Collect. El experimento consistió en medir el incremento dinámico del peso (cada 60 s) de los MOF activados (serie **[Ni₈(L)₆]**) o el carbón activo (Blücher-101408) objeto de estudio (40 mg de material) a temperatura ambiente, al exponerlos a un flujo de gas que contenía el COV objeto de estudio a la humedad relativa deseada. Para controlar la composición de DES en el flujo de gas, en el caso de condiciones secas, se burbujeó un flujo constante de Ar (4 mL min⁻¹) a través de un frasco con DES a temperatura ambiente de forma que el flujo saliente estuviera saturado de este vapor. El flujo de Ar se mezcló, a continuación, con N₂ (16 mL min⁻¹) antes de alcanzar la balanza donde se encontraba el material adsorbente. Para los experimentos en presencia de un 80 % de humedad relativa, se burbujeó el N₂ en un frasco que contenía agua destilada a temperatura ambiente. La posible condensación de agua sobre la superficie de los MOFs (tanto externa como interna) debido a la

exposición a un 80 % de humedad fue adicionalmente evaluada usando un caudal seco de Ar (4 mL min^{-1}) y un caudal húmedo de N_2 (16 mL min^{-1}).

Curvas de ruptura. Las propiedades de separación de gases de interés industrial y medioambiental de algunos MOFs fueron, además, examinadas mediante experimentos de curvas de ruptura. Las mezclas de gas se prepararon mediante controladores de flujo másico.

Estudio de la capacidad del **$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$** para la captura de COVs (benceno). En concreto, se hizo pasar sobre el **$[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$** empaquetado y activado en una columna cromatográfica una mezcla compuesta por 10 mL min^{-1} de He con 130 ppm de benceno. Posteriormente, se llevó a cabo un experimento similar en presencia de un 50% de humedad. 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: $m/z = 78$ (benceno)).

Estudio de la capacidad del **$[\text{NiBDP}]$** , **$[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$** y **$[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$** para la captura de CO_2 de una mezcla de gases compleja. Sobre la especie **$[\text{NiBDP}]$** , se hizo pasar una mezcla compleja de gases compuesta por cantidades equimoleculares de CH_4 , CO_2 , C_2H_2 (0.3 mL de cada gas). Por otro lado, para simular la fuente de emisión de gases de una planta industrial, se hicieron otros ensayos tanto en condiciones secas (flujo de 1.4 mL min^{-1} CO_2 y de 8.6 mL min^{-1} de N_2), en el rango de $0\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$, como en condiciones húmedas (burbujeando la mezcla de gases a través de un baño de agua a $100 \text{ }^\circ\text{C}$), a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando como lechos de las columnas cromatográficas los compuestos **$[\text{NiBDP}]$** , **$[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$** y **$[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$** . 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) y 18 (H_2O)).

A3. SÍNTESIS DE UNA ESTRUCTURA ROBUSTA E HIDROFÓBICA ANÁLOGA A LA DEL MOF-5

A3.1 MATERIALES

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis del ligando y del compuesto $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{dmcapz})_3]$ están disponibles comercialmente y, no necesitan tratamiento previo.

A3.2. SÍNTESIS DEL LIGANDO 4-carboxi-3,5-dimetilpirazol (H_2dmcapz)

A una disolución de 5 mL de diaceto acetato de etilo (26 mmol) en metanol (50 mL) se le adicionaron, a temperatura ambiente, 2 mL de hidracina (50-60% hidratada) y 3 mL de HCl (37%). La mezcla se puso a reflujo durante 30 minutos y, posteriormente, se concentró a vacío. A continuación, a esta disolución concentrada se le adicionaron 50 mL de agua y un poco de NaOH hasta conseguir un pH comprendido entre 7-9. El precipitado formado se filtró y el sólido blanco obtenido se suspendió en una disolución acuosa de NaOH 0.2 M (50 mL) que se puso a reflujo toda la noche. Finalmente, tras la adición de HCl (37 %) se obtuvo el producto en forma de un sólido de color blanco (2.1 g, 58 % de rendimiento). IR (KBr) 2900(br), 1674(vs), 1598(w), 1516(s), 1429(m), 1383(w), 1329(s), 1283(s), 1134(vs), 1067(w), 1011(w), 937(m), 790(s), 764(vs) cm^{-1} . ^1H NMR (DMSO- d_6): 2.28 (s, 6H), 12.26 (s). Anal. Calc. para $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_8$ (Pm = 140.14 g mol^{-1}) C, 51.42; H, 5.75; N, 19.99; encontrado C, 50.02; H, 6.35; N, 19.31.

A3.3. SÍNTESIS DEL MOF $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_3] \cdot (\text{EtOH})_3$, ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}2)_3]$).

A una disolución del ligando H_2dmcpz (4.20 g, 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 (7.83 g, 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 (6 g, 92% de rendimiento).

Anal. calc. para $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2)_3] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_3$ (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.

A4. SERIE ISORETICULAR SUPERHIDROFÓBICA DE MOFs

A4.1 MATERIALES

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis de los ligandos y de la serie isoreticular de compuestos porosos de fórmula general $[\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L})_6]_n$, están disponibles comercialmente y, no necesitan tratamiento previo.

A4.2. SÍNTESIS DE LIGANDOS

Ácido 1*H*-pirazol-4-carboxílico (H₂L1). Este ligando ha sido preparado siguiendo el método descrito en bibliografía.⁴ A una disolución de 2 mL (1.99 g, 24.2 mmol) de 4-metilpirazol en 50 mL de agua destilada se le añadió 1.5 g de NaOH a 60 °C. Por otro lado, se preparó una disolución de 11.5 g de KMnO₄ en 250 mL de agua destilada. Esta disolución fue adicionada gota a gota durante 4 horas a 80 °C a la anterior. La mezcla de reacción se calentó a 90 °C durante 1 h más y, luego se filtró en caliente. El disolvente se evaporó hasta los 100 mL y se obtuvo un precipitado puro de color blanco tras acidificar el medio a pH < 2 (1.23 g, 45 % de rendimiento). IR (KBr) 3450(s), 3269(s), 1687(m), 1657(m), 1562(m), 1502(m), 1385(m), 1315(s), 1254(m), 1184(w), 1153(w), 991(m), 945(m), 779(s), 598(m), 538(m) cm⁻¹. ¹H NMR (MeOD) δ: 8.03 (s, 2H). Anal. Calc. para C₄H₄N₂O₂ (Pm = 112.09 g mol⁻¹) C, 42.86; H, 3.60, N, 24.99; encontrado C, 42.64; H 4.07, N 24.82.

Ácido 4-(1*H*-pirazol-4-il)benzoico (H₂L2). El primer intermedio, 4-*l*-1*H*-pirazol se preparó de la siguiente manera: a una disolución de 1*H*-pirazol (4 g, 59 mmol) en agua (30 mL), se le adicionó NaOAc sólido (10.6 g, 118 mmol), manteniendo la mezcla a 60 °C hasta que todo estuvo totalmente disuelto. Seguidamente, a la mezcla formada, se le añadió gota a gota, durante aproximadamente 30 min, una disolución de I₂ (9.4 g, 37 mmol) y KI (18.4 g, 111 mmol). Tras la adición de H₂O₂ (0.7 mL, 31 mmol, 35 %), la mezcla de reacción se puso a reflujo durante 6 h. Transcurrido este periodo, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y, a continuación, se adicionó NaOH hasta la aparición de un precipitado sólido y abundante que se lavó cuidadosamente con agua. De esta manera, se obtuvo un producto sólido de color rosa balnquecino que se secó a vacío (8.52 g, 74 % de rendimiento). ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 7.54 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 13.14 (br s, 1H). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ: 57.0, 133.4, 143.9.

El segundo intermedio, 1-(1-etoxietil)-4-iodo-1*H*-pirazol, se preparó de la siguiente manera: a una disolución de 4-*l*-1*H*-pyrazole (3.2 g, 16 mmol) en tolueno (20 mL), se le

ANEXO A

adicionaron 3.98 mL de etil-vinil-éter (42 mmol) y HCl 12 N y la mezcla de reacción se agitó vigorosamente mientras se calentaba a 30 – 40 °C durante 1 h. El progreso de la reacción se siguió mediante TLC (*n*-hexano/acetato de etilo 8:2, $R_f = 0.45$). Una vez que la mezcla se enfrió, se le añadió una disolución saturada de NaHCO₃ (5 mL). La fase orgánica fue anhidrificada mediante K₂CO₃ anhidro, filtrada sobre Al₂O₃ neutra y concentrada hasta obtener un aceite amarillo (3.84 g, 90 % de rendimiento) ¹H-NMR (CDCl₃): 1.14 (t, 3H), 1.63 (d, 3H), 3.32, 3.44 (d-q, 2H), 5.49 (q, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.63 (s, 1H).

A una disolución de 1-(1-etoxietil)-4-iodo-1*H*-pirazol (2.3 g, 8.72 mmol) y ácido 4-carboxifenilborónico (1.45 g, 8.72 mmol) en EtOH (50 mL), se le adicionó K₂CO₃ sólido (3.61 g, 26.16 mmol) y Pd/C 10% (145 mg). La mezcla se puso a reflujo durante 16 horas y su progreso fue seguido mediante TLC (EtOAc, $R_f = 0.44$). Transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró sobre Celite y se secó a vacío. El residuo fue disuelto en una mínima cantidad de agua y agitado durante varios minutos. De esta forma, se obtuvo un precipitado al eliminar el agua. Tras la eliminación del agua residual, se le adicionó HCl 3M y se dejó bajo agitación. El sólido fue filtrado y recristalizado en EtOH caliente, obteniendo el H₂L2 como un sólido rosa blanquecino (2.66 g, 73 % de rendimiento). IR (KBr) 3232(vs), 2509(br), 1685(vs), 1610(s), 1493(w), 1329(m), 1269(s), 1188(w), 1151(m), 1043(w), 951(s), 856(m), 798(m), 773(s), 700(w), 639(w) cm⁻¹. ¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 7.58 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 8.00 (s, 2H). ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ: 120.7, 125.3, 128.3, 130.4, 131.5, 138, 167.6. Anal. Calc. para C₁₀H₈N₂O₂ (188.18) C, 63.82; H, 4.28; N, 14.89; encontrado C, 63.01; H, 3.88; N, 14.29.

1,4-Bis(pirazol-4-il)benceno (H₂L3). El primer intermedio, 1,4-bis(1-dimetilamino-3-dimetilimonio-prop-1-en-2-il)benceno bis(perclorato), fue preparado como previamente publicó Arnold y colaboradores.⁵ P. F. 300 °C. 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 NMR (CDCl₃) δ: 2.45 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 7.39 (s, 2H), 7.73 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 40.4 (Me), 49.5 (Me), 105.1 (C), 133.1 (C), 134.3 (C), 163.9 (CH). 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.

En un matraz de fondo redondo de 100mL, se preparó una disolución del intermedio anterior (470 mg, 0.89 mmol) en EtOH (60 mL) y se agitó vigorosamente, mientras se adicionaba gota a gota hidracina monohidratada del 98 % (95 µL, 1.96 mmol) durante 2 min. Después de permanecer a reflujo 2 h, el sólido amarillo pálido se filtró, se lavó

con MeOH (2 x 10 mL) y se secó a vacío a temperatura ambiente hasta conseguir H₂L3 puro en forma de un polvo microcristalino (172 mg, 92 % de rendimiento). Sublima a partir de los 360 °C. 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 NMR (CDCl₃) δ: 7.58 (s, 2H), 8.05 (s, 2H), 12.5 (br s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 121.9 (C), 126.3 (HC-Ph), 131.3 (C), 137.0 (HC-pz). Anal. Calc. para C₁₂H₁₀N₄ (Pm = 210.24 g mol⁻¹): C, 68.56; H, 4.79; N, 26.65; encontrado: C, 67.98; H, 4.83; N, 26.26.

4,4'-buta-1,3-diine-1,4-diilbis(1-Boc-pirazol) (Boc₂L4). El primer intermedio, 1-Boc-4-iodopirazol, fue obtenido tras la reacción del 4-iodo-1*H*-pirazol (6 g, 30.93 mmol) con (Boc)₂O (10.13 g, 46.30 mmol) en 80 mL de CH₂Cl₂ y 15 mL de Et₃N. Tras la adición de DMAP (0.30 g, 3.09 mmol), la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min, mientras se observaba el cambio de color de marrón a amarillo. El disolvente se eliminó a vacío mientras que, el sólido fue extraído con acetato de etilo (15 mL) y purificado mediante una columna cromatográfica (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 8:2), obteniendo unos cristales en forma de agujas de color amarillo (9.81 g, 98 % de rendimiento). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.61 (s, 9H), 7.70 (s, 1H), 8.12 (s, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) (DEPT) δ: 27.9 (CH₃), 61.5 (C), 86.5 (C), 134.5 (CH), 146.0 (CH), 146.6 (C).

Una vez obtenido el primer intermedio, se preparó una disolución de 1-Boc-4-iodopirazol (2.0 g, 6.86 mmol), diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) (0.39 g, 0.58 mmol) e ioduro de cobre (I) (0.13 g, 0.68 mmol) en una mezcla de Et₃N deoxigenada (40 mL) y THF seco (80 mL), que fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 15 min a 0 °C. Seguidamente, a esta disolución, se le adicionó fluoruro de tetra-*n*-butilamonio trihidratado (1.03 g, 3.92 mmol). Y a continuación, se añadió poco a poco 1,4-bis(trimetilsilil)butadiinetrimetil[4-(trimetilsilil)-1,3-butadiinil]silano (2.57 g, 8.16 mmol) dejando la mezcla agitar durante 6 h. El disolvente fue eliminado a vacío y el residuo se disolvió en acetato de etilo (25 mL) para posteriormente ser lavado con una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (15 mL × 3). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y luego, se eliminó el disolvente. El residuo fue purificado mediante una columna cromatográfica (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 8:2), y se obtuvo un polvo policristalino puro que se corresponde con el Boc₂L4 (1.07 g, 82 % de rendimiento). IR (KBr) 3240(br), 2148(m), 1684(s), 1595(w), 1506(m), 1437(s), 1219(s), 1144(s), 1047(m), 1007(m), 725(w), 544(w) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.65 (s, 18H), 7.79 (s, 2H), 8.25 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) (DEPT) δ: 27.9 (CH₃), 71.5 (C), 76.1 (C),

ANEXO A

86.5 (C), 105.2 (C), 134.5 (CH), 146.0 (CH), 146.6 (C). HRMS (ESI) Calc. para $C_{20}H_{22}N_4O_4Na$: 405.1539; encontrado 405.1532.

4,4'-(benceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1-Boc-pirazol) (Boc₂L5). Se preparó una disolución a partir del intermedio 1-Boc-4-iodopirazol (1.0 g, 3.40 mmol), con diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) (0.10 g, 0.17 mmol) y con ioduro de cobre (I) (0.03 g, 0.20 mmol) en una mezcla de Et₃N deoxigenada (8 mL) y THF seco (10 mL), que fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 5 min a temperatura ambiente. Seguidamente, a esta disolución se le adicionó gota a gota 1,4-dietinilbenceno (0.21 g, 1.70 mmol) y la mezcla de reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 3 h. El disolvente fue eliminado a vacío y el residuo se disolvió en acetato de etilo (20 mL). La disolución resultante fue lavada con una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (5 mL × 3). La fase orgánica se secó mediante Na₂SO₄ anhidro y luego, se eliminó el disolvente. El residuo fue purificado en una columna cromatográfica (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 8:2), y se obtuvieron unos pequeños cristales en forma de aguja de color blanco que se corresponden con el Boc₂L5 (0.7 g, 89 % de rendimiento). IR (KBr) 3440(br), 2218(s), 1658(vs), 1995(m), 1390(m), 1261(w), 1186(w), 1107(w), 1063(w), 1018(w), 845(w), 646(w) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.66 (s, 18H), 7.45 (s, 4H), 7.81 (s, 2H), 8.24 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) (DEPT) δ: 27.9(CH₃), 80.9 (C), 86.2 (C), 91.5 (C), 106.3 (C), 123.0 (C), 131.4 (CH), 133.1 (CH), 145.5 (CH), 147.2 (C). HRMS (NALDI) calc. para $C_{26}H_{26}N_4O_4Na$: 487.1852; encontrado 487.1863.

4,4'-(2,5-dimetilbenceno-1,4-diildietino-2,1-diil)bis(1-Boc-pirazol) (Boc₂L5-CH₃). Se preparó una disolución a partir del intermedio 1-Boc-4-iodopirazol (1.03 g, 3.5 mmol), con dicloro-bis(trifenilfosfina)paladio (II) (0.12 g, 0.18 mmol) y con ioduro de cobre (I) (0.04 g, 0.21 mmol) en una mezcla de Et₃N deoxigenada (15 mL) y THF seco (20 mL), que fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 5 min a temperatura ambiente. Seguidamente, a esta disolución se le adicionó gota a gota 1,4-dietinil-2,5-dimetilbenceno (0.27 g, 1.75 mmol), preparado previamente siguiendo el método publicado por Sonogashira,⁶ y la mezcla de reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente fue eliminado a vacío y el residuo se disolvió en acetato de etilo (20 mL) para, posteriormente, ser lavado con una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (5 mL × 3). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y luego, se eliminó el disolvente. El residuo fue purificado en una columna cromatográfica (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 8:2), y se obtuvo un polvo policristalino amarillo claro que se corresponde con el Boc₂L5-CH₃ (0.58 g, 68 % de rendimiento). IR (KBr) 3149(m), 3128(m), 2995(m), 2945(m), 2225(s),

1753(vs), 1502(s), 1433(m), 1396(s), 1292(s), 1259(m), 1149(vs), 1072(m), 1003(s), 957(s), 906(w), 843(s), 768(m) cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.65 (s, 9H), 2.40 (s, 3H), 7.31 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 8.22 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) (DEPT) δ : 19.9 (CH_3), 27.8 (CH_3), 84.1 (C), 86.2 (C), 90.5 (C), 106.6 (C), 122.7 (C), 132.5 (CH), 132.6 (CH), 137.2(C), 145.4 (CH), 146.9 (C). HRMS (TOF MS ES+). calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_4$: 487.2345; encontrado 487. 2328.

4,4'-([2,5-bis(trifluorometil)benceno-1,4-diil]dietino-2,1-diil)bis(1-Boc-pirazol)

(Boc₂L5-CF₃). Para obtener el primer intermedio, el 1,4-dietinil-2,5-bis(trifluorometil)benceno, se preparó una disolución a partir del 1,4-dibromo-2,5-bis(trifluorometil)benceno (1.65 g, 4.40 mmol), preparado a partir de bibliografía,⁷ con diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) (0.31 g, 0.44 mmol) y con ioduro de cobre (I) (0.10 g, 0.53 mmol) en una mezcla de Et_3N deoxigenada (20 mL) y THF seco (30 mL), que fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 5 min a temperatura ambiente. Seguidamente, a esta disolución se le adicionó gota a gota trimetilsililacetileno (1.25 mL, 8.88 mmol) y la mezcla de reacción se dejó agitar a temperatura ambiente durante 3 h. El disolvente fue eliminado a vacío y el residuo se disolvió en acetato de etilo (15 mL). La disolución resultante fue lavada con una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (5 mL \times 3). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y luego, se eliminó el disolvente. El residuo fue purificado en una columna cromatográfica (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 8:2), obteniendo unos pequeños cristales en forma de aguja de color blanco que se corresponden con el producto (1.6 g, 98 % de rendimiento). ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.27 (s, 18H), 7.83 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3) (DEPT) δ : -0.68 (CH_3), 98.8 (C), 105.1 (C), 121.3 (C), 122.3 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 274.3$ Hz, CF_3), 131.5 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 5.0$ Hz, CH), 134.6 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 30.8$ Hz, C).

Se preparó una disolución a partir del intermedio 1-Boc-4-iodopirazol (1.25 g, 4.23 mmol), con diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) (0.26 g, 0.36 mmol) y con ioduro de cobre (I) (0.08 g, 0.43 mmol) en una mezcla de Et_3N deoxigenada (20 mL) y THF seco (40 mL), que fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 15 min a temperatura ambiente. Seguidamente, mientras se agitaba esta disolución, se le adicionó fluoruro de tetra-*n*-butilamonio trihidratado (1.60 g, 5.18 mmol) y luego se añadió lentamente el derivado bis(trimetilsilano) (0.86 g, 2.16 mmol) y se mantuvo bajo agitación durante 5 h. Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente fue eliminado a vacío y el residuo se disolvió en acetato de etilo (25 mL) para posteriormente ser lavado con una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (10 mL \times 3). La fase orgánica se secó en

ANEXO A

Na₂SO₄ anhidro y luego, se eliminó el disolvente. El residuo fue purificado en una columna cromatográfica (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 8:2), y se aisló un polvo blanco policristalino puro que se corresponde con el Boc₂L5-CF₃ (1.08 g, 84 % de rendimiento). IR (KBr): 2987(m), 2943(w), 2231(s), 1782(vs), 1502(m), 1431(s), 1398(s), 1375(s), 1290(s), 1155(vs), 1070(m), 1007(m), 960(s), 912(w), 843(s), 766(m), 658(w) cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.68(s, 18H), 7.86 (br s, 2H), 7.92 (s, 2H), 8.32 (br s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) (DEPT) δ: 27.7 (CH₃), 86.6 (C), 86.7 (C), 88.4 (C), 105.4(C), 120.9 (C), 122.4 (q, ¹J_{C,F} = 274.3 Hz, CF₃), 131.2 (q, ³J_{C,F} = 4.9 Hz, CH), 133.6 (CH), 134.0 (q, ²J_{C,F} = 30.5 Hz, C), 145.4 (CH), 146.7 (C). HRMS (TOF MS ES+) calc. para C₂₈H₂₅N₄O₄F₆: 595.1780; encontrado 595.1780.

A4.3. SÍNTESIS DE MOFs

Procedimiento general para la preparación de [Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(L)₆]_n ([Ni₈(L)₆]). A una disolución del ligando correspondiente (0.3 mmol) en 16 mL de DMF se le adicionó una disolución de Ni(AcO)₂·4H₂O (0.4 mmol) en 4 mL de H₂O. 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 Ni₈(OH)₄(OH₂)₂(C₄N₂O₂H₂)₆(H₂O)₁₀(C₃H₇NO)_{4.5}, [Ni₈(L1)₆] (Pm = 1743.11 g mol⁻¹) C, 25.84; H, 4.13; N, 13.26; encontrado C, 26.03; H, 4.29; N, 13.29. IR (KBr): 3425(br), 1657(vs), 1543(s), 1450(m), 1298(s), 1103(w), 1053(w), 1009(w), 877(w), 793(m), 667(w), 627(w) cm⁻¹.

Anal. calc. para Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₀N₂O₂H₆)₆(H₂O)₁₃(C₃H₇NO), [Ni₈(L2)₆] (Pm = 1997.90 g mol⁻¹) C, 37.87; H, 3.88; N, 9.11; encontrado C, 37.88; H, 4.24; N, 9.23. IR (KBr): 3390(br), 1655(vs), 1608(s), 1545(m), 1394(s), 1248(m), 1186(w), 1105(w), 1051(w), 957(w), 854(w), 789(m), 714(w), 669(w) cm⁻¹.

Anal. calc. para Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₂N₄H₈)₆(H₂O)₄(C₃H₇NO)₁₁, [Ni₈(L3)₆] (Pm = 2699.01 g mol⁻¹) C, 46.72; H, 5.26; N, 18.16; encontrado C, 46.65; H, 5.10; N, 18.20. IR (KBr): 3433(br), 1655(vs), 1574(s), 1390(m), 1358(m), 1250(s), 1182(w), 1124(w), 1057(s), 958(s), 845(m), 658(w), 540(w), 505(w) cm⁻¹.

Anal. calc. para Ni₈(OH)₄(H₂O)₂(C₁₀N₄H₄)₆(H₂O)₁₁(C₃H₇NO)₁₃, [Ni₈(L4)₆] (Pm = 2802.99 g mol⁻¹) C, 42.65; H, 4.36; N, 18.84; encontrado. C, 42.68; H, 5.21; N, 17.98. IR (KBr): 3446(br), 2933(m), 2150(m), 1670(vs), 1523(m), 1390(m), 1338(w), 1257(w), 1221(m), 1173(w), 1099(m), 1065(m), 1014(w), 866(w), 787(m), 646(w), 606(w) cm⁻¹.

Anal. calc. para $\text{Ni}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{16}\text{N}_4\text{H}_8)_6(\text{H}_2\text{O})_{45}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5$, $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ ($P_m = 3323.36$ g mol⁻¹) C, 40.12; H, 5.61; N, 12.22; encontrado C, 40.06; H, 6.73; N, 12.38. IR (KBr): 3435(br), 2933(m), 1657(vs), 1491(m), 1388(m), 1255(w), 1167(w), 1103(w), 1061(w), 1018(w), 841(m), 775(w), 665(w), 646(w) cm⁻¹.

Anal. calc. para $\text{Ni}_8(\text{C}_{18}\text{N}_4\text{H}_{12})_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{12}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CH}_3)_6]$ ($P_m = 3371.77$ g mol⁻¹) C, 43.81; N, 10.38; H, 3.32; encontrado C, 43.54; N, 10.50; H, 3.63. IR (KBr): 3427(br), 2925(w), 2210(s), 1657(vs), 1547(w), 1487(m), 1439(w), 1390(m), 1344(w), 1244(w), 1167(w), 1105(w), 1061(m), 1018(m), 891(w), 852(w), 717(w), 644(w) cm⁻¹.

Anal. calc. para $\text{Ni}_8(\text{C}_{18}\text{N}_4\text{F}_6\text{H}_6)_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$ ($P_m = 3121.21$ g mol⁻¹) C, 43.10; N, 11.22; H, 1.84; encontrado C, 43.14; N, 11.44; H, 2.52. IR (KBr): 3437(br), 2937(w), 1893(w), 2198(s), 1672(vs), 1495(m), 1425(s), 1390(m), 1306(w), 1246(w), 1163(s), 1142(s), 1076(w), 1016(w), 646(w) cm⁻¹.

A4.4. RESULTADOS ADICIONALES

Gráficas para la determinación del calor isostérico de adsorción

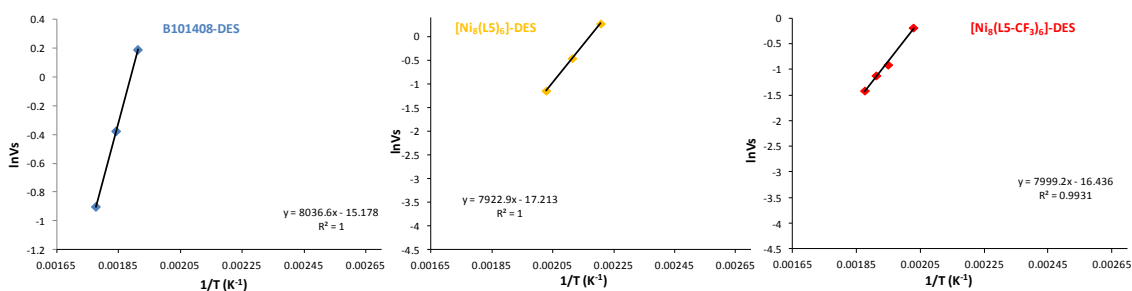


Figura A1.1. Representación gráfica de la variación del volumen de retención V_s (cm³ g⁻¹) de DES en función de la temperatura para calcular el calor isostérico de adsorción (ΔH_{ads}) de los materiales carbón activo **Blücher-101408** y MOFs $[\text{Ni}_8(\text{L5})_6]$ y $[\text{Ni}_8(\text{L5-CF}_3)_6]$.

A5. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS ESPACIADORES ORGÁNICOS PARA LA OBTENCIÓN DE PCPs ISOESTRUCTURALES

A5.1 MATERIALES

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis de los ligandos y de los compuestos

A5.2. SÍNTESIS DE LIGANDOS

2-nitro[1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno] ($H_2BDP_NO_2$). 1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno (1 g, 4.76 mmol) (preparado de acuerdo con el método especificado en la página 172) 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 solución 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 solución 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 (1.03 g, rendimiento del 85 %). 1H NMR (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 (nujol): 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 $C_{12}H_9N_5O_2$ (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.

2-amino[1,4-bis(1H-pirazol-4-il)benzeno] ($H_2BDP_NH_2$). A una suspensión de $H_2BDP_NO_2$ (0.300 g, 1.176 mmol) en DMF (5 mL), se le adicionó formato de amonio (0.370 g, 5.873 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue calentada hasta los 120 °C y se le añadió Pd/C (5%, 30 mg) en pequeñas porciones. La mezcla final se mantuvo bajo agitación a 100 °C 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 $H_2BDP_NH_2$ (250 mg, rendimiento 94%). 1H NMR (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 (nujol): 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 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (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 (4.444 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 (0.440 g, 5.176 mmol) en 4 mL de agua. Esta disolución se enfrió y se adicionó gota a gota, bajo agitación, a la solución ácida de la amina. En un matraz separado, se calentó una disolución de H_2SO_4 (3 mL) y agua (3 mL) a 110 °C y se le añadió gota a gota la solución 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 80 °C. 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 (nujol): 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 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (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.

A5.3. SÍNTESIS DE MOFs

Procedimiento general para la preparación de $[\text{NiBDP_X}]$ ($X = \text{H}, \text{NO}_2, \text{NH}_2, \text{OH}$). En un matraz Schlenk de 50 ml se disolvió $\text{H}_2\text{BDP_X}$ (0.5 mmol) en DMF (10 ml) y se calentó a 60 °C. Posteriormente, se añadió $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) a la disolución anterior y se agitó. La mezcla se dejó reaccionar durante 5 horas a reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, se recogió el sólido naranja por filtración, se lavó con metanol (3 x 10 ml) y se secó a vacío.

Anal. Calc. para $\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_4)$, $[\text{NiBDP}]$ (Pm = 436.13 g mol^{-1}): C, 49.57; H, 6.24; N, 16.06; encontrado: C, 49.02; H, 6.02; N, 16.20. IR (nujol): 1581 (s), 1270 (w), 1178 (w), 1144 (m), 1060 (s), 957 (m), 817 (vs), 723 (w) cm^{-1} .

Anal. Calc. para $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2)(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$, $[\text{NiBDP_NO}_2]$ (Pm = 522 g mol^{-1}): C, 46.00; H, 5.60; N, 18.78; encontrado: C, 45.96; H, 5.45; N, 19.28. IR (nujol):

ANEXO A

1676(vs), 1649(vs), 1571(s), 1523(s), 1256(vs), 1179(w), 1136(w), 1107(w), 1062 (s), 1006(w), 982(w), 955(w), 869(w), 837(w), 762(w), 738(w), 673(w) cm^{-1} .

Anal. Calc. para **Ni(C₁₂H₉N₅)(C₃H₇NO)(H₂O)(CH₃OH), [NiBDP_NH₂]** (Pm = 405 g mol⁻¹): C, 47.44; H, 5.47; N, 20.75; encontrado: C, 47.80; H, 5.95; N, 21.05. IR (nujol): 3437(s), 3355(s), 1654(s), 1620(w), 1573(s), 1346(w), 1262(w), 1169(w), 1134(w), 1064(s), 954(s), 855(w), 810(w), 722(w) cm^{-1} .

Anal. Calc. para **Ni(C₁₂H₈N₄O)(H₂O)₃(CH₃OH), [NiBDP_OH]** (Pm = 369 g mol⁻¹): C, 42.31; H, 4.92; N, 15.18; encontrado: C, 41.99; H, 4.81; N, 15.39. IR (nujol): 3579(s), 1619(w), 1577(s), 1269(w), 1222(w), 1175(w), 1147(w), 1064(s), 955(s), 866(w), 843(w), 813(w), 722(w) cm^{-1} .

Procedimiento general para la preparación de [ZnBDP_X] (X = H, NO₂, NH₂, OH).

En un matraz Schlenk de 50 ml se disolvió H₂BDP_X (0.5 mmol) en DMF (10 ml) y se calentó a 60 °C. A continuación, se añadió Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (0.5 mmol) a la disolución anterior con agitación. La mezcla se dejó reaccionar durante 5 horas a reflujo. Después de enfriar a temperatura ambiente, el sólido blanco se recogió por filtración, se lavó con metanol (3 x 10 ml) y se secó bajo vacío.

Anal. Calc. para **C₂₀H₃₀N₆ZnO₄ [ZnBDP]** (Pm = 483.88 g mol⁻¹): C, 49.64; H, 6.25; N, 17.37; encontrado: C, 49.23; H, 5.98; N, 17.42. IR (nujol): 1584 (s), 1350 (s), 1286 (m), 1174 (m), 1133 (s), 1056 (vs), 956 (s), 826 (vs), 723 (w) cm^{-1}

Anal. Calc. para **Zn(C₁₂H₇N₅O₂)(C₃H₇NO)₂(CH₃OH)₂(H₂O)₅, [ZnBDP_NO₂]** (Pm = 619 g mol⁻¹): C, 38.81; H, 6.35; N, 15.84; encontrado: C, 38.63; H, 6.03; N, 16.06. IR (nujol): 3350(br), 1670(vs), 1578(s), 1527(s), 1532(w), 1257(vs), 1134(w), 1092(w), 1064(s), 1012(w), 982(w), 954(w), 869(w), 847(w), 764(w), 739 (w), 722(w), 659(w), 623(w) cm^{-1} .

Anal. Calc. para **Zn(C₁₂H₉N₅)(C₃H₇NO)₂(CH₃OH)(H₂O), [ZnBDP_NH₂]** (Pm = 484.8 g mol⁻¹): C, 47.07; H, 6.03; N, 20.22; encontrado: C, 47.33; H, 5.74; N, 20.07. IR (nujol): 3409(w), 3341(w), 1675(vs), 1629(w), 1571(s), 1402(w), 1344(w), 1256(s), 1177(w), 1131(s), 1091(w), 1060(s), 1012(w), 995(w), 951(s), 856(w), 810(w), 724(w), 662(w) cm^{-1} .

Anal. Calc. para **Zn(C₁₂H₈N₄O)(C₃H₇NO)₂(CH₃OH), [ZnBDP_OH]** (Pm = 467.8 g mol⁻¹): C, 48.78; H, 5.60; N, 17.96. Found: C, 48.63; H, 5.98; N, 18.29. IR (nujol): 3470(br),

DETALLES EXPERIMENTALES

1675(vs), 1575(s), 1354(w), 1254(s), 1223(w), 1170(w), 1141(w), 1125(w), 1102(w), 1058(s), 1013(w), 955(w), 867(w), 840(w), 814(w), 720(w), 663(w), 603(w) cm^{-1} .

A5.4. RESULTADOS ADICIONALES

Gráficas para la determinación del volumen de microporos

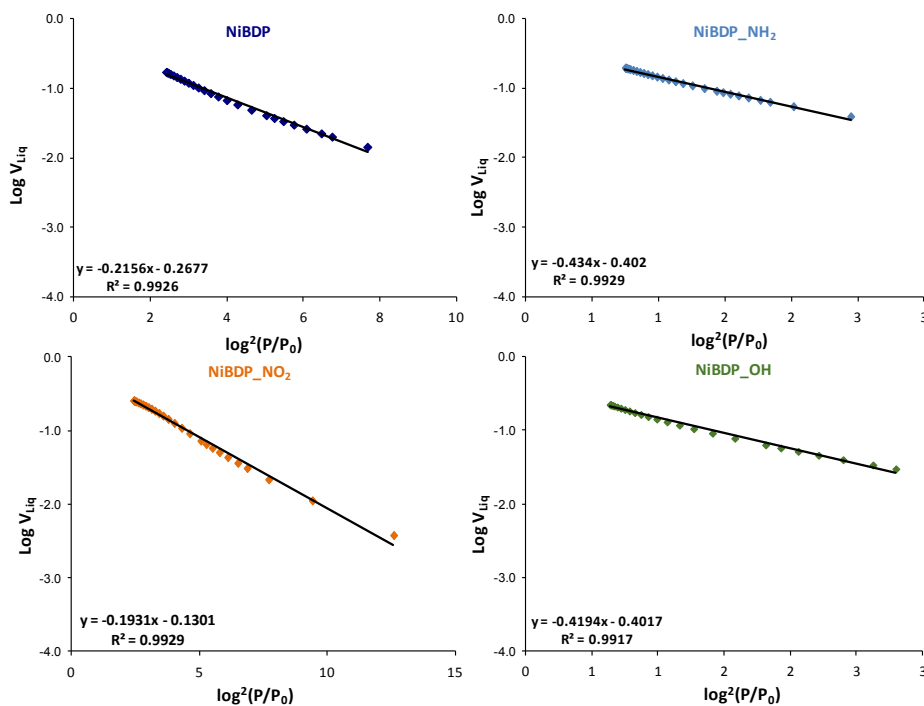


Figura A3.1. Representación gráfica de $\log V = \log V_0 - D \log^2(P/P_0)$ para calcular el volumen de microporos (V_0).

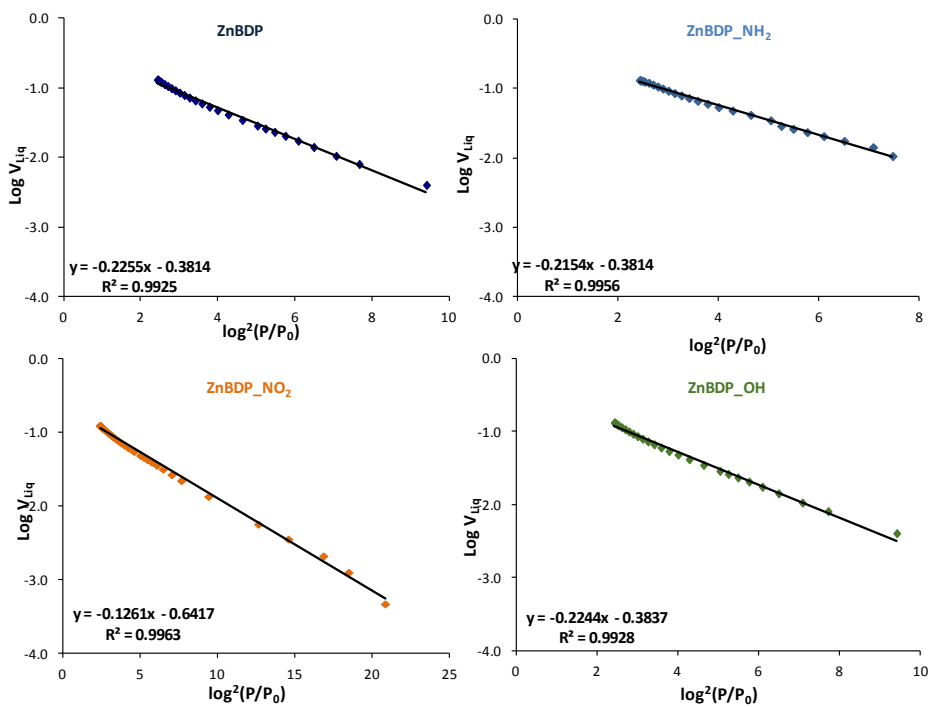


Figura A3.2. Representación gráfica de $\log V = \log V_0 - D \log^2(P/P_0)$ para calcular el volumen de microporos (V_0).

Cromatogramas

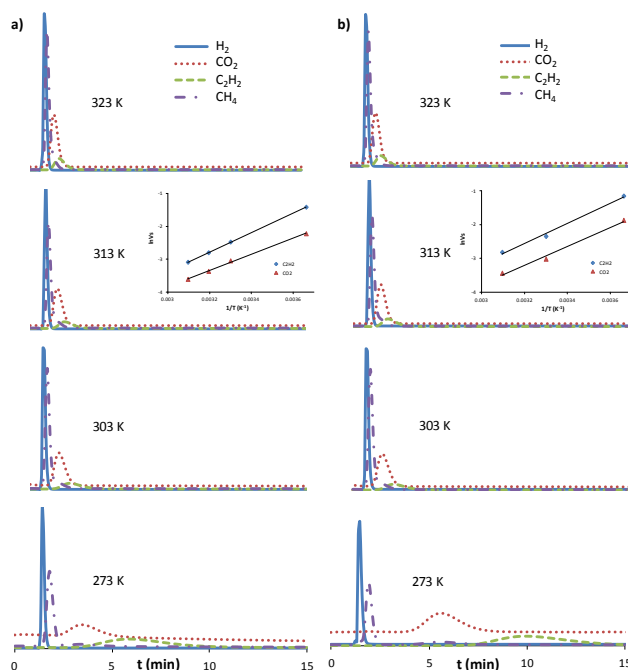


Figura A3.3. Cromatogramas obtenidos para [NiBDP] y [NiBDP_NO₂] a partir de una mezcla equimolecular de C₂H₂, H₂, CH₄ y CO₂. En las gráficas insertadas se representa el volumen de retención frente a la inversa de la temperatura.

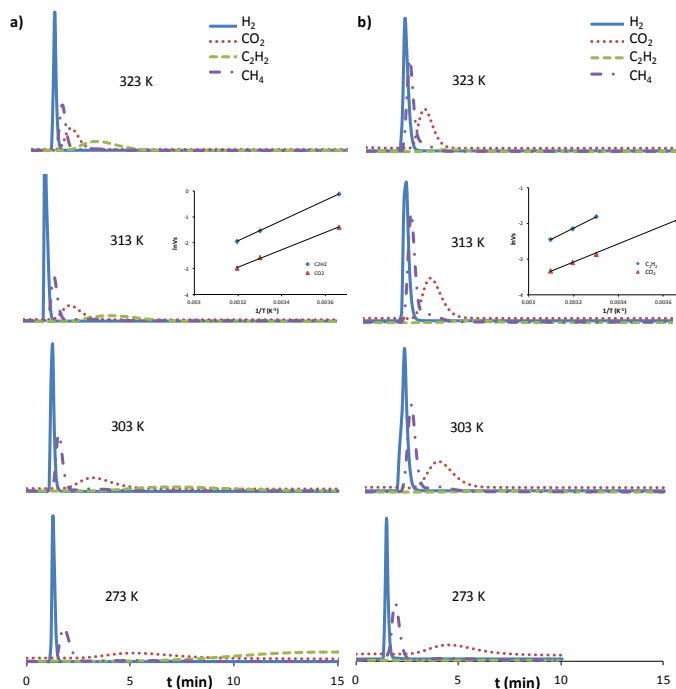


Figura A3.4. Cromatogramas obtenidos para [NiBDP_NH₂] y [NiBDP_OH] a partir de una mezcla equimolecular de C₂H₂, H₂, CH₄ y CO₂. En las gráficas insertadas se representa el volumen de retención frente a la inversa de la temperatura.

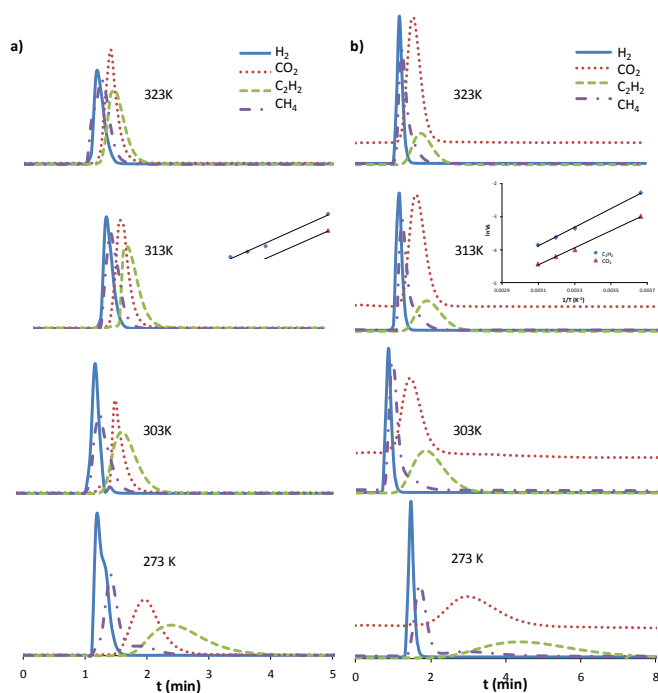


Figura A3.5. Cromatogramas obtenidos para [ZnBDP] y [ZnBDP_NO₂] a partir de una mezcla equimolecular de C₂H₂, H₂, CH₄ y CO₂. En las gráficas insertadas se representa el volumen de retención frente a la inversa de la temperatura.

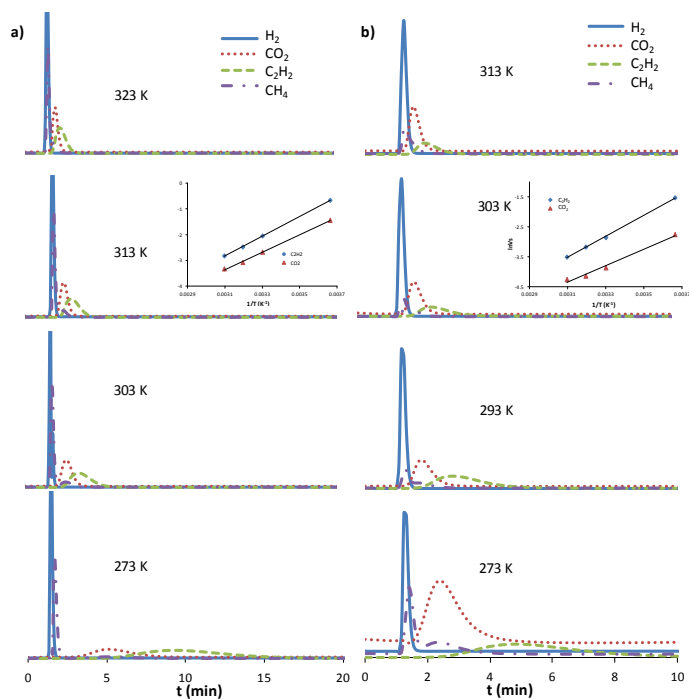


Figura A3.6. Cromatogramas obtenidos para [ZnBDP_NH₂] y [ZnBDP_OH] a partir de una mezcla equimolecular de C₂H₂, H₂, CH₄ y CO₂. En las gráficas insertadas se representa el volumen de retención frente a la inversa de la temperatura.

Curvas de ruptura

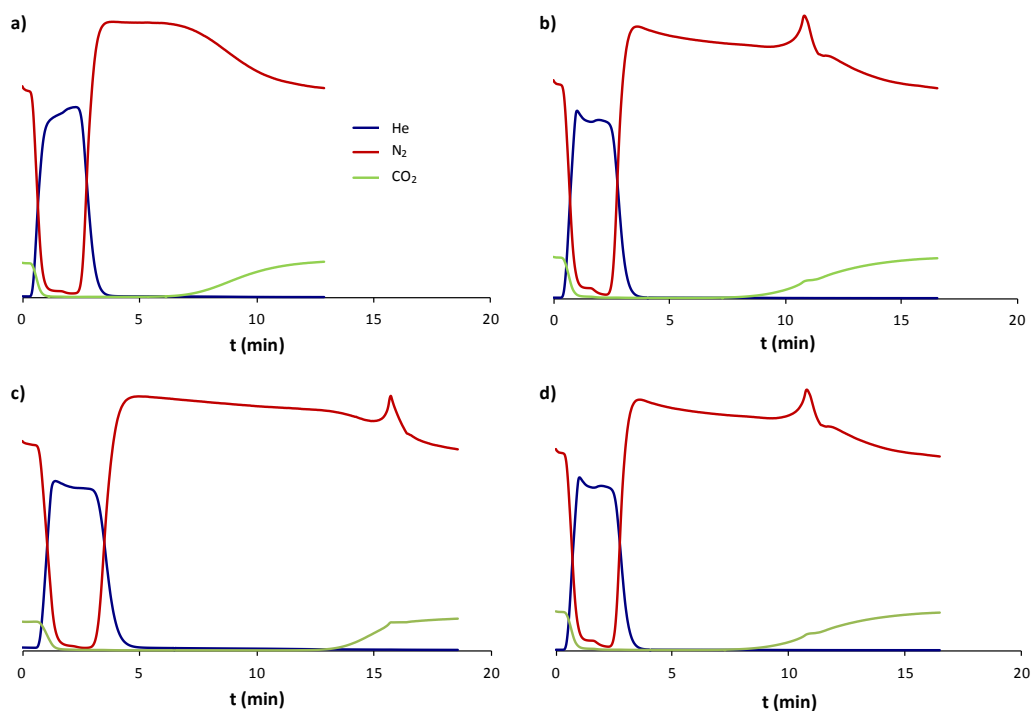


Figure A3.7. Curvas de ruptura para las especies **[NiBDP]** (a), **[NiBDP-NH₂]** (b), **[NiBDP-NO₂]** (c) y **[NiBDP-OH]** (d) frente a una mezcla 0.85:0.15 de N₂/CO₂ medidas a 273 K.

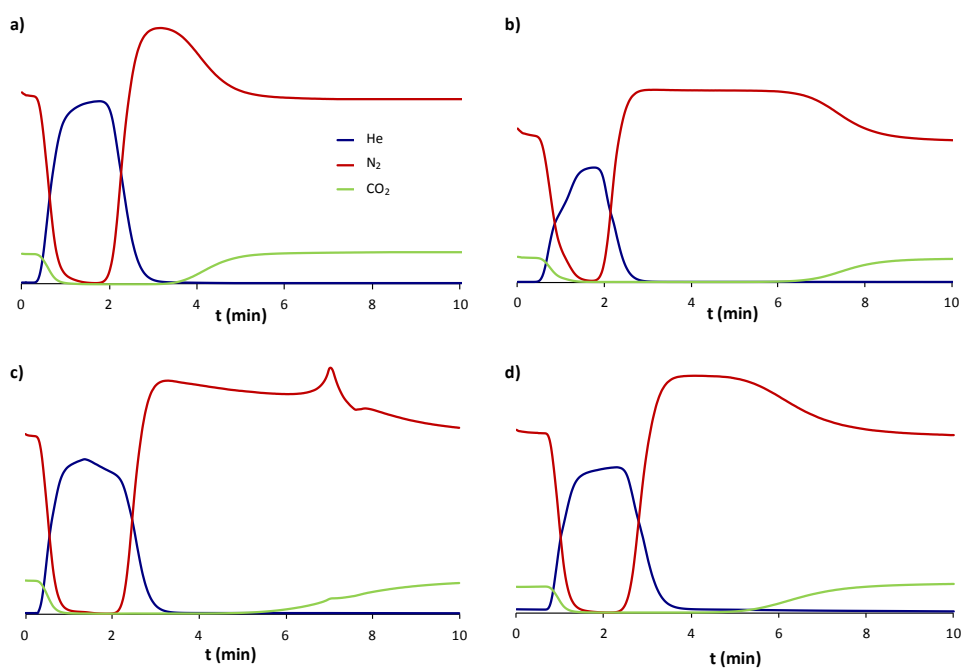


Figure A3.8. Curvas de ruptura para las especies **[ZnBDP]** (a), **[ZnBDP-NH₂]** (b), **[ZnBDP-NO₂]** (c) y **[ZnBDP-OH]** (d) frente a una mezcla 0.85:0.15 de N₂/CO₂ medidas a 273 K.

A6. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS CENTROS METÁLICOS DE UN PCP CON AMINAS BIFUNCIONALES

A6.1 MATERIALES

Todos los reactivos y los disolventes utilizados en la síntesis de los compuestos están disponibles comercialmente y, no necesitan tratamiento previo. Las aminas usadas para la funcionalización, etano-1,2-diamina (en), 3-(aminometil)piridina (3pico) y 4-(aminometil)piridina (4pico), fueron proporcionadas por Sigma-Aldrich.

A6.2. SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE MOFs

[Cu₃(btc)₂(H₂O)₃] \cdot xH₂O [Cu₃(btc)₂]. En primer lugar, se obtuvo el [Cu₃(btc)₂(H₂O)₃] \cdot xH₂O de acuerdo con el procedimiento descrito en bibliografía.⁹ Para ello, se llevó a cabo una síntesis solvotermal. En una síntesis típica se disolvieron 0.875 g (3.6 mmol) de Cu₃(NO₃)₂ \cdot 3H₂O en 12 mL de agua destilada y se mezclaron con 0.42 g (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 120 °C 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. Rendimiento: 70%.

Anal. calc. para **Cu₃(C₉H₃O₆)₂(H₂O)₃ ([Cu₃(btc)₂]** (Pm = 945 g mol⁻¹): C, 22.8; H, 4.6; encontrado: C, 21.86; H, 4.64.

Funcionalización postsintética del [Cu(btc)₂] con aminas. La funcionalización de los centros insaturados de Cu(II) del [Cu₃(btc)₂] se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Férey y colaboradores para el MIL-101.¹⁰ En primer lugar, se activó el [Cu₃(btc)₂(H₂O)₃] \cdot xH₂O calentando a 100°C y haciendo vacío (10⁻¹ Pa), con el fin de obtener la matriz porosa evacuada con las cavidades disponibles para la adsorción de otras moléculas de interés. A continuación, se adicionó la amina correspondiente (etilendiamina, 3-picolilamina y 4-picolilamina) a una suspensión de [Cu₃(btc)₂] en tolueno. Los mejores resultados se obtuvieron para una relación Cu:amina 1:1. La suspensión resultante fue calentada a reflujo en atmósfera de N₂ durante 12 h. El sólido resultante se filtró y se lavó con hexano abundantemente para eliminar el exceso de amina no coordinada a los centros metálicos. Rendimiento: 100%.

Anal. calc. para **Cu₃(C₉H₃O₆)₂(C₂H₈N₂)_{2.4}(H₂O)₈ ([Cu₃(btc)₂]@en)** (Pm = 893 g mol⁻¹): C, 30.6; H, 4.65; N, 7.5; encontrado: C, 30.47; H, 5.24; N, 7.46.

Anal. calc. para $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_7\text{H}_8)_{0.5}$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@3\text{pico}$) ($P_m = 939.3 \text{ g mol}^{-1}$): C, 42.84; H, 3.65; N, 5.96; encontrado: C, 42.73; H, 3.68; N, 5.76.

Anal. calc. para $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_7\text{H}_8)_{0.8}$ ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]@4\text{pico}$) ($P_m = 912.8 \text{ g mol}^{-1}$): C, 42.89; H, 3.58; N, 4.60; encontrado: C, 43.04; H, 3.43; N, 4.36.

A6.3. RESULTADOS ADICIONALES

Gráficas para la determinación del volumen de microporos

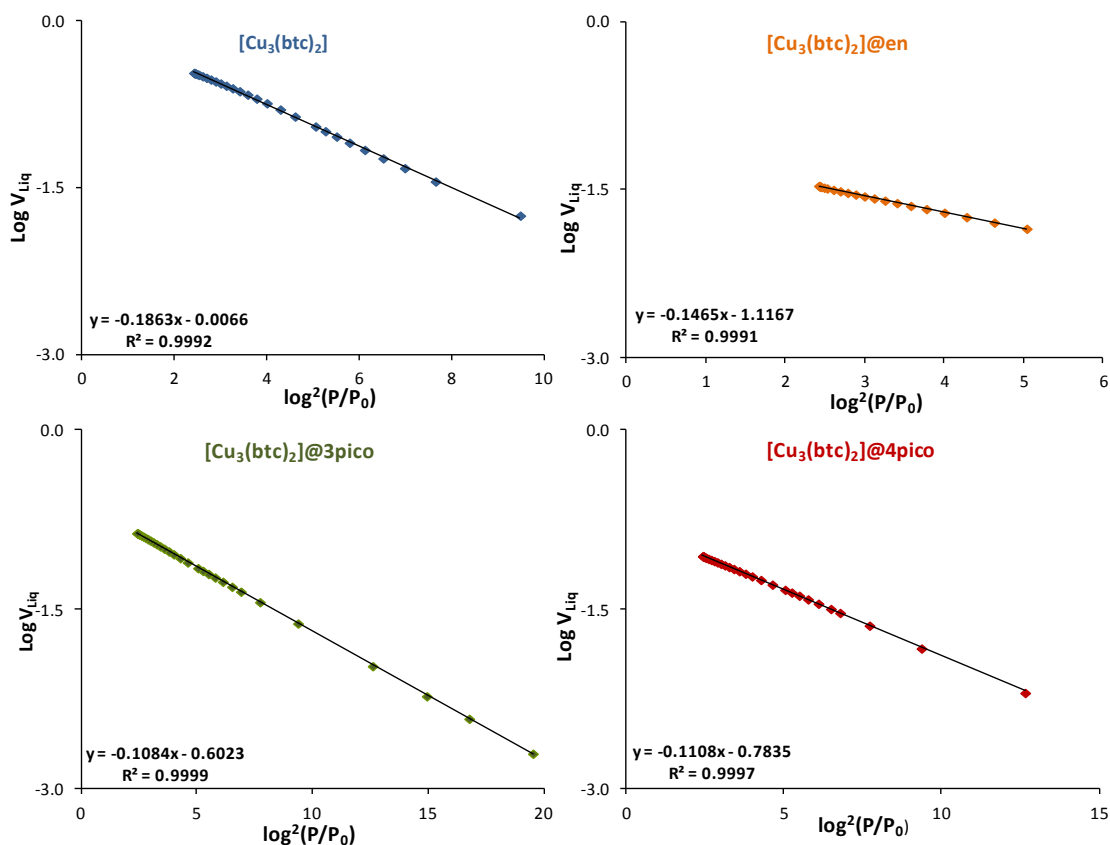


Figura A4.1. Representación gráfica de $\log V = \log V_0 - D \log^2(P/P_0)$ para calcular el volumen de microporos (V_0).

A7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Diaz, E.; Ordonez, S.; Vega, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *305*, 7.
- (2) Masciocchi, N.; Galli, S.; Colombo, V.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Seyyedi, B.; Lamberti, C.; Bordiga, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7902.
- (3) Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 851.
- (4) Foces-Foces, C.; Echevarria, A.; Jagerovic, N.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Langer, U.; Klein, O.; Minguet-Bonvehi, M.; Limbach, H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7898.
- (5) Arnold, Z. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 2783.
- (6) Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, 627.
- (7) Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Greneche, J.-M.; Le Ouay, B.; Moreau, F.; Magnier, E.; Filinchuk, Y.; Marrot, J.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.
- (8) 3.0, V.: Karlsruhe, Germany, 2005.
- (9) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81.
- (10) Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Ferey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144.

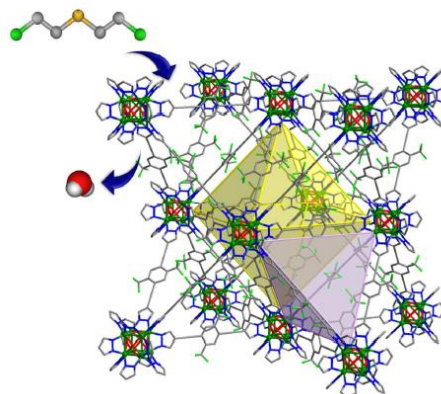
Anexo B

Lista de publicaciones relacionadas con esta Tesis Doctoral



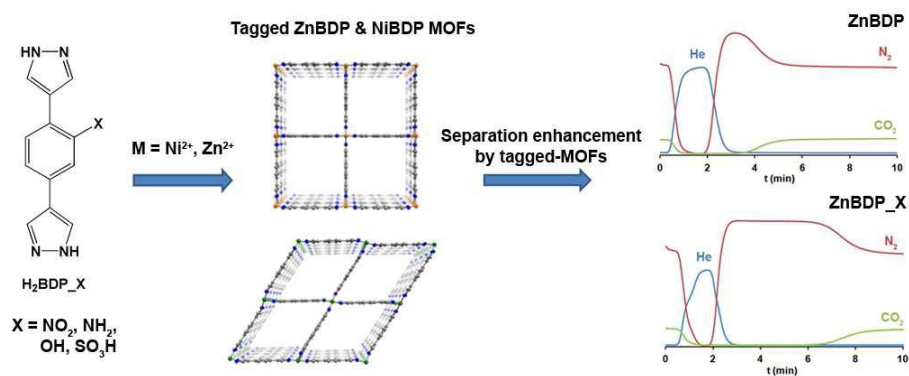
Superhydrophobic isorecticular porous metal-organic frameworks for the capture of harmful volatile organic compounds

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, Submitted.



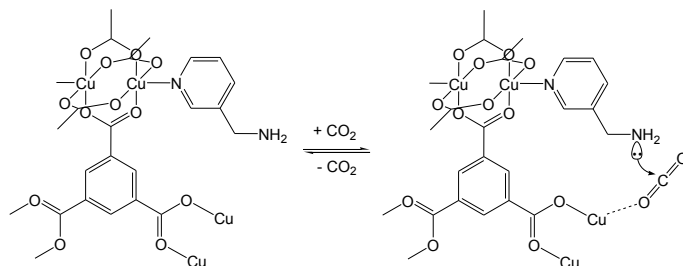
Tuning the Adsorption Properties of Isorecticular Pyrazolate-Based Metal-Organic Frameworks through Ligand Modification

V. Colombo, C. Montoro, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, S. Galli, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 12830–12843.



Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO₂ Capture

C. Montoro, E. García, S. Calero, M. A. Pérez-Fernández, A. L. López, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 10155–10158.



Capture of Nerve Agents and Mustard Gas Analogues by Hydrophobic Robust MOF-5 Type Metal-Organic Frameworks

C. Montoro, F. Linares, E. Quartapelle Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, J. A. R. Navarro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11888–11891.

